



UNIVERSIDADE FEDERAL FLUMINENSE
CENTRO TECNOLÓGICO
ESCOLA DE ENGENHARIA INDUSTRIAL METALÚRGICA DE VOLTA REDONDA
PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA METALÚRGICA

**DISSERTAÇÃO DE
MESTRADO**

**MEMBRANAS CATIÔNICAS
HIDROCARBÔNICAS COMPÓSITO
BASE PVA PARA APLICAÇÃO EM
CÉLULA A COMBUSTÍVEL**

UNIVERSIDADE
FEDERAL
FLUMINENSE

ALUNA: Larissa Aparecida Toledo Costa
ORIENTADOR: Prof. Dr. Sc. Fábio José Bento Brum

**Volta Redonda
2019**

UNIVERSIDADE FEDERAL FLUMINENSE
PÓLO UNIVERSITÁRIO DE VOLTA REDONDA
ESCOLA DE ENGENHARIA INDUSTRIAL METALÚRGICA DE VOLTA REDONDA
PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA METALÚRGICA

Larissa Aparecida Toledo Costa

**MEMBRANAS CATIÔNICAS HIDROCARBÔNICAS COMPÓSITO
BASE PVA PARA APLICAÇÃO EM CÉLULA A COMBUSTÍVEL**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós Graduação em Engenharia Metalúrgica da Universidade Federal Fluminense como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Metalúrgica da Universidade Federal Fluminense. Área de Concentração: Processamento e Caracterização de Materiais.

ORIENTADOR: Prof. Dr. Sc. Fábio José Bento Brum

CO-ORIENTADORA: Dra. Sc. Liz Contino Vianna de Aguiar

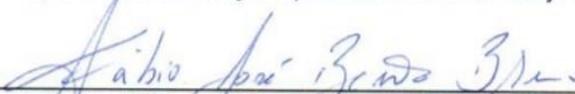
**Volta Redonda
2019**

Larissa Aparecida Toledo Costa

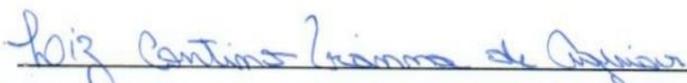
**MEMBRANAS CATIÔNICAS HIDROCARBÔNICAS COMPÓSITO
BASE PVA PARA APLICAÇÃO EM CÉLULA A COMBUSTÍVEL**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós Graduação em Engenharia Metalúrgica da Universidade Federal Fluminense como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Metalúrgica da Universidade Federal Fluminense. Área de Concentração: Processamento e Caracterização de Materiais.

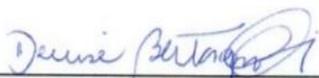
Proposta de Dissertação aprovada em 28 de março de 2019.



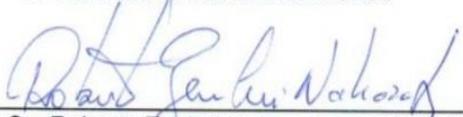
Prof. Dr. Sc. Fábio José Bento Brum – PPGEM/UFF (Orientador)
Universidade Federal Fluminense



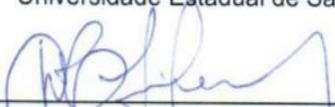
Profa. Dra. Sc. Liz Contino Vianna de Aguiar – PPGEM/UFF (Co-orientadora)
Universidade Federal Fluminense



Prof. Dra. Sc. Denise de Castro Bertagnolli – ICEX/UFF
Universidade Federal Fluminense



Prof. Dr. Sc. Roberto Zenhei Nakazato – FEG-UNESP
Universidade Estadual de São Paulo



Prof. Dr. Sc. Dierci Márcio Cunha da Silveira – EEIMVR/UFF
Universidade Federal Fluminense

“Amarás, pois, ao Senhor teu Deus de todo o teu coração, e de toda a tua alma, e de todo o teu entendimento, e de todas as tuas forças; este é o primeiro mandamento.”

(Marcos 12:30)

DEDICATÓRIA

*Aos meus pais, Ivoneide e José Francisco,
aos meus irmãos Leonardo e Dielle
e ao meu noivo Rodrigo.*

AGRADECIMENTO

Agradeço a Deus pelo dom da ciência e, principalmente, por ser o responsável por todas as conquistas. A Nossa Senhora, por seu trabalho intercessor.

Aos meus pais que sempre incentivaram seus filhos a estudar e batalhar por aquilo que acreditam. À minha família por sonharem esse projeto comigo. Ao meu noivo Rodrigo por toda paciência por caminhar comigo nesse desafio e ter aceitado as minhas ausências, assim como sua família.

Ao orientador e professor Fábio José Bento Brum, por me desafiar e auxiliar nos momentos de aprendizado e compartilhar seu conhecimento ao longo do mestrado.

A coorientadora Liz Contino Vianna de Aguiar que se mostrou disponível a sanar dúvidas, a socorrer em imprevistos e que, assim, facilitou o desenvolvimento do projeto.

Ao professor Gilmar Clemente Silva pela colaboração na modelagem da Impedância eletroquímica e acesso ao Laboratório de Eletroquímica e Energia.

Aos alunos de Pós-Doutorado Leonardo Martins da Silva, de Doutorado Rodrigo José Marassi que me auxiliaram nas análises de MEV e Impedância eletroquímica, respectivamente.

A Universidade Federal do Rio de Janeiro, principalmente ao Instituto de Macromoléculas – IMA, pela ajuda na realização de algumas análises.

Ao grupo Membranas que sem a ajuda e o apoio, essa Dissertação não seria possível, em especial à aluna e doutoranda Fabiana Campos do Nascimento que dispôs da sua experiência e de seu tempo.

Aos alunos regulares ingressos no 1º período de 2017 pelo companheirismo e apoio ao longo do trabalho

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo apoio financeiro.

À Universidade Federal Fluminense, ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e a todos os professores e funcionários administrativos.

E por fim, a banca pela disponibilidade.

RESUMO

Em estudos recentes, os sistemas de células a combustível (CC) vêm atraindo atenção em comparação com outros geradores de energia devido às suas características de alta eficiência e baixa emissão de poluentes. Em CCs de eletrólito polimérico (PEMCC), a membrana tem papel de desempenhar o transporte dos prótons. Dentre os polímeros para a síntese das membranas, o poli (álcool vinílico) (PVA), além de não ser tóxico ao meio ambiente e possuir baixo custo, forma filmes flexíveis e resistentes. Quando funcionalizados pela incorporação de grupos ácidos, bem como a inserção de óxidos inorgânicos apresentam boa capacidade de conduzir prótons. Neste trabalho foram sintetizadas e caracterizadas membranas de PVA reticuladas com 30% de ácido e óxido de estanho modificado com Tiron (de 1 a 6% em peso em relação ao PVA). Formaram-se dois grupos de membranas, um reticulado com ácido sulfoftálico (ASF) e outro com ácido sulfossuccínico (ASS). A fim de qualificar o potencial de uso das membranas em CC, suas propriedades foram avaliadas por Transformada de Fourier (FTIR), grau de inchamento em água, teste de estabilidade oxidativa, difração de raios X, análise termogravimétrica (TGA), espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) e curva de polarização. Os espectros de FTIR das membranas compósito apresentaram bandas características do grupo sulfônico, na faixa de 1050 e 1075 cm^{-1} confirmando a reação de reticulação via esterificação. Os valores de capacidade de troca iônica (IEC) ficaram na faixa de 0,11 a 3,6 mEq.g^{-1} . O aumento dos valores de IEC seguiu o aumento do percentual de óxido modificado. As membranas apresentaram resistência térmica superior ao PVA, e o aumento da quantidade de óxido na membrana resultou em um aumento de estabilidade térmica. As membranas apresentaram boa estabilidade química visto que após a exposição ao reagente de Fenton não foram observadas mudanças significativas de massa. Das análises de EIS, observou-se que os valores de condutividade aumentaram com o aumento da concentração de óxido nas membranas. Pelos diagramas de Nyquist foi possível associar os fenômenos de interação eletrodo/membrana a circuitos equivalentes segundo o modelo Randless. As membranas foram testadas em protótipo de CC com H_2 puro e apresentaram boas propriedades para possível aplicação em PEMCC.

Palavras-chave: PVA, óxido de estanho modificado, células a combustível, membranas.

ABSTRACT

In recent studies, fuel cell (FC) systems have attracted attention in comparison to other power generators because of their high efficiency and low pollutant emission characteristics. In polymeric electrolyte cells (PEMCC), the membrane plays a prominent role in the transport of protons. Among polymers for the synthesis of membranes, polyvinyl alcohol (PVA), besides being non-toxic to the environment and having a low cost, forms flexible and resistant films. When functionalized by the incorporation of acid groups, as well as the insertion of inorganic oxides, present good ability to drive protons. In this work, 30% TiO₂-modified and acid-modified PVA membranes were synthesized and characterized (1 to 6% by weight relative to PVA). From the groups of membranes, one crosslinked with sulfophthalic acid (ASF) and another with sulfosuccinic acid (ASS). In order to qualify the potential use of FC membranes, their properties were evaluated by FTIR, water swelling degree, oxidation test, X-ray diffraction, thermogravimetric analysis (TGA), electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and curve of polarization. The FTIR spectra of the synthesized membranes presented bands characteristic of the sulfonic group, in the 1050 and 1075 cm⁻¹ bands confirming the crosslinking reaction via esterification. The IEC values were in the range of 0.11 to 3.6 mEq.g⁻¹. The increase in IEC values followed the increase in the percentage of modified oxide. The membranes exhibited superior thermal resistance to PVA, and increasing the amount of oxide in the membrane resulted in an increase in thermal stability. The membranes showed good chemical stability since after exposure to the Fenton reagent no significant changes in mass were observed. From the EIS analyzes, it was observed that the conductivity values increased with increasing oxide concentration in the membranes. From the Nyquist diagrams it was possible to associate the phenomena of electrode / membrane interaction with equivalent circuits according to the Randles model. The membranes were tested in fuel cell prototype with pure hydrogen and presented good properties for possible application in PEMCC.

Key words: PVA, modified tin oxide, fuel cells, membranes.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	16
2	OBJETIVOS	18
2.1	Objetivo Geral.....	18
2.2	Objetivos Específicos	18
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
3.1	Células a Combustível.....	19
3.1.1	Célula a combustível de membrana polimérica trocadora de prótons (PEMCC).....	20
3.1.2	Funcionamento	21
3.1.3	Componentes.....	23
3.1.4	Desempenho e eficiência das células a combustível.....	23
3.2	Membranas Poliméricas	26
3.2.1	Membranas de Eletrólito Polimérico	26
3.2.2	Membranas de Nafion.....	28
3.2.3	Membranas de PVA.....	29
3.2.3.1	Agentes Reticulantes.....	31
3.2.4	Membranas Compósitas Orgânicas-Inorgânicas	31
3.2.4.1	Óxido de estanho modificado com sais de fenóis.....	32
3.3	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS).....	34
3.3.1	Modelo de circuito equivalente.....	36
3.3.1.1	Componentes de um circuito equivalente.....	37
3.3.1.2	Circuitos equivalentes.....	37
3.3.1.3	Modelamento dos circuitos equivalentes.....	39
3.3.1.4	Modelos de circuitos simulados para PEMCC.....	41
4	METODOLOGIA	45
4.1	Materiais	45
4.2	Preparação/Síntese das membranas	45
4.3	Caracterizações.....	48
4.3.1	Espectroscopia vibracional na região do infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	48
4.3.2	Análise Térmica (TGA)	49
4.3.3	Determinação do grau de inchamento em água	49
4.3.4	Capacidade de Troca Iônica (IEC).....	49
4.3.5	Teste de Estabilidade Oxidativa – Reagente Fenton.....	50
4.3.6	Difração de Raios-X (DRX).....	50
4.3.7	Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV).....	50
4.3.8	Condutividade iônica das membranas	50
4.3.9	Testes de desempenho das Células a Combustível.....	51
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	54
5.1	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	54
5.2	Análise Térmica (TGA)	59

5.3	Grau de Inchamento	64
5.4	Capacidade de Troca Iônica (IEC)	67
5.5	Teste em ambiente oxidativo – Reagente de Fenton	70
5.6	Difração de Raios-X.....	72
5.7	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	74
5.8	Condutividade por Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS).....	79
5.9	Testes em Protótipo de Célula a Combustível - Polarização.....	88
6	CONCLUSÃO	92
7	TRABALHOS APRESENTADOS	94
8	SUGESTÃO DE TRABALHOS FUTUROS	95
9	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	96

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Diagrama simplificado de operação de uma PEMCC.	22
Figura 2. Esquema de componentes de uma PEMCC.....	23
Figura 3. Curva de polarização de uma célula a combustível	25
Figura 4. Estrutura química da Nafion®	29
Figura 5. Estrutura do PVA.....	30
Figura 6. Etapas de obtenção do PVA a partir do Acetato de vinila.....	30
Figura 7. Esquema de modificação do óxido de estanho com Tiron.....	34
Figura 8. Espectro de impedância típico de uma célula solar orgânica sob circuito aberto: (a) Diagrama de Nyquist, (b) Diagrama de Bode.	36
Figura 9. Circuitos elétricos básicos para diferentes processos eletroquímicos.....	38
Figura 10. Diagrama de Nyquist da impedância do circuito de Randles.	39
Figura 11. Interface do software ZViewer utilizado para construir e simular circuitos elétricos equivalentes.....	40
Figura 12. Diagrama de Nyquist para os sistemas PVA/Li ₂ SO ₄ e PVA/ Li ₂ SO ₄ / (10, 12, e 15) % PEG400 plastificante obtidos a temperatura ambiente..	41
Figura 13. Circuitos equivalentes utilizados para simular o comportamento eletroquímico das membranas de polindeno com grau de sulfonação de (a) 20% e 50%, e (b) 100%.....	42
Figura 14. Diagrama de Nyquist gerado pelo complexo sintetizado por Huguenin et al. em diferentes temperaturas; (○) 50°C, (□) 55°C e (△). E o circuito utilizado par a simulação do eletrólito polimérico	43
Figura 15. Curvas experimentais (□) e simuladas (—) para uma membrana de PEEK hidratada e medida a 42°C, com o respectivo circuito modelado no trabalho.	44
Figura 16. Circuito equivalente do conjunto eletrodo-eletrólito da PEM hidrolisada e sulfonada sintetizada por Garrido et. al	46
Figura 17. Fórmula estrutural dos agentes de reticulação (a) Óxido de estanho modificado, (b) Ácido 4-sulfo-ftálico (ASF) e (c) Ácido sulfosuccínico (ASS).....	47
Figura 18. Síntese de reticulação via esterificação do PVA.	47
Figura 19. Estrutura utilizada para medida de impedância eletroquímica.	51
Figura 20. Protótipo de célula a combustível de referência e suas dimensões.	52

Figura 21. Fluxograma da metodologia aplicada.....	53
Figura 22. Espectro de FTIR da membrana de PVA não modificada.....	54
Figura 23. Espectros de FTIR dos óxidos de estanho puro e modificado e do Tiron.	55
Figura 24. Espectro de FTIR das membranas poliméricas modificadas pela adição do grupo ASF e óxido de estanho modificado.....	56
Figura 25. Espectro de FTIR das membranas poliméricas modificadas pela adição do grupo ASS e óxido de estanho modificado.....	57
Figura 26. Espectro de FTIR da membranas de PVA dos dois grupo de ácido contendo 3% de óxido.....	59
Figura 27. Termograma das curvas de perda de massa (a) e derivada de membranas (b) do grupo ASF reticuladas a 100 °C.....	59
Figura 28. Termograma das curvas de perda de massa (a) e derivada de membranas (b) do grupo ASS reticuladas a 100 °C.....	61
Figura 29. Grau de Inchamento das membranas do grupo ASF.....	63
Figura 30. Grau de Inchamento das membranas de PVA e do grupo ASS.....	67
Figura 31. Valores de capacidade de troca iônica (IEC) das membranas sintetizadas.	68
Figura 32. Valores do ensaio de estabilidade oxidativa (Fenton) das membranas sintetizadas pelo grupo ASF.....	71
Figura 33. Valores do ensaio de estabilidade oxidativa (Fenton) das membranas sintetizadas pelo grupo ASS.	72
Figura 34. Difrátogramas de raios-X da membrana de PVA puro e das membranas compósitas do grupo ASF.	72
Figura 35. Difrátogramas de raios-X da membrana de PVA puro e das membranas compósitas do grupo ASS.....	73
Figura 36. Micrografias de MEV da superfície e da fratura das membranas de (a) PVA puro e reticuladas com (b) ASF 30% e (c) ASS 30% a 100°C.....	75
Figura 37. Micrografias de MEV da superfície e da fratura das membranas compósitas de (a) ASF 1%, (b) ASS 1%, (c) ASF 6% e (d) ASS 6% a 100°C.	78
Figura 38. Nyquist e os circuitos equivalentes das membranas de PVA puro, PASF30 e PASS30.	80

Figura 39. Nyquist e os circuitos equivalentes das membranas compósitas do grupo ASF.	83
Figura 40. Diagrama de Nyquist dos polímeros eletrólitos do grupo ASS e o respectivo circuito elétrico equivalente.	85
Figura 41. Diagrama de Nyquist das melhores membranas em comparação com as membranas de PVA puro e sem óxido.	86
Figura 42. (A) Curvas de potencial de densidade de potência x densidade de corrente e (B) Potencial x Densidade de Corrente das membranas compósitas.	88
Figura 43. Diagrama de Nyquist e a simulação de circuito equivalente dos MEAs com as membranas compósitas.	90

LISTA DE TABELA

Tabela 1 - Classificação e características das diferentes células a combustível	21
Tabela 2 – Grupo ácido característico, porcentagem de óxido e sigla das membranas compósitos a base de PVA, reticuladas com 30% de ácido a temperatura de 100°C.....	46
Tabela 3 - Imagens das membranas sintetizadas.....	52
Tabela 4 - Resíduo a 800°C das membranas sintetizadas.....	61
Tabela 5 - Valores dos elementos do circuito elétrico equivalente dos polímeros eletrolitos apresentados pelas membranas de PVA puro, PAFS30 e PASS30 e seus respectivos valores de condutividade.....	76
Tabela 6 - Valores dos elementos do circuito elétrico equivalente dos polímeros eletrolitos apresentados pelas membranas compósitas de ASF e seus respectivos valores de condutividade.....	78
Tabela 7 - Valores dos elementos do circuito elétrico equivalente dos polímeros eletrolitos apresentados pelas membranas compósitas de ASF e seus respectivos valores de condutividade.....	79
Tabela 8 - Valores de resistência e condutividade para as melhores membranas de PVA sintetizadas e a membrana base Nafion 117	81
Tabela 9 - Potencial de circuito aberto (OCP), densidade de corrente máxima e densidade de potência das membranas compósitas.....	87
Tabela 10 - Valores dos elementos do circuito elétrico equivalente para as melhores membranas de PVA sintetizadas após a polarização.....	88

LISTA DE ABREVIATURAS, SÍMBOLOS E SIGLAS

- ACC – Célula a Combustível Alcalina
- ASF – Ácido 4-Sulfoftálico
- ASS - Ácido Sulfosuccínico
- CC- Células a Combustível
- CPE – Capacitor de Fase Constante
- DMCC – Célula Combustível a Metanol
- EIS – Espectroscopia de Impedância Eletroquímica
- FTIR – Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier
- H₂/O₂ – Hidrogênio/Oxigênio
- IEC – Capacidade de Troca Iônica
- KJ/mol – Kilo joules por mol
- MCCC – Célula Combustível a Carbonato Fundido
- MEA – *Membrane Electrode Assembly*
- MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura
- OCP – Potencial de Circuito Aberto
- PACC – Célula a Combustível Ácido Fosfórico
- PEM – Eletrólito de Membrana Polimérica
- PEMCC – *Proton-Exchange Membrane Fuel Cell*
- SPSF – Polisulfona Sulfonada
- PTFE – Politetrafluoretileno
- SPEEK* - Poli(eter-eter-cetona) sulfonada
- PVA – Poli (álcool vinílico)
- PVAc – Poli acetato de vinila
- RSQ – Resíduo Soma dos Quadrados
- SnO₂ – Dióxido de Estanho IV
- SOCC – Célula a Combustível Cerâmica
- TGA – Análise Termogravimétrica
- Z' – Impedância real
- Z'' – Impedância imaginária

1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, o mundo vem passando por uma crise energética devido ao esgotamento rápido de fontes de combustíveis fósseis, relacionado ao aumento do consumo de petróleo e seus derivados, e como consequência, está sofrendo também, com o aumento dos problemas ambientais ocasionados por este consumo. As fontes de energia do futuro devem ser ambientalmente aceitáveis e devem ser energeticamente mais eficientes do que as que podem ser obtidas atualmente [1, 2, 3]. Tais fatores têm incentivado o desenvolvimento de novos materiais e novos dispositivos para a geração de energia limpa para uma variedade de aplicações móveis e estacionárias [4-6].

Neste contexto, dentre as alternativas sustentáveis, estão as células a combustível (CCs), fontes de energia eletroquímica que visam substituir as baterias convencionais como motores de combustão interna, que geram produtos poluentes e resíduos prejudiciais. As CCs empregam combustíveis mais limpos, como o hidrogênio, produzindo vapor de água, possui operação a baixa temperatura e fácil adaptabilidade para uma variedade de aplicações. O tipo mais promissor das CCs é a Célula Combustível com Membrana Trocadora de Prótons (PEMCC), devido ao uso direto do hidrogênio e sua partida rápida para geração de energia, sendo atrativa à indústria automobilística [4,7, 8-14].

Uma vez que o essencial desse dispositivo é o transporte de prótons, o componente principal é a membrana trocadora de prótons (MEA), tendo os filmes poliméricos como principais materiais. O eletrólito onipresente comercialmente é a Nafion[®], membrana perfluorada sulfônica produzida pela DuPont, que apresenta alta condutividade, estabilidade química, mecânica e térmica, entretanto, possui limitações em sua síntese que a torna onerosa e complexa, temperatura de aplicação limitada a 80°C, onde a condutividade de prótons cai drasticamente nesse estado. Assim, outros polímeros vêm ganhando espaço nas pesquisas, como materiais sintéticos não fluorados, compósitos, sulfonados e aromáticos [4,5,7].

O poli álcool vinílico (PVA) com elevado grau de hidrólise favorece a preparação de filmes com características mecânicas adequadas à obtenção do dispositivo eletrodo/membrana. Forma facilmente filmes flexíveis e resistentes e seu uso inclui uma variedade de aplicações [18, 21, 22]. A adição de compostos que contêm

grupos iônicos ou que conferem carga à cadeia polimérica principal do PVA auxilia na melhoria da condução protônica através das membranas obtidas a partir desse material. O PVA por ter um ótimo equilíbrio entre o caráter hidrofílico e o caráter hidrofóbico, aceita com facilidade alterações em sua estrutura. Por esse fato, há diversas técnicas de funcionalização que agregam qualidades requeridas para o melhor desempenho do eletrólito polimérico [15,17,21,22].

O desenvolvimento dessas membranas do tipo PEMCC tem estimulado a funcionalização e reticulação de polímeros com a incorporação de grupos ácidos, ligações cruzadas entre as hidroxilas livres da matriz polimérica e os grupos funcionais do reticulante. Na maioria dos casos são acrescentados grupos sulfônicos [15,16,17]. Além disso, o emprego de partículas inorgânicas como os óxidos acrescentados as matrizes poliméricas, formam compósitos com propriedades adequadas para tal aplicação [18, 19, 20]. Os ácidos 4-sulfo-ftálico e sulfosuccínico são compostos que apresentam grupos ácidos em sua estrutura, incluindo o grupo sulfônico [SO₃H], assim também como o óxido de estanho modificado, usualmente denominado por Tiron. Eles apresentam forte propriedade doadora de prótons pela inserção de sítios iônicos ao filme [23, 24,25,26].

Este trabalho visa colaborar no desenvolvimento de membranas de eletrólito polimérico, sendo estas, economicamente viáveis, biodegradáveis, e com alta eficiência. Para isto, foram sintetizadas membranas poliméricas compósitas a base de PVA, como polímero precursor para a obtenção de polímero eletrólito, com dois grupos de agentes de reticulação, os ácidos 4-sulfo-ftálico e sulfosuccínico, acrescentadas de óxido de estanho modificado com Tiron, todos com grupos sulfônicos. Polímero este que possui versatilidade devido a sua cadeia simples, baixo custo e não tóxico, em sinergia com o objetivo da célula a combustível. O diferencial desse estudo advém da comparação dos ácidos reticulantes para melhoria das características necessárias ao eletrólito de uma PEMCC, como alta estabilidade térmica e mecânica, resistência química e microestrutural. Além da influência das partículas de óxido na matriz polimérica, com intuito de aumentar a condutividade, como uma alternativa à membrana Nafion®.

2 OBJETIVOS

2.1 *Objetivo Geral*

Este trabalho tem como objetivo geral a síntese e caracterização de dois grupos de membranas catiônicas hidrocarbônicas, com base de Poli (álcool vinílico) (PVA) e partículas inorgânicas de óxido de estanho modificado com sais de fenóis, cada qual reticuladas com os ácidos 4-sulfo-ftálico e sulfosuccínico (agentes de reticulação) para aplicação em célula a combustível do tipo PEMCC.

2.2 *Objetivos Específicos*

- Sintetizar e reticular as membranas poliméricas com os ácidos 4-sulfo-ftálico e sulfosuccínico, variando as concentrações de fase inorgânica (SnO_2) modificado com 4,5-dihidroxi-1,3-benzenodissulfônico (Tiron) .
- Avaliar o comportamento térmico por TGA, a inserção dos grupos condutores e dos grupos funcionais por FTIR, o grau de inchamento, a capacidade de troca iônica e a estabilidade oxidativa das membranas compósitos.
- Avaliar a morfologia das membranas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e verificar o grau de cristalinidade das membranas por Difração de Raios – X.
- Analisar o comportamento protônico e elétrico da membrana reticulada pela técnica de impedância eletroquímica (EIS).
- Avaliar as propriedades das membranas sintetizadas quanto a sua utilização como eletrólito polimérico catiônico em protótipo de célula a combustível.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 *Células a Combustível*

A CC é um dispositivo eletroquímico que converte energia química de uma reação diretamente em energia elétrica, de corrente contínua e baixa tensão. O combustível (hidrogênio, gás natural, metanol, etanol, hidrocarbonetos) é oxidado eletroquimicamente no ânodo e apenas água e/ou dióxido de carbono são rejeitados na atmosfera. Quando é utilizado hidrogênio puro, não há produção de poluentes, por isso é considerada uma promissora fonte de energia limpa. O oxidante (normalmente, oxigênio do ar) é reduzido no cátodo. O funcionamento das CCs não segue o princípio de Carnot, de modo que a eficiência da conversão de energia esperada pode atingir de 40 a 50% em energia elétrica e de 80 a 90% em total de energia (eletricidade + produção de calor), já que os motores de combustão interna do ciclo Diesel e Otto possuem eficiência teórica máxima de 40% e eficiência real entre 15 e 25% [2,4, 8,9,27].

Dentre as possíveis aplicações da CC, destaca-se a geração de energia elétrica estacionária para uso comercial, residencial e industrial. Nos meios de transporte, a CC pode ser empregada em caminhões, ônibus, automóveis e aviões, para a geração de energia em substituição ao motor de combustão interna. As CCs possibilitam também a geração de energia e alimentação de cargas isoladas em regiões onde os custos das instalações de redes de transmissão, distribuição e subestações são inviabilizados pela distância da unidade do consumidor [13,14, 27].

A geração estacionária de energia elétrica pelas células a combustível é perfeitamente adequada às premissas do setor elétrico de geração e distribuição de energia associada ao conceito de eficiência energética, redução de perdas na transmissão de energia, crescente utilização de combustíveis renováveis e consequente redução de impactos ambientais [12, 13, 27].

Os sistemas de células a combustível diferem pelo tipo de eletrólito utilizado o íon trocado através do eletrólito os combustíveis empregados, temperatura e pressão de operação. Assim, as células possuem materiais constituintes distintos e, portanto, técnicas de construção variadas, implicando em tecnologias diferentes de fabricação [10, 11, 28]. Comumente, as células são classificadas e nomeadas em

função do tipo de eletrólito e temperatura: Células a Combustível de Membrana Polimérica (PEMCC); Célula a Combustível Alcalina (ACC); Célula a Combustível de Carbonato Fundido (MCCC); Célula de Injeção Direta de Metanol (DMCC); Célula a Combustível de Ácido Fosfórico (PACC) e Célula a Combustível de Óxido Sólido (SOCC) [29]. Os diferentes tipos de CCs mais conhecidos são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 - Classificação e características das diferentes células a combustível [29].

Tipos de CaC	Temp. Operação (°C)	Utilização	Ion transportado no eletrólito	Eficiência (%)
AFC	65-220	Pequenas plantas 5-150kW	OH ⁻	40 – 60
PEMFC	60-100	Pequenas plantas 5-250 kW	H ⁺	45 – 60
DMFC	60-120	Plantas pequenas 5 kW	H ⁺	40 – 50
PAFC	160-220	Plantas pequenas e médias 50 kW-11MW	H ⁺	55
MCFC	500-800	Plantas pequenas e médias 100 kW - 2MW	CO ₃ ²⁻	60 – 65
SOFC	500-1000	Plantas pequenas 100 w – 50MW	O ²⁻	55 - 65

Dentre estas, um grande interesse tem sido atribuído às células a combustível com membrana polimérica (PEMCC) por apresentarem elevada potência, operarem a baixas temperaturas e baixa emissão de poluentes [1,2, 3, 4].

3.1.1 Célula a combustível de membrana polimérica trocadora de prótons (PEMCC)

Através de pesquisas no setor de energia, alguns combustíveis são testados e, atualmente, o hidrogênio é o mais relevante, ao apresentar resultados superiores aos demais. A eficiência em sua operação, corrente elétrica satisfatória, resíduo não poluente na sua combustão torna-o o melhor fluido [10, 13, 30].

Estudos comprovam que o uso do hidrogênio reduziu a emissão de gases estufas em, aproximadamente, 40 a 100% comparado aos combustíveis fósseis convencionais, dependendo da forma de obtenção do hidrogênio [13, 25, 30].

E dentre as células que utilizam o hidrogênio como combustível, o tipo mais promissor é a PEMCC devido a sua elevada densidade de energia e a possibilidade de trabalhar em baixas temperaturas, ou até em temperatura ambiente [7]. A PEMCC é adotada, principalmente, em automóveis, por sua partida rápida [29, 31, 32].

As vantagens dessa célula compreendem a operação na faixa de 65 °C a 100 °C, o que facilita aplicações portáteis e móveis, a alta densidade de potência e eficiência elevada e fácil operação. Porém, para operar em temperaturas elevadas deve-se aumentar a estabilidade térmica dos materiais empregados e há a necessidade de manter a umidificação da membrana equilibrada para permitir a condução protônica [27]. Neste tipo de CC, o eletrólito é uma membrana de polímero condutor protônico sólido que, quando hidratado passa a conduzir prótons sob o efeito de uma diferença de potencial. O único líquido utilizado é a água, logo, a ocorrência de corrosão é mínima [28, 30].

Para aperfeiçoar o desempenho das células do tipo PEMCC, alguns autores realizaram estudos de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica para avaliar os efeitos de resistência de vários componentes como: da membrana de PVA, do anodo e do cátodo [29, 33].

Freire e Gonzalez (2001) estudaram os efeitos das membranas Nafion® de diferentes espessuras e as condições de umidificação na resposta de impedância de H_2/O_2 em PEMCC. Os resultados mostraram que as membranas mais finas apresentaram melhores características de controle de água, sendo muito menos sensível a temperatura e a densidade de corrente de troca [34].

Paganin *et al.* (1998) estudaram os aspectos de polarização envolvidos na célula a combustível do tipo PEM. Os autores relatam uma queda de potencial da célula e correlacionam essa perda de desempenho com os resultados obtidos pela técnica de EIS frente à cinética das reações da interface, a difusão do oxigênio e a espessura das membranas [35].

3.1.2 Funcionamento

A reação de combustão produz, além da eletricidade, água e calor que precisam ser removidos com o intuito de manter a operação constantemente isotérmica [36].

O funcionamento de uma PEMCC ocorre pelos seguintes mecanismos: no ânodo (eletrodo negativo) o combustível fornecido é oxidado, liberando elétrons que circulam através do circuito externo constituindo um fluxo de corrente elétrica, enquanto no cátodo (eletrodo positivo) o oxidante é reduzido. Na Figura 1 pode-se observar os processos operacionais básicos que ocorrem dentro de uma PEMCC.

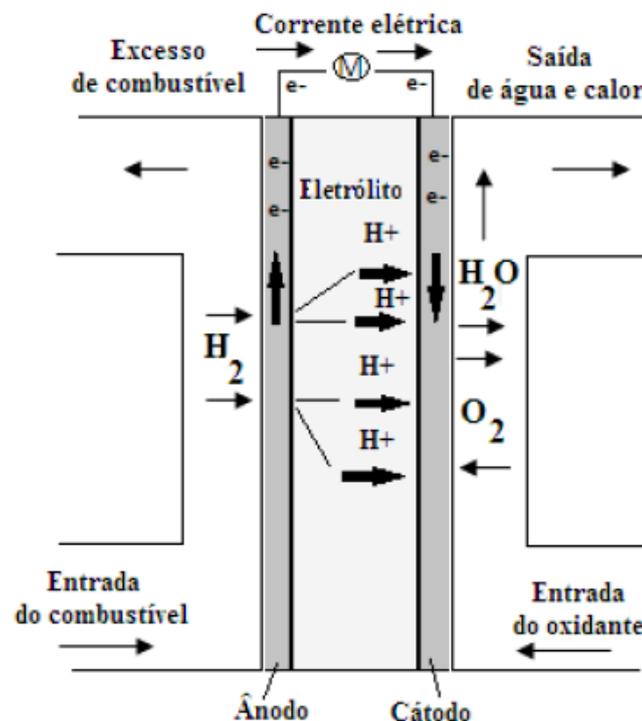
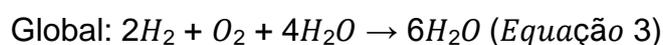
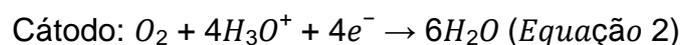
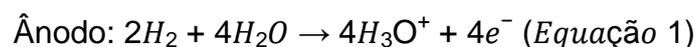


Figura 1. Diagrama simplificado de operação de uma PEMCC [4].

Operando uma PEMCC com hidrogênio (combustível) e oxigênio (oxidante) as reações químicas parciais e a global são dadas a seguir:



No ânodo (eletrodo negativo), ocorre a oxidação do H_2 /combustível em elétrons e prótons, gerando a corrente elétrica pelo fluxo externo dos elétrons até o cátodo (eletrodo positivo).

Nota-se a importância da hidratação da membrana já que a água participa em todos os mecanismos de reação no cátodo e ânodo e no transporte dos prótons ao longo da membrana [4,18, 37].

3.1.3 Componentes

A PEMCC possui configuração simples, é composta pelo conjunto MEA, ou seja, membrana/eletrolito, duas placas bipolares e duas juntas de Teflon para assegurar a vedação como mostrado na Figura 2. Para este tipo de célula a combustível, a atividade catalítica dá-se pelo metal platina (Pt) que reveste as placas bipolares, a qual auxilia também na corrente elétrica [18].

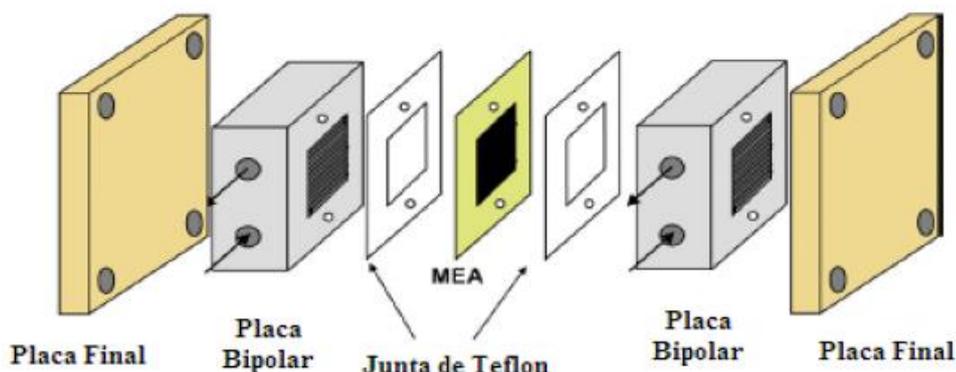


Figura 2. Esquema de componentes de uma PEMCC [4].

A parte mais importante da CC é o conjunto MEA, que é composto por duas partes, os eletrocatalisadores, separadas por um eletrólito polimérico sólido com espessura de 10 a 200 μm (comparada a membrana Nafion) [4,18].

3.1.4 Desempenho e eficiência das células a combustível

O desempenho eletroquímico das células a combustível é avaliado através de curvas de polarização (potencial vs. densidade de corrente), obtidas nas condições de operação, que mostram a variação do potencial da célula, em função de perdas no desempenho devido a fatores inerentes ao sistema como um todo [4,

38, 39]. É uma medida direta da eficiência do MEA que são avaliados pela posição da curva de polarização da célula. A alta densidade de corrente em altos potenciais indica elevada energia de saída em células com alta eficiência [39,40]. A Figura 3 mostra a curva de polarização teórica típica de uma célula a combustível unitária alimentada com hidrogênio e ar. O potencial teórico igual a 1,23V é a diferença entre o potencial do cátodo (+1,23 V do O_2) e o potencial do ânodo (0,0V do H_2). O potencial de circuito aberto (OCP) é o potencial máximo observado na PEMCC unitária quando não há corrente percorrendo o sistema. Este potencial é sempre menor que o teórico, o que é atribuído principalmente à permeação de combustível do ânodo para o cátodo, o que gera perdas por correntes internas ou perdas irreversíveis [41]. O potencial de trabalho apresenta uma ligeira queda em relação ao OCP e após, decresce gradativamente com o aumento da densidade de corrente. A perda de potencial com o aumento da densidade de corrente permite identificar três regiões na curva, conforme o tipo de perda de potencial devido às reações de oxirredução ou ativação (a), resistência ôhmica inerente ao sistema (b) e transporte de massa de reagentes e produtos (c), descritos na Figura 3.

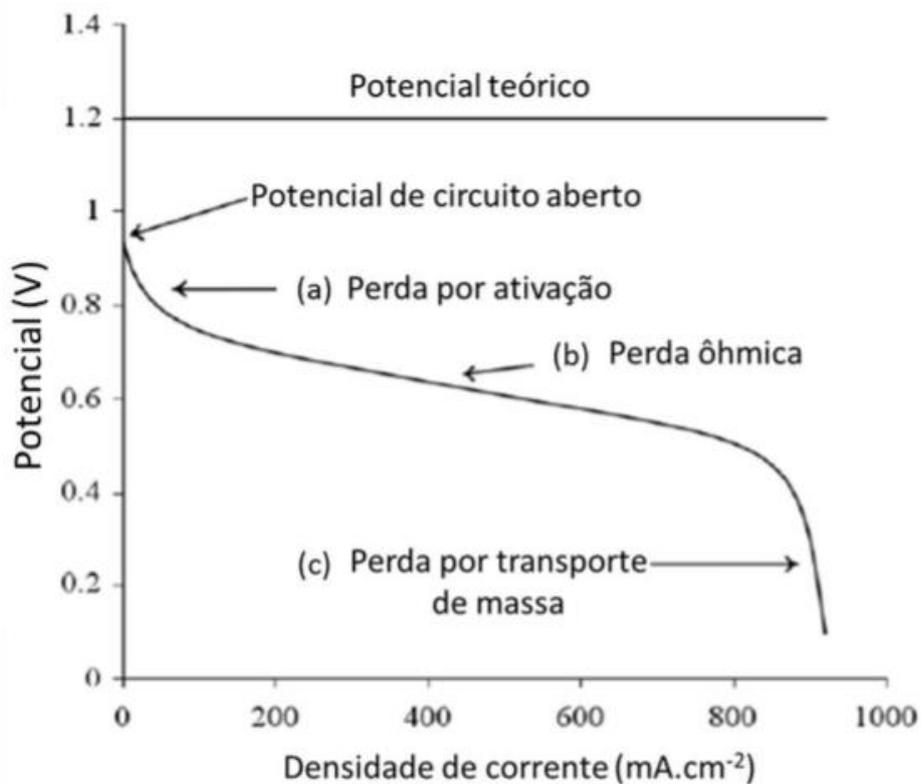


Figura 3. Curva de polarização de uma célula a combustível. [Alterado de 38]

Essas perdas mais detalhadamente, consistem em [4, 42]:

a) Perda por ativação: é a mais significativa e ocorre na região de baixa densidade de corrente devido, principalmente, à cinética lenta da reação de redução do oxigênio, por isso é considerada a etapa limitante de velocidade dentre as reações de eletrodo.

b) Perda ôhmica: é significativa em densidades de corrente intermediárias e ocorre devido à resistência interna ou ôhmica, que inclui a resistência elétrica na interface entre os componentes, a resistência iônica do eletrólito, de maior valor, e a resistência ao fluxo de elétrons. Nesta região a queda de potencial decresce linearmente com o aumento da corrente, enquanto a polarização por ativação atinge um valor constante.

c) Perda por transporte de massa: região de elevada densidade de corrente (concentração de polarização), onde ocorre o esgotamento dos gases reagentes na interface eletrodo/eletrólito. A queda brusca de potencial é devido ao gradiente de concentração dos gases na superfície dos eletrodos, bem como ao fato da velocidade de transferência de reagentes e produtos ser mais lenta que a cinética das reações de redução e oxidação, e ao impedimento do livre fluxo dos gases causado pela água.

Ebenezer [43] *et al.* (2017) estudaram o desempenho da célula de combustível PEMCC utilizando um MEA do polímero Poli (álcool vinílico) acrescido com ácido sulfosuccínico (PVA/ASS) em comparação com um MEA do polímero Nafion® N-115. As características de I (corrente) – V (potencial) de cada célula foram avaliadas em um dispositivo elétrico de teste de célula de combustível H_2/O_2 diferentes condições de operação em curvas de polarização. O MEA de PVA/ASS causa somente uma perda adicional de $\approx 4\%$ no desempenho do ânodo comparado ao MEA de Nafion. A densidade de potência máxima obtida de células baseadas em PVA/ASS variaram de 99 a 117,4 $mW.cm^{-2}$ com faixa de densidade atual de 247 a 293,4 $mA.cm^{-2}$.

Linardi [44] *et al.* (2016) verificaram em seu trabalho, procedimentos para testar uma CC unitária, de eletrólito sólido ETEK_HP, utilizando um MEA composto por uma membrana de Nafion (PTFE), de espessura de 115 μm ,

sendo o eletrodo constituído por catalisador de platina, com carga de $0,4 \text{ mg/cm}^2$ no ânodo, e $0,6 \text{ mg/cm}^2$ no cátodo, suportados em carbono. O ponto ótimo de operação da CC analisada pelas curvas de polarização mediu a eficiência do MEA em 433 mV e 1120 mA, de característica linear, e não apresentou fenômenos de ativação e transferência de massa. O consumo de oxigênio e hidrogênio foi mais eficiente acima de 800 mV.

Ponseggi e Furtado [45] (2015), analisaram o comportamento de uma CC unitária de membrana polimérica a partir das curvas de polarização e de potência geradas experimentalmente. A avaliação foi feita variando diversos parâmetros, condições de comportamento, e características que gerariam uma CC do tipo PEMCC mais eficiente. Concluiu-se que as condições mais favoráveis foram pressão igual a 1,1 bar, temperatura entre 60 e 70°C , espessura da membrana de $51 \mu\text{m}$ e quantidade de catalisador de $0,4 \text{ mg/cm}^2$ no anodo e $0,6 \text{ mg/cm}^2$ no catodo. Sob as condições estudadas, o regime de vazão dos reagentes não afetou o desempenho da célula.

3.2 Membranas Poliméricas

3.2.1 Membranas de Eletrólito Polimérico

Atualmente muitos pesquisadores têm intensificado os seus estudos para o desenvolvimento de membranas condutoras de prótons para a aplicação em sistemas de célula a combustível devido a sua eficiência energética em relação a outros processos. A maioria das membranas sofrem degradação térmica e química em temperaturas de operação relativamente baixas, limitando a temperatura de operação da célula e o tempo de uso. Portanto, para tornar as células a combustível comercialmente acessíveis, é requerido matéria-prima de baixo custo e estável termicamente, sendo este o maior desafio para reduzir o custo operacional [28, 43-47].

Em PEMCCs, as membranas utilizadas são a base de polímeros modificados com grupamentos ácidos de caráter condutivo. Com o objetivo de alcançar essa propriedade, diferentes membranas poliméricas são sintetizadas e testadas para utilização em células a combustível, com a seguinte ordem de

classificação: concentração de flúor (perfluoradas, parcialmente perfluoradas ou não fluoradas); blendas ácido-base, grupos doadores de prótons, ácidos sulfônicos e associações de polímeros, como as membranas de rede de polímeros interpenetrantes [46,47].

A concentração da porção hidrofílica iônica adicionada pelo agente modificador, referente ao ácido, influenciará significativamente a condutividade de prótons na membrana polimérica, isto é, ao absorver umidade, os domínios iônicos do eletrólito incham e criam canais para o transporte de prótons, corroborando o favorecimento do ácido à condutividade. Porém, é preciso salientar que há um limite no teor desse tipo de aditivo à membrana, pois é possível que esse grupo danifique a estabilidade estrutural, a força mecânica e a resistência à passagem do combustível do filme fino [47, 48].

A alta condução de prótons da membrana eletrólito está associada ao equilíbrio e a organização espacial de domínios hidrofílicos e hidrofóbicos de sua estrutura, garantindo também boas propriedades mecânicas, características intrínsecas à natureza da cadeia polimérica e aos grupos funcionais e não funcionais presentes [49].

Comumente, o eletrólito polimérico é sintetizado em filme ultrafino a fim de facilitar o controle de água na célula e reduzir a resistência elétrica. O controle da umidade afeta consideravelmente seja na durabilidade da PEMCC, mesmo a hidratação do eletrólito seja indispensável a condutividade iônica, ela pode causar a degradação e a quebra da membrana [49, 50].

Membranas para células a combustível degradam, de acordo com Jouin et al. [47], quanto à química ou eletroquímica, mecânica ou ao curto-circuito. A primeira é referente aos grupos radicais formados durante a funcionalização que atacam a ligações fracas existentes na cadeia do polímero base, que é caracterizada pela redução da espessura da membrana e a emissão de produtos que afetam a pilha. Outros contaminantes, advindos da corrosão de outros componentes da célula, impurezas dos reagentes, umidade, também auxiliam na degradação devido à afinidade com os grupos ácidos do filme. Esses grupos tomam o lugar dos prótons, afetando a condutividade iônica [47].

A degradação mecânica lida com a variação de temperatura e umidade no sistema, que associados a mudanças de demanda de energia na célula causam

fissuras e craqueamentos à membrana. A alteração do teor de água, hidratação e desidratação, imputa fragilidade e torna o filme quebradiço. Sood et al. [49] mencionaram que membranas, que apresentaram discreta ou nenhuma alteração na dimensão em diferentes teores de água requeridos, aumentaram o tempo de vida do MEA e mostraram-se mais robustas ao longo da operação da PEMCC. Enquanto que em altas temperaturas, a umidade decresce e, assim, os canais não incham para que ocorra a passagem de prótons, e ocorre a da degradação de grupos funcionais [47,49].

A última categoria de degradação é devido à transferência direta de elétrons do ânodo ao cátodo, em vez da passagem pelo devido dispositivo, que reduz o desempenho da pilha, gera calor e promove danos à membrana [47].

Resultados consideráveis foram encontrados em polímeros hidrocarbônicos, material que possibilita infinitas alterações graças a sua cadeia flexível e vulnerável a introdução de grupos modificadores. Pesquisas desenvolvendo membranas hidrocarbônicas aromáticas, principalmente as sulfonadas, como polisulfona sulfonada (*SPSF*), polibenzimidazol, poli(eter-eter-cetona) sulfonada (*SPEEK*). O grupo sulfônico, além de contribuir com a condução de prótons, aumenta a absorção de água, fato que necessita de observação, pois o alto grau de sulfonação acarreta em perdas de propriedade mecânica enquanto aumenta a permeabilidade à água. A presença do grupo aromático incide sobre a aplicação em células que operam em alta temperatura, visto que a membrana se torna mais rígida, a estabilidade térmica da membrana eleva-se, e não há mais a preocupação de gerenciamento de água e remoção de calor, em razão da sua alta temperatura de transição vítrea [51,52,53].

Estudos recentes, em acordo com o objetivo de emissão verde da célula a combustível, se desenvolvem em polímeros naturais que se encontram em abundância, como a citosina, copolímero, que é biodegradável, biocompatível, não tóxico, apresenta baixa condutividade elétrica e permeabilidade ao metanol, que exhibe boa estabilidade térmica e oferece resistência mecânica requerida pela célula [51-53].

3.2.2 Membranas de Nafion

A Nafion é uma membrana resistente quimicamente ao ambiente agressivo de operação, pois foi desenvolvida inicialmente para a eletrólise de cloro/soda nos anos 60, pela empresa norte-americana DuPont® [28, 54, 55]. A excelente estabilidade química do Nafion é proveniente da sua cadeia principal composta por ligações entre carbono e flúor, Figura 4, em razão de que a força de ligação entre esses dois componentes, é uma das mais fortes conhecidas, de 480 kJ/mol.

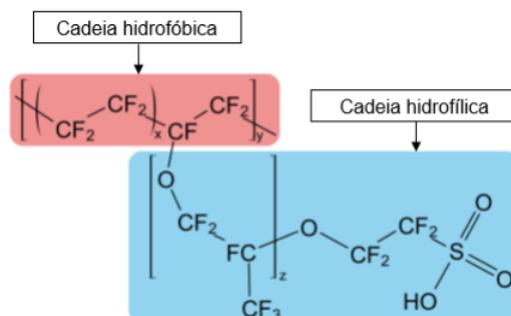


Figura 4. Estrutura química da Nafion® [28].

A Nafion apresenta ainda boas propriedades de resistência mecânica e térmica e insolubilidade à água. Apesar destas vantagens, o Nafion possui custo muito elevado na sua preparação, envolve também o flúor, produto químico perigoso ao meio ambiente. Adicionalmente, essa membrana perde as suas propriedades hidrofílicas em temperaturas superiores a 80 °C o que afeta, principalmente, a condutividade protônica da membrana, sendo este fator relevante para células à combustível baseada em membranas trocadoras de prótons [28,54, 55].

Então, tem sido feito alguns estudos e modificações das membranas poliméricas que superem a membrana de Nafion para este tipo de aplicação. Assim, outros polímeros vêm ganhando espaço nas pesquisas, como materiais sintéticos não fluorados, aromáticos, sulfonados e hidrocarbônicos. Diante deste cenário, o poli álcool vinílico (PVA), de cadeia hidrocarbônica, exibe características interessantes como eletrólito de PEMCC [15,16,25].

3.2.3 Membranas de PVA

O PVA é um polímero transparente de fórmula química $(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n$, densidade que pode variar de 1,19 a 1,31 g/cm³, ponto de fusão de aproximadamente 200 °C e

ebulição 228 °C para a maioria dos casos relatados. Possui uma estrutura simples sendo seu monômero, o álcool vinílico, Figura 5. Este possui uma hidroxila e não é estável na forma de monômero. O PVA não é tóxico e possui boa biodegradabilidade [56, 60].

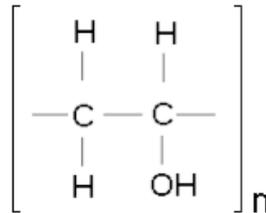


Figura 5. Estrutura do PVA [56].

O PVA é produzido por polimerização do acetato de vinila com poli (acetato de vinila) (PVAc) seguido da hidrólise de PVAc em PVA. A reação de hidrólise não é completa, resultando em polímeros com certo grau de hidrólise que depende da extensão da reação. Por isso, o PVA sempre é um copolímero de PVA e PVAc, como mostra a Figura 6. Em termos comerciais, o PVA é adquirido sempre com grau de hidrólise superior a 98,5%. O grau de hidrólise, junto com o grupamento acetato nas cadeias, são os responsáveis pelas propriedades químicas, solubilidade e grau de cristalinidade do produto final. O resultado da polimerização e hidrólise do polímero é o PVA com uma alta distribuição da massa molecular que corresponde a uma importante característica do polímero porque afeta várias propriedades incluindo grau de cristalinidade, adesão, resistência mecânica e difusividade [56-60].

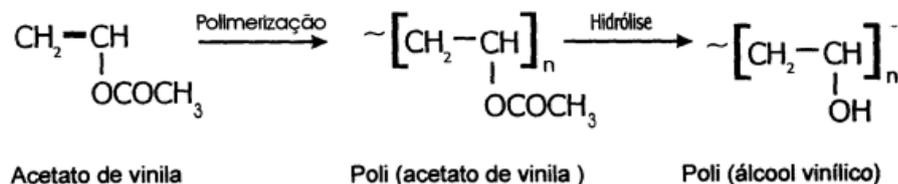


Figura 6. Etapas de obtenção do PVA a partir do Acetato de vinila [59].

Este polímero pode ser classificado como um material termoplástico. Ou seja, é capaz de amolecer ou enrijecer sob ação da temperatura, sendo este processo reversível e que pode ser repetido. Nesses materiais, o aumento da temperatura diminui a força das ligações secundárias em virtude da maior movimentação

molecular, logo, o movimento relativo das cadeias adjacentes é facilitado quando um estresse é aplicado. Portanto, são fusíveis, solúveis e recicláveis. Devido às suas características, dentre elas a formação de filmes, boa estabilidade química e alta hidrofiliabilidade, suas aplicações abrangem as mais diversas áreas, como membranas de desidratação de soluções, setores têxteis, a produção de alimentos e também como polímeros eletrólitos para células a combustível [56,58,60]. Portanto, torna-se uma alternativa sustentável em relação ao Nafion.

3.2.3.1 Agentes Reticulantes

O PVA puro, apesar de ser um polímero de baixo custo e possuir boas características sustentáveis, não é capaz de produzir corrente elétrica suficiente para a operação de uma PEMCC, portanto é preciso alterar sua estrutura. Um caminho utilizado é a reticulação química com ácidos que possuem capacidade de introduzir grupos indutores de mobilidade de prótons [61,63]

Yong et al. (2012,) diz que é possível induzir a condutividade protônica em PVA por sulfonação do polímero com agentes sulfonantes adequados como os ácidos sulfúrico concentrado, ácido sulfossuccínico, ácido sulfoftálico [61], ácido sulfoacético e ácido clorossulfônico [62]. Ao reticular as membranas, a estrutura do polímero e do agente reticulante formam ligações cruzadas, fornecendo maior estabilidade química e mecânica à camada separadora, pelo fato de reduzir as hidroxilas livres, resultando na diminuição do seu inchamento [63].

Por ser um polímero flexível, aceita com facilidade mudanças em sua cadeia, onde a técnica empregada garante benefícios que poderiam desestimular sua produção, como baixa estabilidade química, mecânica e térmica comparada às membranas sulfônicas perfluoradas [64]. Contudo, salienta-se que o caráter hidrofílico, presente nas hidroxilas das extremidades da cadeia principal do PVA, influencia favoravelmente o transporte de prótons. E, em casos de grupos sulfônicos, o caráter hidrofílico também é visto na interação com a água, inclusive em baixas umidades. O excesso de água na membrana é controlado pela propriedade hidrofóbica, fornecida nas ligações cruzadas [65].

3.2.4 Membranas Compósitas Orgânicas-Inorgânicas

Os materiais híbridos orgânicos-inorgânicos são obtidos pela combinação sinérgica de duas ou mais fases, podendo obter materiais com propriedades únicas que não são encontradas nos materiais de origem. As membranas compósitas têm atraído grande interesse principalmente porque os aditivos inorgânicos possuem resistência a temperaturas superior à dos polímeros, podem melhorar a resistência mecânica, aumentar a retenção de água e até mesmo melhorar a condutividade de prótons quando estes possuem carga iônica [24].

É possível a utilização de uma variada gama de partículas inorgânicas: sílica, zeólitas, óxido de titânio, óxido de zircônio, silicatos modificados organicamente, heteropoliácidos, óxido de estanho IV e outras.

Para Young *et al.* (2012) uma forma efetiva de conseguir um baixo nível de umidade e alta temperatura é a aplicação de polímeros com cargas como sílica, alumina, zirconia, titânio, trióxido de tungstênio, hidróxido de alumínio e óxido de estanho e outros ácidos sólidos como heteropoliácidos que são higroscópicos em natureza. Tais óxidos higroscópicos também foram incorporados em PVA. O conceito original foi proposto por Watanabe [66] *et al.* (1996), que formaram a base para o desenvolvimento de membranas compósitas auto-humidificantes [62].

Hogarth *et al.* (2005) demonstraram que a absorção de água de membranas compósitas que contêm óxido é maior do que a do polímero puro e ainda exibem melhor estabilidade térmica e mecânica [67].

Apesar das pesquisas desenvolvidas na área de membranas híbridas, umas séries de desvantagens podem ocorrer e levar a redução de eficiência das CCs. Entre elas, está a migração da partícula para o exterior da membrana, má dispersão da carga inorgânica e miscibilidade da partícula com a camada de catalisador. Por isso, para obter as características necessárias a um eletrólito polimérico, é necessário seguir requisitos como: boa propriedade mecânica no estado hidratado, retenção de água para promover a condução protônica em temperaturas elevadas, e boa capacidade de dispersão na matriz polimérica [24].

3.2.4.1 Óxido de estanho modificado com sais de fenóis

Segundo Mecheri *et al.* (2008), a partícula inorgânica de óxido de estanho é capaz de melhorar a estabilidade térmica e mecânica, prevenindo a perda de condutividade devido a degradação do polímero [68].

O processo sol-gel é um dos meios pelos quais é possível obter diversos tipos de óxidos. Ele envolve um precursor alcóxido metálico como Sn (OR)_z, onde R é um grupo alquil. A hidrólise e condensação conduzem a formação de uma rede tridimensional de partículas, onde as membranas híbridas desenvolvidas por esta técnica tem a condutividade reduzida [68].

Entretanto, há algumas exceções como o dióxido de zircônio e o dióxido de estanho que são conhecidos por possuir elevada condutividade de prótons na faixa de 10^{-3} a 10^{-2} S.cm⁻¹ [24].

O óxido de estanho IV forma uma solução de caráter ácido devido a protonação parcial do átomo de oxigênio. Dessa forma os íons negativos O²⁻ são compensados por prótons H₃O⁺. Em óxidos, a redução da umidade diminui a condutividade protônica, porém no dióxido de estanho essa redução é mais lenta e reversível à medida que a umidade é reestabelecida [24].

Além da dependência da umidade, também foi verificado que materiais mesoporosos de óxido de estanho promovem maior adsorção de água a temperaturas mais elevadas, sendo assim, a incorporação desses óxidos nas membranas pode contribuir para operações de CCs na faixa de 90-150 °C [24].

A modificação da superfície do óxido de estanho IV vem sendo descrita na literatura para a formação de membranas inorgânicas isentas de trincas. Através do processo sol gel, podem-se sintetizar pós de óxido de estanho IV modificados com diferentes quantidades de sais de fenóis (4,5 dihidróxido 1,3 benzeno ácido dissulfônico, sal dissódico) [24].

Os sais de fenóis formam anéis quelatos com grupos iônicos na superfície da partícula levando a uma forte adsorção. Além disso, os grupos SO₃⁻ dos sais de fenóis desenvolvem uma carga superficial negativa, o que causa um elevado potencial repulsivo e pode melhorar a processabilidade e o funcionamento de membranas de SnO₂. Além disso, espera-se que a carga negativa contribua positivamente para o transporte de prótons em membranas, Figura 7 [24, 69].

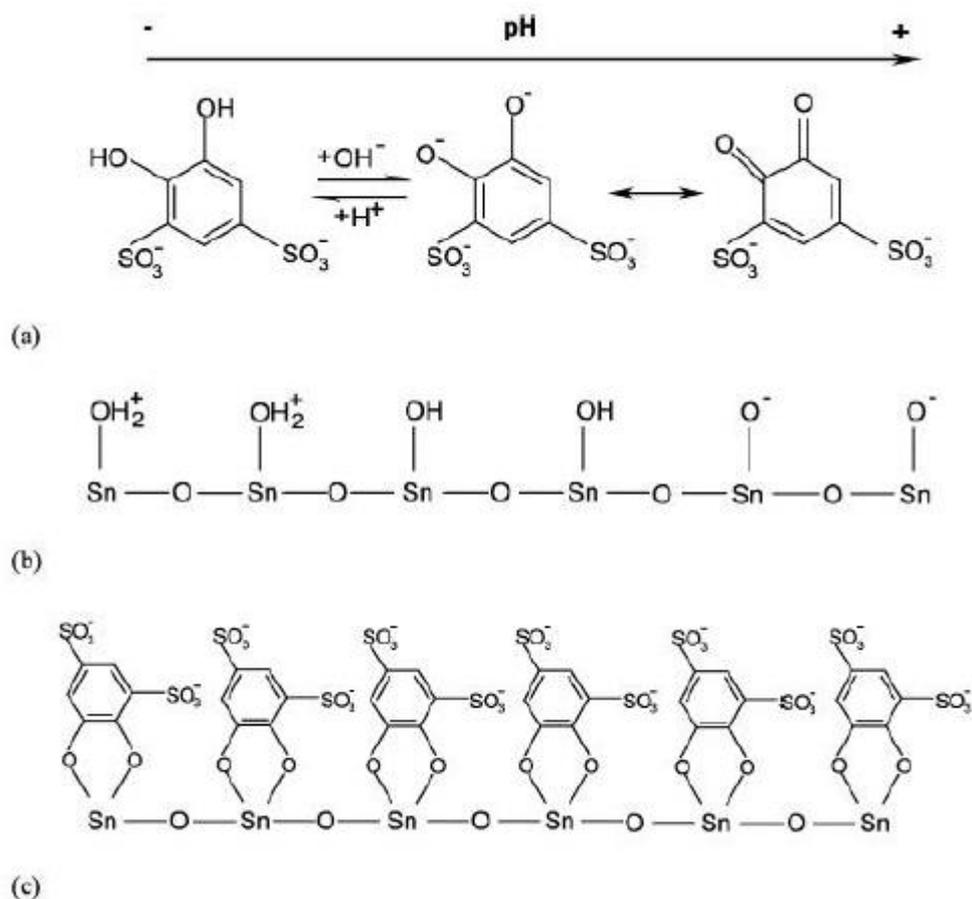


Figura 7. Esquema de modificação do óxido de estanho com Tiron. [24, 69]

3.3 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS)

A espectroscopia de impedância eletroquímica é uma das técnicas mais utilizadas para caracterizar propriedades elétricas de materiais com características condutivas ou não, assim como a investigação das regiões interfaciais entre solução/eletrodo. Sua aplicação abrange análise de processos corrosivos, medida de propriedades dielétricas, transporte em materiais e células a combustível. O processo dessa técnica envolve três etapas: construção de um circuito equivalente, parametrização dos dados por ajuste de curvas e cálculo dos demais parâmetros através do circuito e do ajuste [70].

O sistema de EIS empregado para a análise de propriedades CA de uma célula eletroquímica geralmente consiste de um potenciostato acoplado a um

módulo de análise de resposta em frequência (FRA) e/ou um analisador de espectros interfaciados a um computador [71,72]. O potenciostato faz as conexões com a célula juntamente com o circuito, aplicando a perturbação controlada para medir as propriedades da célula, enquanto o módulo processa a resposta gerada pela perturbação. O computador é utilizado para controlar a instrumentação, a exibição de resultados e espectros, a simulação de circuitos equivalentes [71].

A técnica EIS consiste em medir a impedância, resultado da ação de resistências e reatâncias encontradas pela corrente quando esta atravessa o eletrólito, por um determinado tempo. Uma perturbação AC (corrente elétrica ou potencial) de baixo valor é aplicada a uma célula eletroquímica para então medir a resposta. Sendo a perturbação senoidal, a resposta pode diferir em fase ou amplitude do sinal inicial. Essas alterações permitem obter um espectro da impedância para a célula investigada [70,72-74].

A impedância (Z) é conhecida como grandeza complexa por exibir duas partes, real (Z') e imaginária (Z''), exibida na Equação 4. A componente real (resistiva) é independente da frequência, a imaginária (capacitiva) é igual a $1/\omega C$. [70,72]

$$Z = Z' + jZ'' \quad \text{Equação (4)}$$

Os espectros das impedâncias podem ser gerados por diferentes gráficos, sendo o diagrama de Nyquist a representação mais empregada na literatura eletroquímica. Neste gráfico, impedância total é reproduzida pela parte imaginária (ordenada) em função da parte real (abscissa), para diversos valores de frequência. Outro diagrama também utilizado é o de Bode, que apresenta o módulo e o ângulo de fase da impedância em função do logaritmo da frequência [70,72,75].

A Figura 8 ilustra os diagramas de (a) Nyquist e de (b) Bode característicos de uma típica impedância de célula solar orgânica em circuito aberto. Observa-se que em altas frequências, a primeira resistência verificada é a R_0 , a resistência específica da solução, que é a medida da distância entre a origem do eixo até o início do arco à alta frequência no espectro de Nyquist, Figura 8(a), ou o ponto que intercepta o eixo do ângulo de fase no espectro de Bode, Figura 8(b). As demais

impedâncias são relacionadas às transferências de carga entre o eletrodo e o eletrólito, destacadas na Figura 8 [72,73].

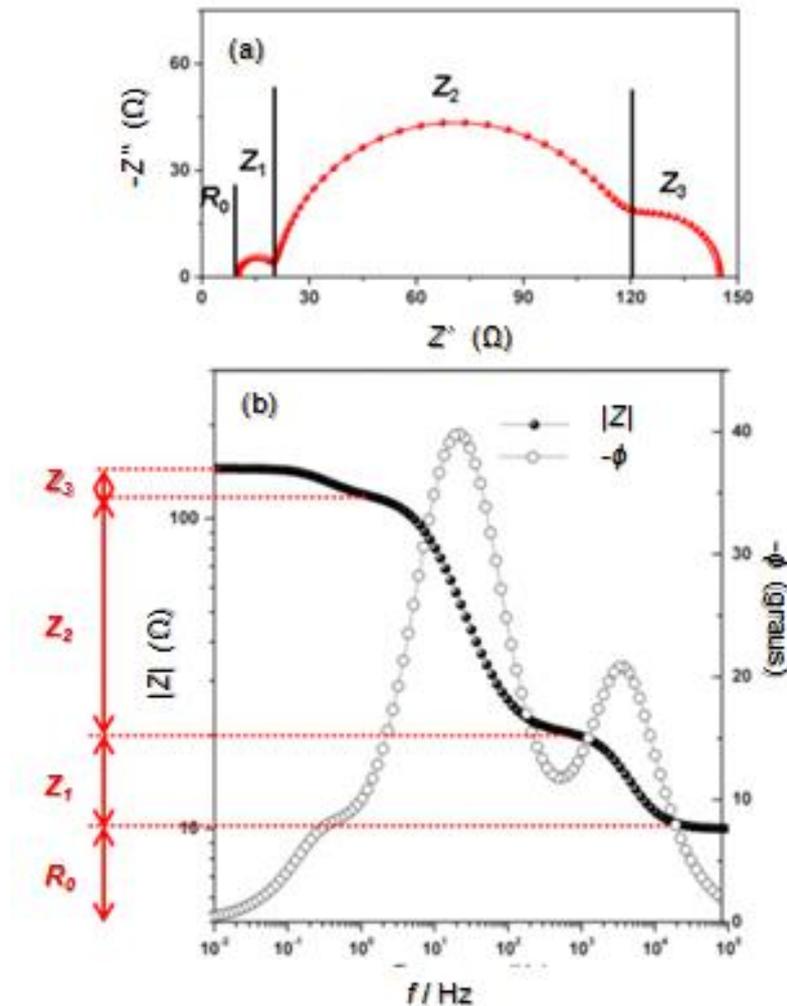


Figura 8. Espectro de impedância típico de uma célula solar orgânica sob circuito aberto: (a) Diagrama de Nyquist, (b) Diagrama de Bode. (Alterada de [72]).

Para interpretar os dados mensurados pela EIS, são construídos modelos teóricos, como em forma de circuitos elétricos equivalentes, que auxiliam na interpretação do processo ocorrido [70].

3.3.1 Modelo de circuito equivalente

O modelo de circuito equivalente descreve aproximadamente, através de técnica de regressão não linear, o comportamento do sistema eletroquímico quando

um sinal atravessa a célula. A descrição consiste em uma combinação de resistências e capacitâncias, e raramente de indutâncias [70,75].

3.3.1.1 Componentes de um circuito equivalente

A resistência da solução eletrolítica (R_0) é o fator de máxima importância na impedância de uma célula eletroquímica, visto que está associada ao fluxo de corrente no eletrólito. R_0 é um elemento linear e sua impedância não está associada à frequência, corroborando o fato da sua representação ser um ponto sobre o eixo da abscissa no diagrama de Nyquist. A concentração e o tipo de íons, a temperatura e a geometria da membrana influenciam na medição [70,73,76].

O capacitor armazena energia em um campo elétrico, acumulando um deslocamento interno de carga elétrica. Ele consiste em dois eletrodos que fornecem ou removem elétrons da interface, caracterizando a troca de cargas numa reação faradaica (oxirredução). A capacitância de dupla camada (C_{dl}) é formada devido à distribuição de carga na interface eletrodo-solução e o valor depende do potencial aplicado no eletrodo, concentração iônica e a camada de óxido formada [70,73].

A resistência característica à transferência de carga (R_{tc}) é a resistência característica à reação faradáica da transferência eletrônica e a concentração iônica dos reagentes e produtos na interface [70,76].

Primeiramente, o elemento de fase constante (CPE) descreve a dupla camada elétrica de eletrodos de superfície irregular, podendo ser substituído quando o arco capacitivo apresentar deformação. Porém em certos sistemas, ele funciona como elemento de difusão em alta frequência, quando a espessura do filme é fina [70,73,75].

O elemento difusivo em um circuito aparece como uma impedância de Warburg (W), geralmente maior em baixas frequências, ele caracteriza a transferência de massa, e difusão de partículas que ocorre no sistema [70,75,76].

3.3.1.2 Circuitos equivalentes

O circuito mais simples observado, Figura 9(a), em um conjunto solução-eletrodo é a associação em série de um capacitor ideal, de uma capacitância C_{dl} , com uma resistência R_0 , cuja movimentação entre eletrólito e eletrodo é nula.

Quando ocorre a reação faradáica, é comumente observada a associação em paralelo de um capacitor com uma resistência R_{tc} , Figura 9(b) [73].

Randles determinou um circuito básico, Figura 9(c), que simula o processo eletroquímico para o eletrólito e sua interface: uma combinação de processos convectivo (combinação em paralelo de um capacitor com uma resistência) e difusivo (impedância de Warburg). Essa combinação pode ser observada no gráfico de Nyquist, quando o espectro de impedância exibe um semicírculo (convectivo) seguido de uma inclinação a 45° (difusivo). A magnitude da impedância se iguala a R_0 , em altas frequências, a medida que em baixas frequências, Z é a soma da resistência R_0 com a resistência R_{tc} , ambas em ângulos de fase 0° . Em frequências intermediárias, Z é influenciado pelo valor de C_{dl} [70,73-75].

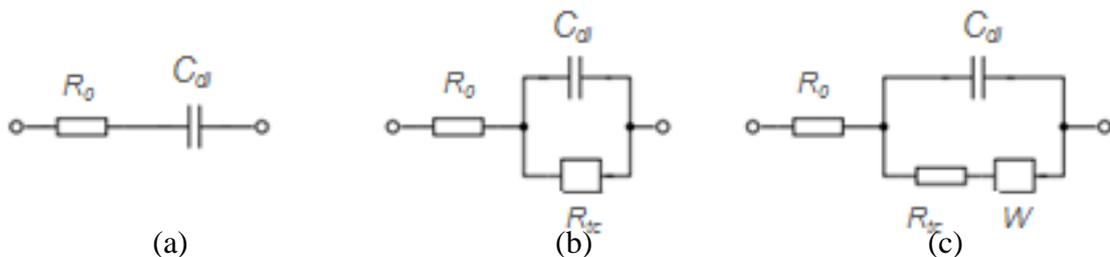


Figura 9. Circuitos elétricos básicos para diferentes processos eletroquímicos (Alterada de [73]).

O modelo de Randles é interessante para a simulação como ponto de partida, cujos elementos podem ser substituídos ou adicionados para que se alcance o melhor *fitting* do sistema eletroquímico a ser modelado, visto que cada sistema tem um circuito equivalente próprio [73,76].

A Figura 10 ilustra o gráfico de Nyquist da impedância do circuito de Randles. Observa-se a presença do semicírculo caracterizado pela associação em paralelo da capacitância C_{dl} e a resistência R_{tc} , e a inclinação a 45° referente ao processo difusivo descrito pela impedância de Warburg W [70].

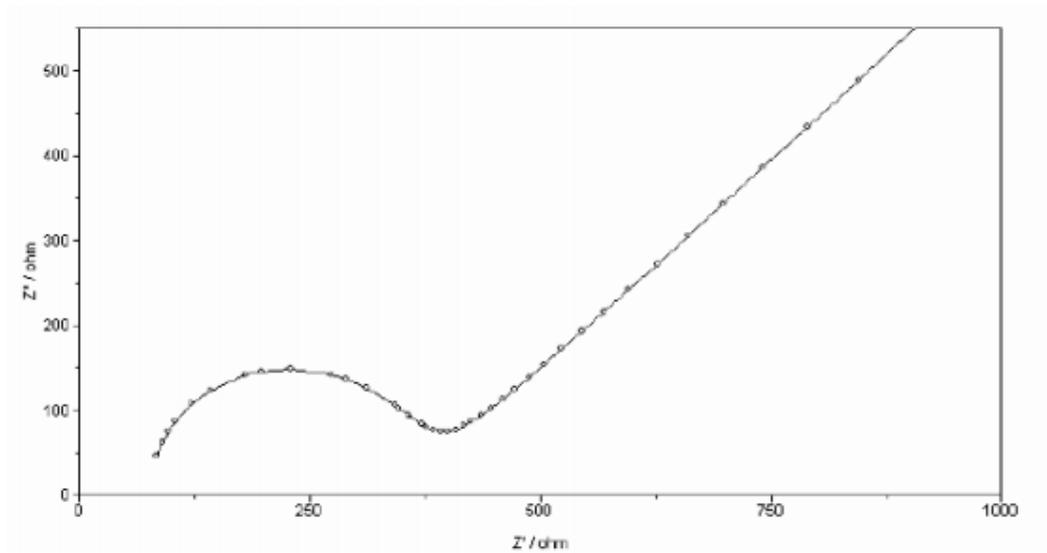


Figura 10. Diagrama de Nyquist da impedância do circuito de Randles [70].

3.3.1.3 Modelamento dos circuitos equivalentes

Além de ilustrar os valores de impedância medidos, o diagrama de Nyquist auxilia na predição dos elementos do circuito, permitindo o modelamento do sistema equivalente à estrutura analisada, enquanto o de Bode possibilita a análise do modelo simulado [73,75]. A partir dos espectros gerados e as informações necessárias sobre o eletrodo e o eletrólito em questão, faz-se necessária à utilização de um *software* para manipular as medidas e modelar o circuito análogo ao sistema. Esse módulo utiliza o método dos mínimos quadrados não linear complexo [74,75,77].

O processo de modelamento por *fitting* e simulação requer um circuito equivalente definido assim como as condições iniciais. A simulação é um método simples que calcula as impedâncias do modelo determinado pelo usuário, enquanto o *fitting* calcula os valores mais adequados a partir do modelo estabelecido [75].

A fim de obter um circuito mais próximo aos fenômenos físicos e eletroquímicos ocorridos na célula, como critério para um bom *fit* emprega-se duas ferramentas estatísticas: qui quadrado, χ^2 , e o resíduo da soma dos quadrados, (RSQ) [78].

O qui quadrado é um teste não paramétrico que verifica se a distribuição de frequência de um determinado evento observado (*o*) se desvia significativamente ou

não a uma distribuição teórica esperada (e), apresentado na Equação 5 [79]. O valor de χ^2 para a construção do circuito precisa estar abaixo de 10^{-4} [74,80].

$$\chi^2 = \sum[(o - e)^2 / e] \quad \text{Equação (5)}$$

O resíduo da soma dos quadrados, exibido na Equação 6, é a diferença do resultado observado na frequência medida (o) entre os valores correspondentes a distribuição teórica esperada (e), a partir do modelo determinado, ao quadrado multiplicado pelo resíduo (r), que seria a discrepância de cada valor separado. O valor de RSQ para a construção do circuito precisa estar abaixo de 50% [78].

$$RSQ = \sum(o - e)^2 \times r \quad \text{Equação (6)}$$

A Figura 11 ilustra a interface do *software* ZViewer, utilizado na presente dissertação, para construir o circuito equivalente e com os demais parâmetros empregados no *fitting*.

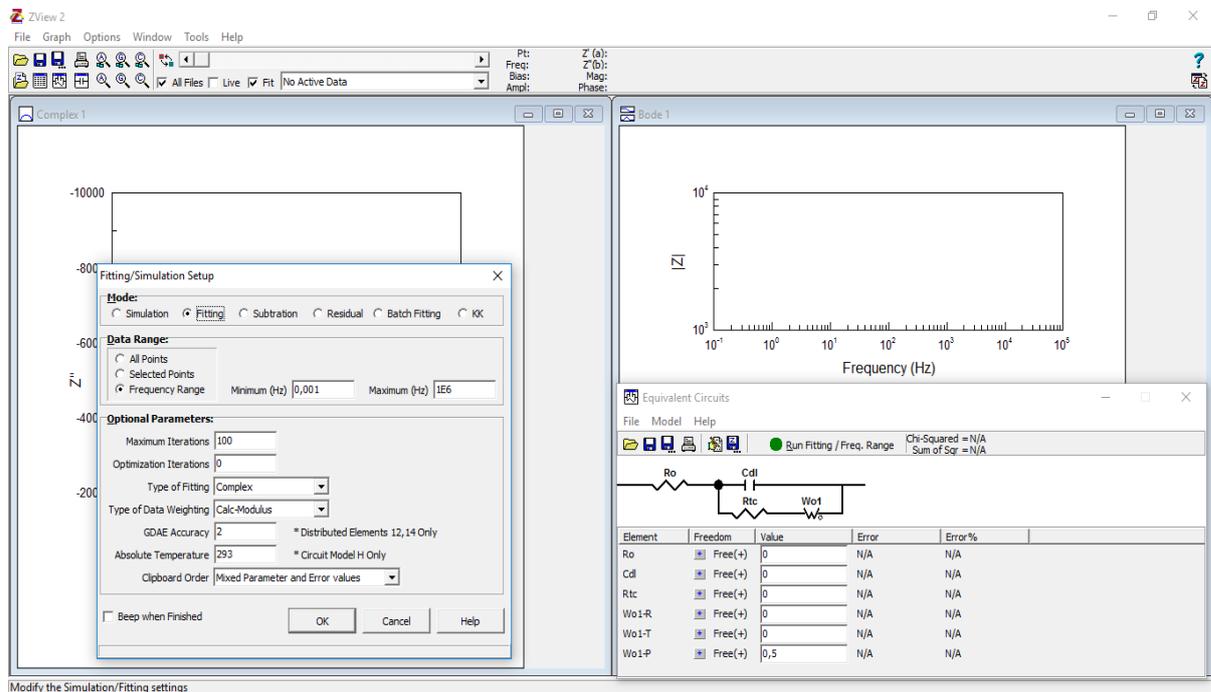


Figura 11. Interface do software ZViewer utilizado para construir e simular circuitos elétricos equivalentes.

3.3.1.4 Modelos de circuitos simulados para PEMCC

Villegas [81] et al. sintetizou polímeros eletrólitos condutores de íons lítio, a base de poli álcool vinílico (PVA) complexado com o sal Li_2SO_4 e plastificante. O estudo analisou a condutividade elétrica em função da frequência utilizando o diagrama de Nyquist e circuitos simulados pela técnica de impedância [81].

A Figura 12 mostra o diagrama comparativo de Nyquist entre o sistema padrão PVA/ Li_2SO_4 e o sistema PVA/ Li_2SO_4 / (10, 12, e 15)% PEG₄₀₀ plastificante, obtido à temperatura ambiente. As curvas correspondem aos dados experimentais, enquanto a linha contínua refere-se ao ajustamento feito para o circuito equivalente mostrado no topo da figura, utilizando a análise de software impedâncias ZViewer Scribner Associates, Inc [81].

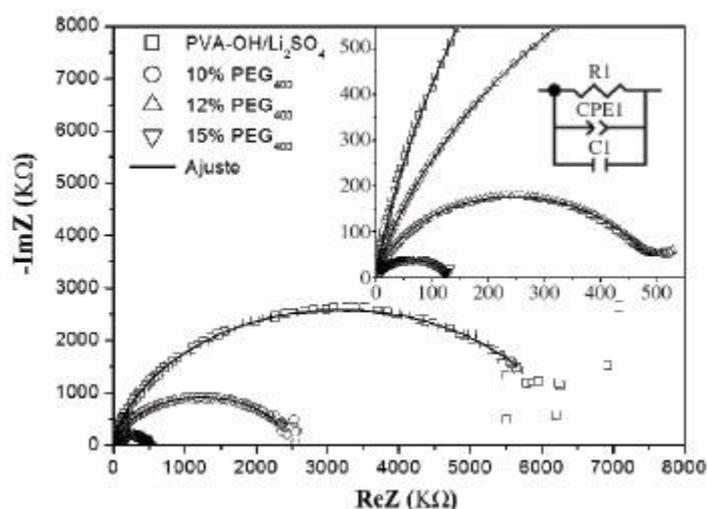


Figura 12. Diagrama de Nyquist para os sistemas PVA/ Li_2SO_4 e PVA/ Li_2SO_4 / (10, 12, e 15) % PEG400 plastificante obtido a temperatura ambiente. [Alterado de 81].

A esta temperatura o espectro típico consiste de um semicírculo não ideal em altas frequências, cujo centro está deslocado sob o eixo real, devido à resposta do volume da amostra [82]. O comportamento linear à baixa frequência causada pela impossibilidade de penetração dos íons para o eletrodo, há resolvido por membranas com elevada percentagem de plastificante, de forma semelhante é uma grande diminuição na resistência oferecida pela adição do plastificante, demonstrando o seu efeito sobre o aumento da fase amorfa, a mobilidade e flexibilidade de cadeias poliméricas [82]. Os valores de ajuste pelo circuito

equivalente indicam que R_1 decresce de forma gradual e significativa com o aumento da porcentagem de plastificante. Os valores do capacitor C_1 obtidos permaneceram praticamente inalterados para todas as membranas [82,83].

Brum et al. [84] prepararam PEMCCs com diferentes graus de sulfonação a base de políndeno sulfonado e avaliaram a condutividade de prótons da membrana em temperatura ambiente. Dois circuitos foram simulados, Figura 13, para melhor se adequarem às membranas, e notou-se que em eletrólitos com maior grau de sulfonação não ocorreu a presença do elemento de Warburg, caracterizando assim um condutor iônico perfeito.

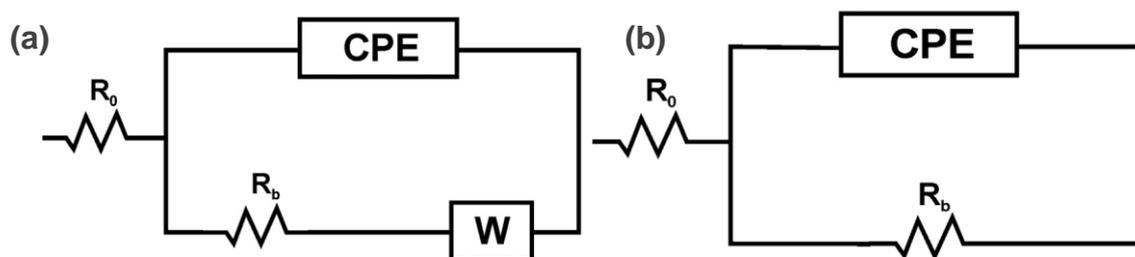


Figura 13. Circuitos equivalentes utilizados para simular o comportamento eletroquímico das membranas de políndeno com grau de sulfonação de (a) 20% e 50%, e (b) 100% (Alterada de [84]).

Huguenin et al. [85], obtiveram um complexo a partir de poli(óxido de etileno) e hexafluortitanato de sódio e avaliaram o mecanismo de transporte de carga no filme preparado. A condutividade foi realizada sob diferentes temperaturas, porém no mesmo sistema eletrodo-solução. A Figura 14 ilustra o circuito análogo aos processos eletroquímicos ocorridos nas membranas, ou seja, uma associação em paralelo da resistência (R_b) com a capacitância (C_g), caracterizado pelos semicírculos no diagrama de Nyquist.

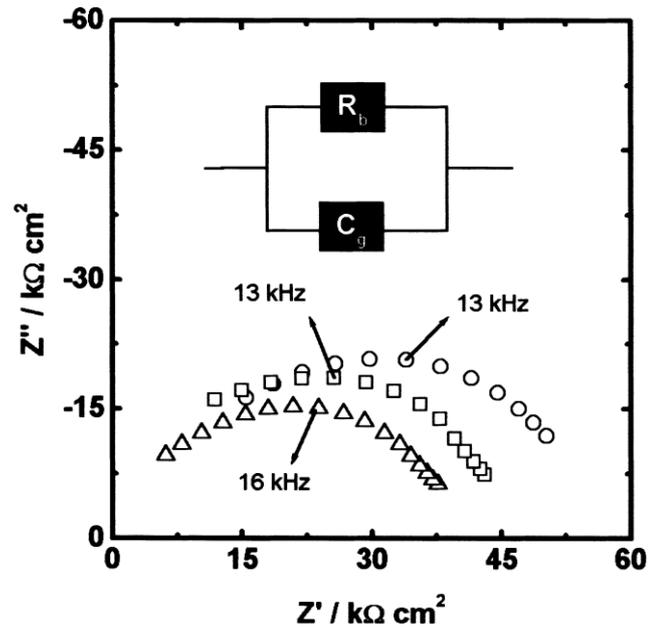


Figura 14. Diagrama de Nyquist gerado pelo complexo sintetizado por Huguenin et al. em diferentes temperaturas; (\circ) 50 °C, (\square) 55 °C e (\triangle). E o circuito utilizado para a simulação do eletrólito polimérico (Alterada de [85]).

Ciureanu et al. [86] investigaram os efeitos do transporte da massa, a cinética das reações nos eletrodos e a transferência de prótons na membrana eletrólito polimérica (PEM). Para a condutividade de membranas, os autores pensaram uma membrana de PEEK hidratada e mediram a impedância em diferentes temperaturas. A Figura 15 ilustra as curvas experimentais e simuladas (*fitting*) quando medido a 42 °C com o respectivo circuito modelado utilizado no trabalho para todas as temperaturas aplicadas. O circuito apresenta um capacitor (C_1) em paralelo com uma associação em série de resistor (R_1) e o elemento de Warburg (R_w e S_w).

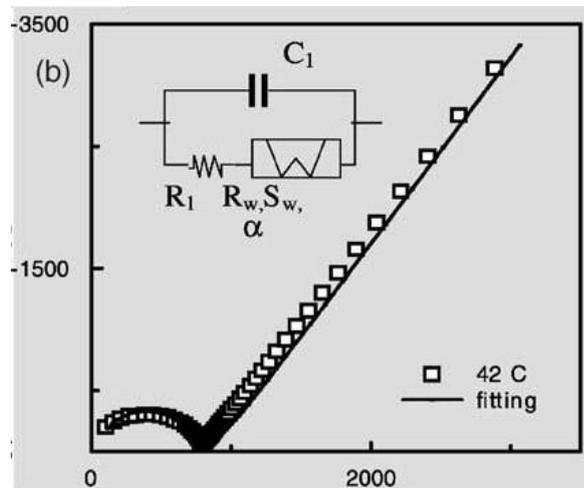


Figura 15. Curvas experimentais (\square) e simuladas (—) para uma membrana de PEEK hidratada e medida a 42°C, com o respectivo circuito modelado no trabalho (Alterada de [86]).

Garrido et al. [87], sintetizaram um eletrólito a base de poli(N-fenil-exo-endo-norborneno-5,6-dicarboximida) hidrolisado e parcialmente sulfonado. O circuito equivalente ao comportamento eletroquímico do sistema eletrodo-eletrólito está representado na Figura 16, no qual a associação em paralelo caracteriza a resistência de polarização (R_p) e capacitância (CPE) da membrana, enquanto os outros elementos estão relacionados à interferência eletrodo-eletrólito.

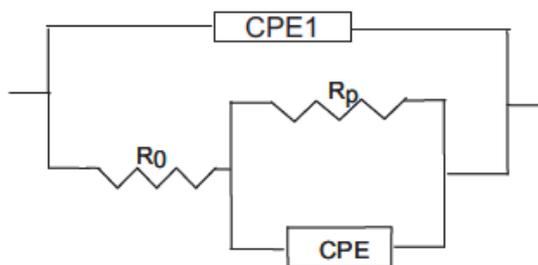


Figura 16. Circuito equivalente do conjunto eletrodo-eletrólito da PEM hidrolisada e sulfonada sintetizada por Garrido et al. [87].

4 Metodologia

4.1 Materiais

Para a síntese dos polímeros, preparação das membranas e caracterização dos materiais foram utilizados os seguintes reagentes químicos:

- Poli (álcool vinílico) - Sigma Aldrich 99% – PM=146.000-186.000 g/mol.
- Óxido de Estanho IV (SnO_2) - Sigma Aldrich 99%
- 4,5-dihidroxi-1,3-benzenodissulfônico (Tiron) Fluka Analytical
- Ácido 4-sulfo-ftálico ($\text{HO}_3\text{SC}_6\text{H}_3\text{-1,2-(CO}_2\text{H)}_2$); Sigma Aldrich 50%.
- Ácido sulfosuccínico ($\text{HO}_3\text{SC}_4\text{H}_6\text{O}_4$); Sigma Aldrich 70%).
- Água Deionizada.

4.2 Preparação/Síntese das membranas

Para o preparo das membranas, foi pesado primeiramente 1,0 g de PVA, e os mesmos foram dissolvidos em 20 mL de água. Na sequência, foi adicionado à solução do polímero, óxido de estanho modificado com sais de fenóis, Figura 17 (a) com variação de concentração de 1, 2, 3, 4, 5 e 6% e mantido sob aquecimento de 80 °C com agitação por 2 horas. Logo após, foi acrescentado o agente ácido reticulante em 30% em massa referente a relação massa/polímero. Foram formados dois grupos distintos de membranas compósitos, onde cada qual possui um único ácido sendo estes: os ácidos 4-sulfo-ftálico (ASF), e o sulfosuccínico (ASS) ilustrados na figura 17 (b) e (c), respectivamente.

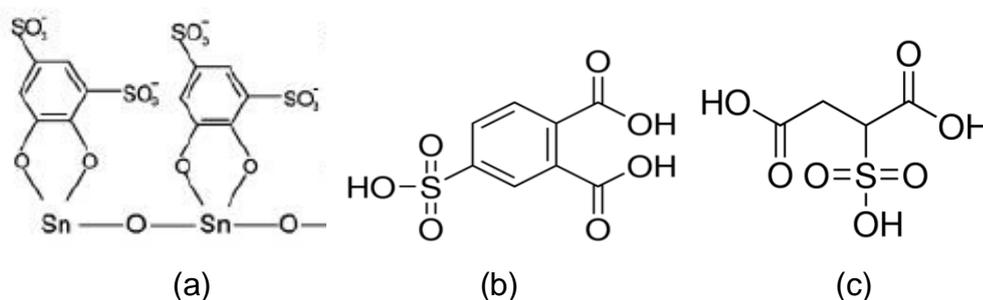


Figura 17. Fórmula estrutural dos agentes de reticulação (a) Óxido de estanho modificado, (b) Ácido 4-sulfo-ftálico (ASF) e (c) Ácido sulfosuccínico (ASS).

Após a adição de todos os componentes, a mistura permaneceu em agitação por mais 2h. Em seguida, as soluções foram vertidas em placas de petri de 9 cm de diâmetro, aproximadamente, permanecendo nessas condições por 24h em estufa a

50 °C para evaporação do solvente. Após esse período, foi mantido em estufa a 100 °C por 5h para reticulação térmica.

A Tabela 2 nomeia as membranas sintetizadas de acordo com o grupo ácido característico, relacionada à porcentagem de óxido modificado adicionado e a sigla.

Tabela 2 – Grupo ácido característico, porcentagem de óxido e sigla das membranas compósitos a base de PVA, reticuladas com 30% de ácido a temperatura de 100°C.

MEMBRANAS COMPÓSITOS		
GRUPO ÁCIDO	% DE ÓXIDO	SIGLA
ASF	-	PASF30
	1%	PASF301
	2%	PASF302
	3%	PASF303
	4%	PASF304
	5%	PASF305
	6%	PASF306
ASS	-	PASS30
	1%	PASS301
	2%	PASS302
	3%	PASS303
	4%	PASS304
	5%	PASS305
	6%	PASS306

As modificações no PVA foram feitas através da adição dos ácidos 4-sulfotáltico e sulfosuccínico, apresentado na Figura 18. As reações ilustradas consistem na reticulação por grupos ácidos via esterificação, entre grupos carboxílicos (COOH) presentes nos agentes de reticulação e hidroxilas (OH) da matriz polimérica. As reações foram ativadas termicamente devido ao meio ácido.

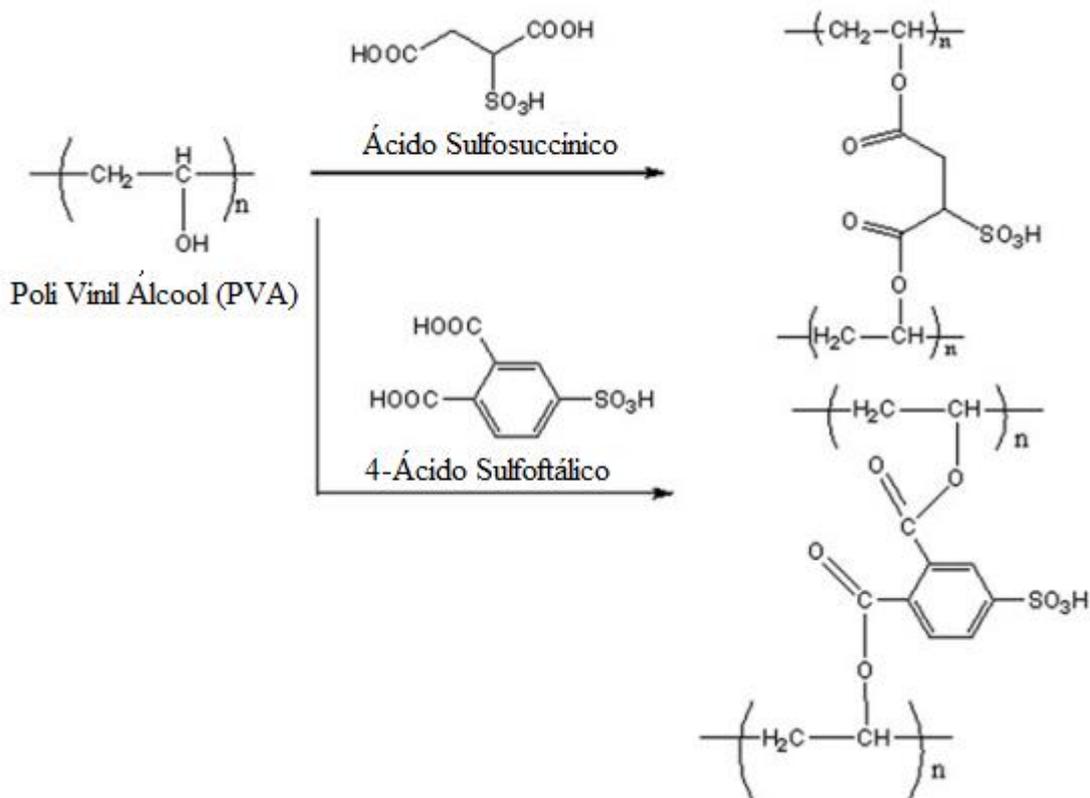
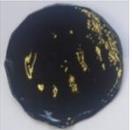
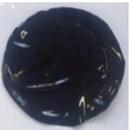
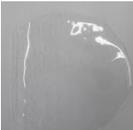


Figura 18. Síntese de reticulação via esterificação do PVA (Alterada de [87] e [93]).

Os filmes preparados com ácidos que possuem em sua estrutura grupos sulfônicos (SO_3H -sulfo) tendem a escurecer adquirindo uma coloração preta após a reticulação com temperatura a $100\text{ }^\circ\text{C}$, por esse motivo as membranas reticuladas se diferem da membrana contendo PVA puro de coloração transparente, ilustradas na Tabela 3. As membranas reticuladas com o grupo ASF apresentaram uma rigidez maior comparada as membranas do grupo ASS que se apresentaram mais maleáveis. Tal rigidez pode estar associada à presença de grupos aromáticos que confere menor flexibilidade ao filme devido ao menor espaço livre entre as cadeias. O óxido de estanho modificado com Tiron adicionado a membrana não interfere na sua coloração, aderindo-a na forma de precipitado.

Tabela 3: Imagens das membranas sintetizadas.

	100°C						Sem óxido
	1%	2%	3%	4%	5%	6%	
ASF							
ASS							
PVA							

4.3 Caracterizações

4.3.1 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

As análises de FTIR foram realizadas para a avaliação da composição química. As membranas foram caracterizadas em um espectrofotômetro FTIR Frontier Perkin Elmer Spectrum 1000, sendo analisados na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} . Os espectros foram obtidos através da técnica de refletância total atenuada (ATR). Esta técnica é usada para obter espectros de boa qualidade em filmes poliméricos, os quais devem estar em perfeito contato com o cristal.

4.3.2 Análise Térmica (TGA)

O comportamento térmico das membranas poliméricas foi investigado através de análise termogravimétrica (TGA) realizada no equipamento de análise térmica modelo Q-50, da TA Instruments.

A variação da perda de massa do material em função da temperatura foi avaliada sob fluxo contínuo de N₂ para manter a atmosfera inerte, utilizando uma faixa de temperatura de 25 °C a 800 °C e taxa de aquecimento de 10 °C/min.

4.3.3 Determinação do grau de inchamento em água

A absorção de água foi avaliada pelo grau de inchamento das membranas em diferentes temperaturas. A determinação do grau de inchamento foi feita pela diferença de massa entre a membrana completamente seca (m_{seca}) e a membrana completamente hidratada ($m_{úmida}$). As membranas foram cortadas em discos do mesmo tamanho, e então cada disco de membrana foi imerso em água deionizada, separadamente, em temperaturas de 30°C, 60°C e 80°C, no período de 24h. Logo após, as membranas foram secas com papel absorvente para remover a água da superfície e pesadas rapidamente. O grau de inchamento foi obtido pela equação 7.

$$\text{grau de inchamento} = \frac{m_{úmida} - m_{seca}}{m_{seca}} \times 100 \quad \text{Equação (7)}$$

4.3.4 Capacidade de Troca Iônica (IEC)

A IEC indica o número de sítios ativos para a troca de prótons, a qual foi determinada pelo método de titulação convencional. Inicialmente, as membranas de PVA foram secas em estufa a 50 °C até massa constante, posteriormente permaneceram imersas em uma solução de 1M de NaCl por 24 h. Posteriormente, a solução foi titulada com solução de 0,005M de NaOH e como indicador foi utilizada a fenolftaleína (1%), sendo realizado em triplicata. O valor de IEC foi calculado pela equação 8 a seguir:

$$IEC = \frac{\text{Molaridade de NaOH} \times \text{Volume consumido de NaOH}}{\text{massa da membrana seca}} \quad \text{Equação (8)}$$

4.3.5 Teste de Estabilidade Oxidativa – Reagente Fenton

O teste de degradação em ambiente oxidativo, com reagente Fenton (3% H₂O₂/2ppm Fe²⁺), foi realizado nas membranas por imersão com agitação durante 30 minutos. Afim de observar o comportamento das membranas, as mesmas foram pesadas antes e depois das imersões. As comparações foram feitas gravimetricamente.

4.3.6 Difração de Raios-X (DRX)

O grau de cristalinidade das membranas foi analisado por difração de raios X. Os difratogramas foram obtidos utilizando um aparelho difratômetro Rigaku ULTIMA IV, equipado com fonte de radiação de Cu com K α de $\lambda = 0,145\text{nm}$, operando a 40kV e 100mA. O passo usado foi de 0,05°, tempo de coleta de 1s e as intensidades correspondentes foram medidas ao longo de 2 θ em um intervalo de 2 a 80°.

4.3.7 Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV)

Para a confirmação e verificação dos resultados das caracterizações foram feitas análises nas membranas poliméricas por meio de microscopia eletrônica de varredura - MEV no laboratório Multiusuário de Microscopia Eletrônica (LMME), instalado na Universidade Federal Fluminense - Volta Redonda (UFF). O microscópio utilizado foi o EVO MA10 da Zeiss, com magnificações variando de 500x até 15000x. As amostras de filme foram fraturadas em ambiente com N₂ e presas com fita de carbono dupla-face no porta amostras.

4.3.8 Condutividade iônica das membranas

A condutividade iônica das membranas foi calculada conforme a equação 9, que relaciona a condutividade iônica (δ) com a espessura do filme (l), a área transversal (A) do material analisado, e a resistência do material (R), esta última determinada por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS).

$$\delta = \frac{1}{R} \frac{l}{A} \quad \text{Equação (9)}$$

Com este método é possível representar uma célula eletroquímica através de um circuito elétrico equivalente que representa os diferentes comportamentos da interação eletrodo/membrana. As membranas foram previamente condicionadas em água deionizada em temperatura de 80°C por 5 minutos e em seguida foram dispostas entre dois eletrodos de aço inoxidável e a célula do sistema foi fechada.

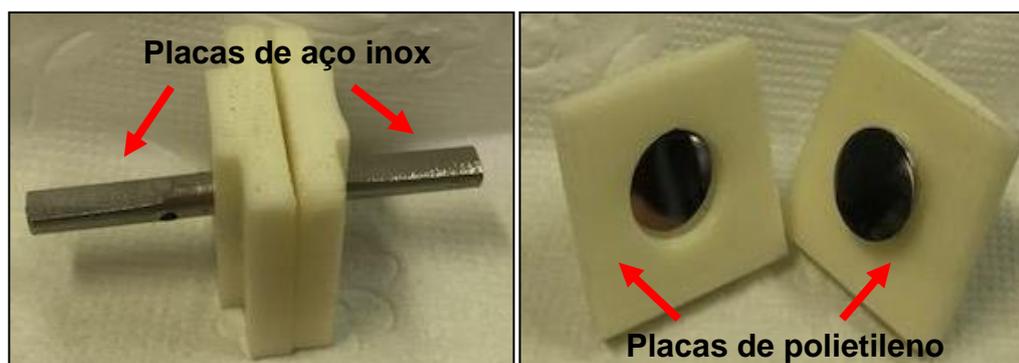


Figura 19. Estrutura utilizada para medida de impedância eletroquímica.

As análises das membranas foram realizadas no equipamento Potenciostato Solartron Analytical modelo Modulab. As análises de impedância foram feitas a 25 °C no potencial de circuito aberto em uma faixa de frequência de 300 KHz a 100 mHz aplicando-se um sinal senoidal de 10mV. As espessuras das membranas foram obtidas através de medidas com micrômetro analógico e a área do eletrodo é de 1,54 cm² [26].

4.3.9 Testes de desempenho das Células a Combustível

Para realizar os testes de desempenho das membranas em célula a combustível foram realizados testes de descarga, com obtenção de curvas de polarização e ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica. O desempenho da PEMCC foi avaliado utilizando uma célula a combustível unitária Horizon com placas bipolares e canais de fluxo de serpentina, como referência para a validação dos resultados simulados com os experimentais, vide Figura 20. Os combustíveis utilizados foram hidrogênio de “sticker” pressurizado Horizon no ânodo e oxigênio presente no ar atmosférico no cátodo sob influência de temperatura ambiente. Após os testes de desempenho de célula a combustível nos potenciais de circuito aberto (OCP), os experimentos foram realizados em um potenciostato

Solantron Analytical. As análises foram conduzidas em diferentes potenciais, com amplitude de 10 mV e na faixa de frequência de 10 KHz a 100 mHz. Os circuitos elétricos foram obtidos através do software Zviewer. ^[4]

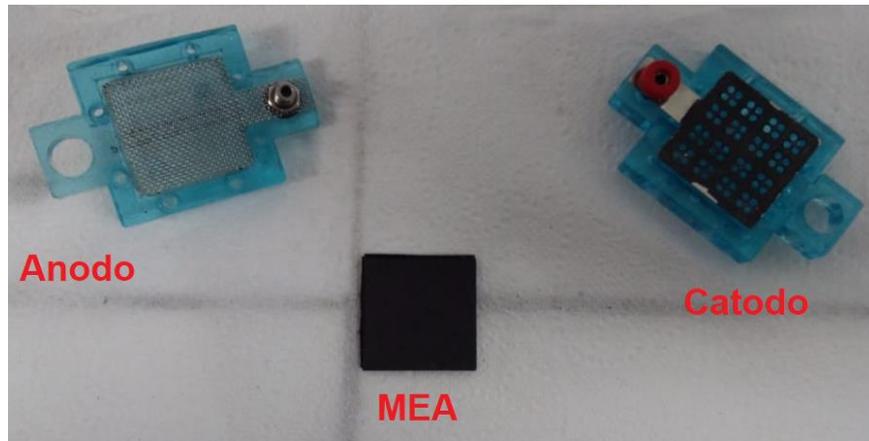


Figura 20. Protótipo de célula a combustível de referência e suas dimensões.

A Figura 21 indica o fluxograma da metodologia aplicada para síntese e caracterização das membranas compósitos.

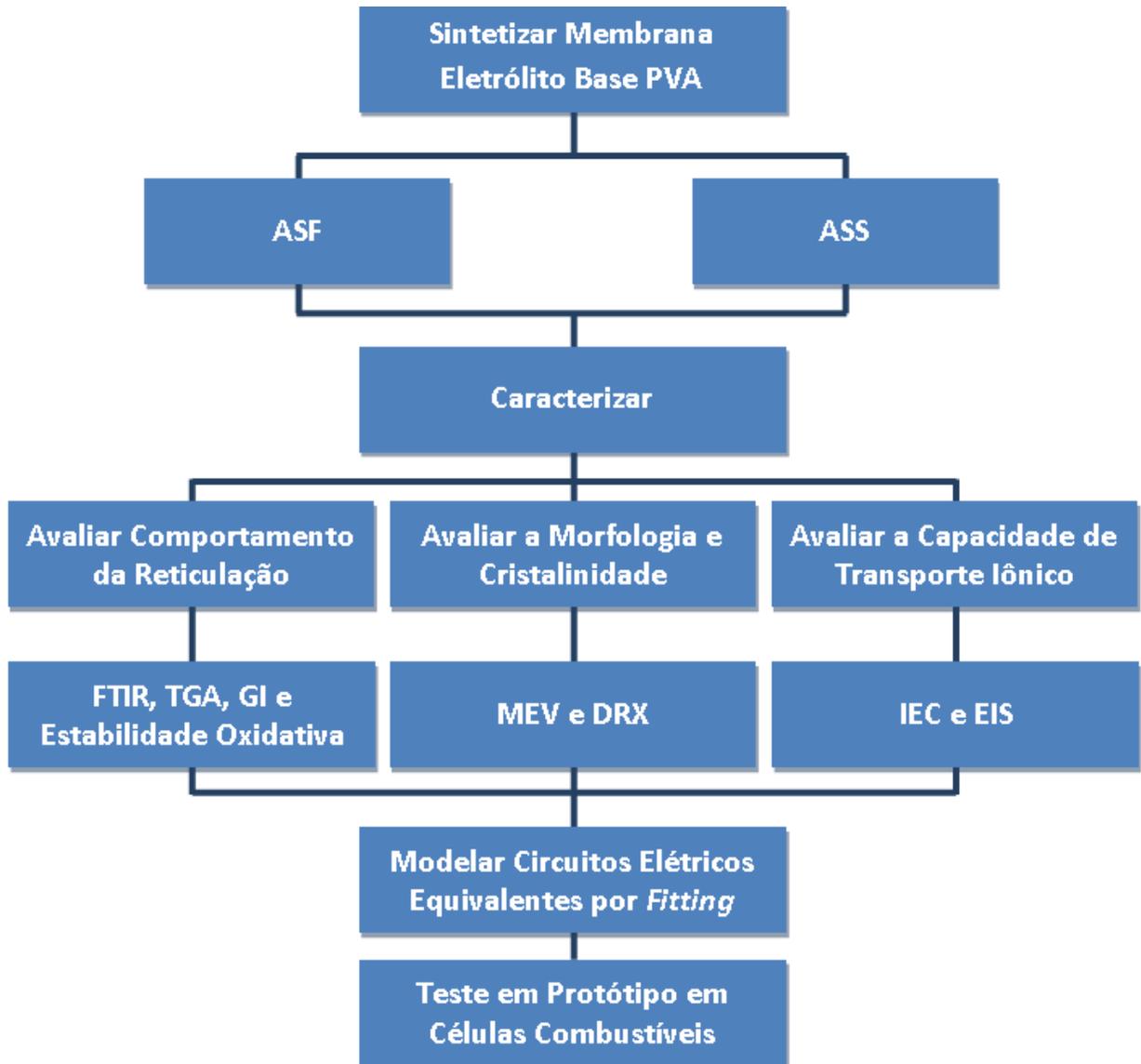


Figura 21. Fluxograma da metodologia aplicada.

5 Resultados e Discussão

5.1 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia de FTIR é uma técnica muito útil para analisar grupos funcionais de polímeros. Na Figura 22, o espectro do PVA 99% hidrolisado exibe uma banda extensa entre 3500 e 3000 cm^{-1} referente ao estiramento da ligação O-H intra e intermoleculares. O pico entre 3000 e 2840 cm^{-1} e os dois picos próximos a 1400 cm^{-1} estão associados ao estiramento assimétrico e simétrico dos grupos alquila C-H, enquanto as absorções entre 1700 e 1600 cm^{-1} e próximo a 1200 cm^{-1} descreve, respectivamente, o estiramento das ligações C=O, atribuídas à presença de grupos de acetato de vinila residuais do PVA não-hidrolisados, e C-O [37,61,94, 95]. O pico de maior intensidade em 1100 cm^{-1} é referente a vibração da ligação –COH presente em grande quantidade na estrutura do PVA. Em filmes de PVA altamente hidrolisados, os picos referentes ao grupo acetato são menos acentuados [95].

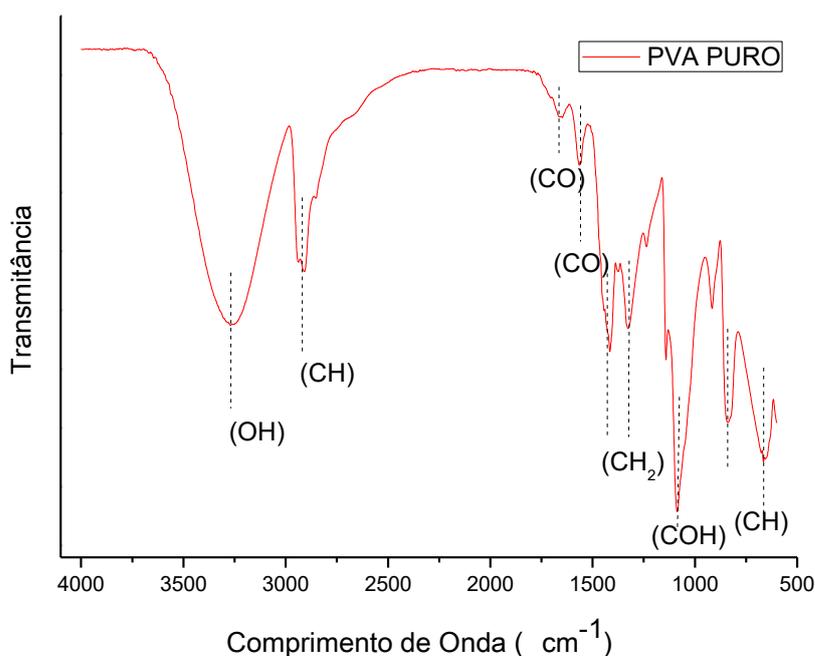


Figura 22. Espectro de FTIR da membrana de PVA não modificada. [Próprio Autor].

A Figura 23 mostra os espectros de FTIR das partículas inorgânicas. As bandas do Tiron podem ser assinaladas como vibrações em 1596, 1459 e 1426 cm^{-1} da ligação C-C dos anéis. A deformação fora do plano da ligação C-C do anel está em 490 e 520 cm^{-1} . A vibração da ligação C-H está localizada em 3091 cm^{-1} e a deformação fora de plano em 847 cm^{-1} . A banda na região de 3600 e 3100 cm^{-1} mostra a vibração do grupamento OH dividida em três picos, provavelmente devido a presença da ligação intramolecular de hidrogênio. A deformação em plano da ligação OH e a vibração da ligação CO estão agrupadas em uma banda dupla localizada em 1283 e em 1224 cm^{-1} . A banda com um ombro em 1034 cm^{-1} e a banda larga em 1185 cm^{-1} são assinadas, respectivamente, como as vibrações simétricas e assimétricas do grupo SO_3Na , enquanto que o pico em 1094 cm^{-1} é usualmente atribuído a impurezas de íons sulfatos. A vibração do grupo SO_3^- é difícil de ser assinalada devido a vibração da ligação CH que ocorre na mesma região de frequência [97].

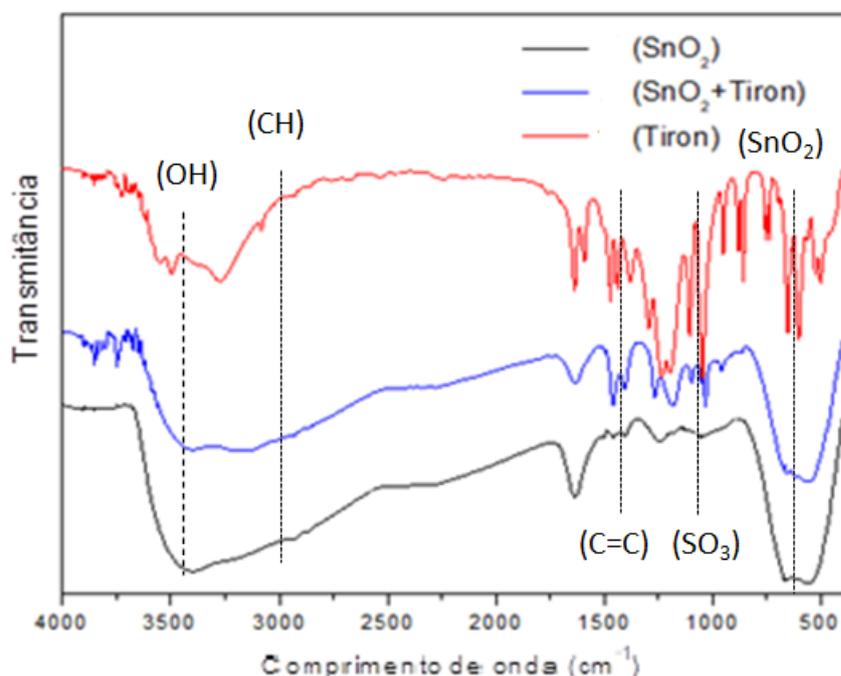


Figura 23. Espectros de FTIR dos óxidos de estanho puro e modificado e do Tiron. [Próprio Autor]

O espectro do óxido de estanho mostra as absorções das ligações O-Sn-O e Sn-O respectivamente, nas bandas em 663 e 565 cm^{-1} . A banda de vibração em aproximadamente 3500 cm^{-1} juntamente com a banda em 1640 cm^{-1} são características da presença de água na estrutura [24, 97].

Ao observar o espectro do óxido de estanho modificado com Tiron verificou-se a redução da intensidade do pico presente entre 1000 e 1200 cm^{-1} em relação ao espectro do Tiron puro. Entretanto, quase não se observa alteração na intensidade, quando comparado ao óxido de estanho puro. Isso sugere que os grupos sulfônicos não estão envolvidos na imobilização das moléculas de Tiron. A redução da intensidade da banda na região de 3500 cm^{-1} , e das duas bandas entre 1200 e 1300 cm^{-1} , que correspondem aos modos vibracionais OH e CO, colapsam em uma banda em 1264 cm^{-1} . Isso indica que o processo de imobilização ocorre pela coordenação dos dois átomos de oxigênio das moléculas de Tiron [24, 98].

O espectrofotômetro permite avaliar as alterações dos grupos funcionais e formação de novas ligações das membranas a partir dos picos formados no espectro, com mudanças em sua intensidade e posição. A Figura 24 apresenta os espectros de FTIR das membranas modificadas e reticuladas com o grupo ASF e a Figura 25 com ASS. Observou-se que a estrutura molecular foi preservada, apesar da reticulação.

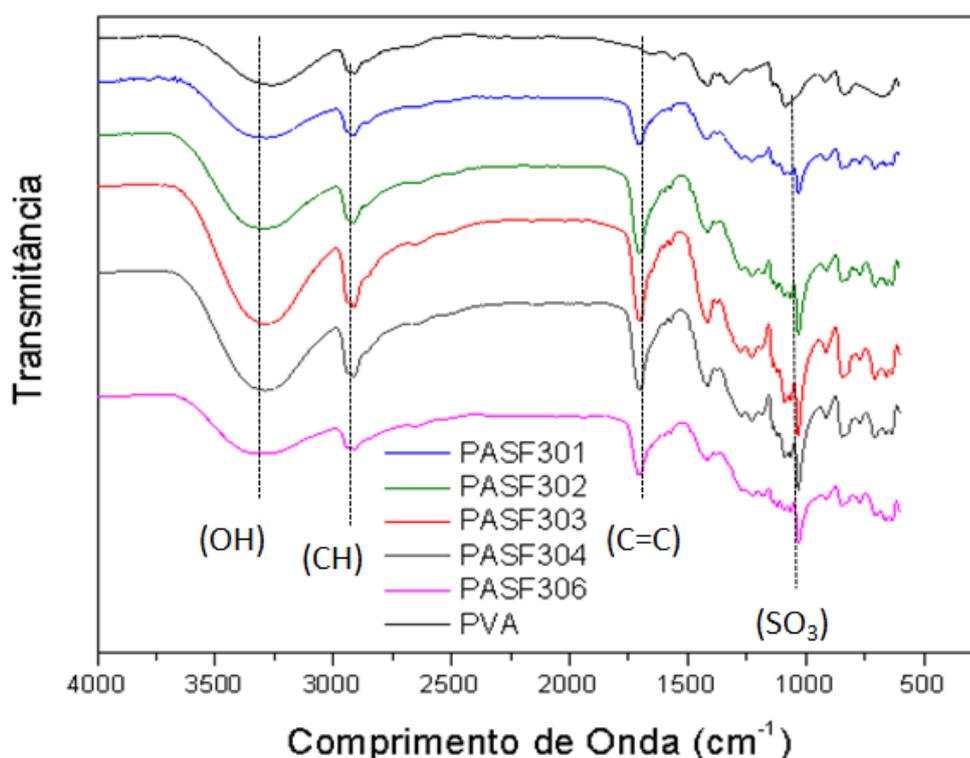


Figura 24. Espectro de FTIR das membranas poliméricas modificadas pela adição do grupo ASF e óxido de estanho modificado. [Próprio Autor]

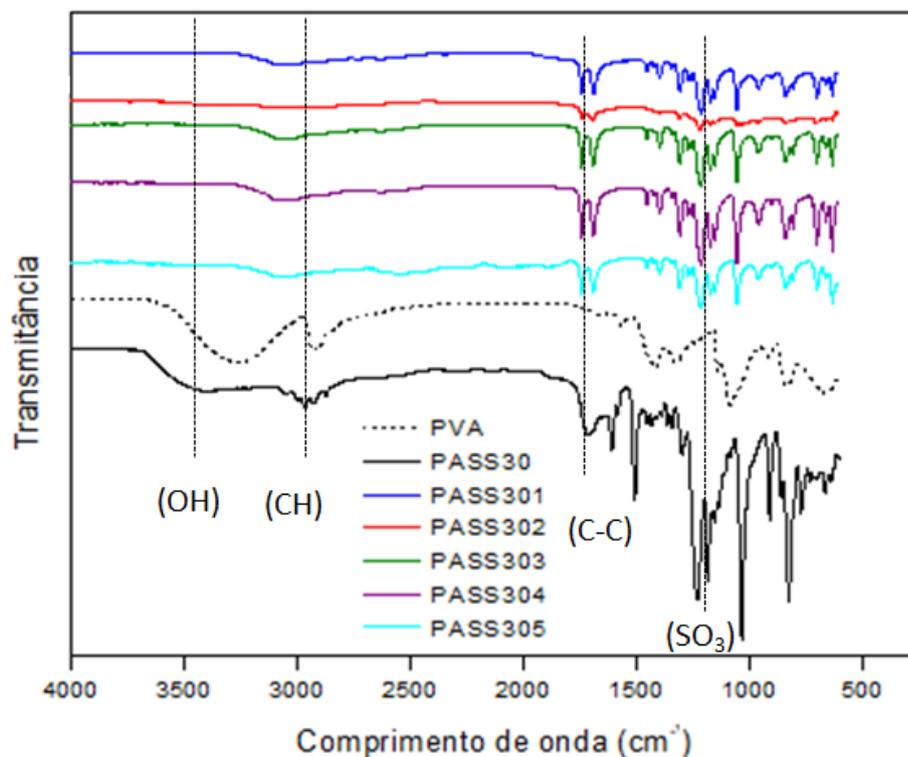


Figura 25. Espectro de FTIR das membranas poliméricas modificadas pela adição do grupo ASS e óxido de estanho modificado. [Próprio Autor].

As membranas reticuladas com grupos ASF, apresentam tais absorções significativas: entre 3500 e 3000 cm^{-1} devido a vibração da ligação OH do PVA, em 2900 cm^{-1} está relacionada à deformação axial da ligação C-H do PVA e grupo aromático presente na estrutura do ácido e do óxido adicionado, um pico mais acentuado entre 1760 e 1700 cm^{-1} referente ao grupo carbonila C=O, a ligação do C=C do anel aromático é representada pela banda entre 1600 e 1590 cm^{-1} , próximo ao pico em 1400 cm^{-1} as vibrações são referente ao estiramento da ligação C-H e em torno de 1250 cm^{-1} as absorções das ligações C-O de acetato não-hidrolisado. Um pico a 1100 cm^{-1} refere-se ao estiramento das impurezas dos íons sulfato. Em 1050 cm^{-1} há absorções associadas à ligação S=O, do grupo $-\text{SO}_3\text{H}$. Bandas em torno de 750 cm^{-1} são atribuídas aos estiramentos das ligações C-H do anel aromático fora do plano, enquanto a menor absorção destacada no espectro é devido à ligação C-S presente no ácido e no óxido. Constata-se que quanto maior a concentração do ácido 4-sulfo-ftálico na membrana, mais acentuadas são as faixas de absorção da carbonila e da ligação S=O [37,99, 100].

Para as membranas do grupo ASS a banda de absorção próximo a 3000 cm^{-1} referente às hidroxilas é menos intensa devido à redução de O-H livres, por parte da reticulação mais efetiva comparada as membranas do grupo AFS, como mostra a figura 25. Também apresentou bandas entre 1760 e 1700 cm^{-1} referente ao grupo carbonila. Picos intensos de absorção próximos a 1500 cm^{-1} são associadas às ligações C-H do PVA e do ácido sulfosuccínico. Entre 1094 e 1025 cm^{-1} as vibrações são associadas à ligação S=O, do grupo $-\text{SO}_3\text{H}$ do grupo ácido e do óxido. Bandas em torno de 750 cm^{-1} é devido às ligações C-S. Nota-se comportamento diferenciado de acordo com o aumento da concentração do óxido, o que permite constatar que há concorrência entre eles na reação com a matriz polimérica [17, 43, 99]. Ao se comparar os dois agentes de reticulação empregados com a mesma porcentagem de óxido, Figura 26, a banda de absorção entre 3500 a 3000 cm^{-1} da vibração de OH é mais proeminente na membrana funcionalizada com ASF evidenciando a menor reticulação desse grupo comparada a membrana reticulada com ASS, em mesma concentração, fato confirmado no pico mais acentuado da vibração em 2900 cm^{-1} referente a C-H livres do PVA. Outra observação interessante é absorção próxima a 1600 cm^{-1} associada ao grupo C=C do anel aromático presente no grupo ácido ASF.

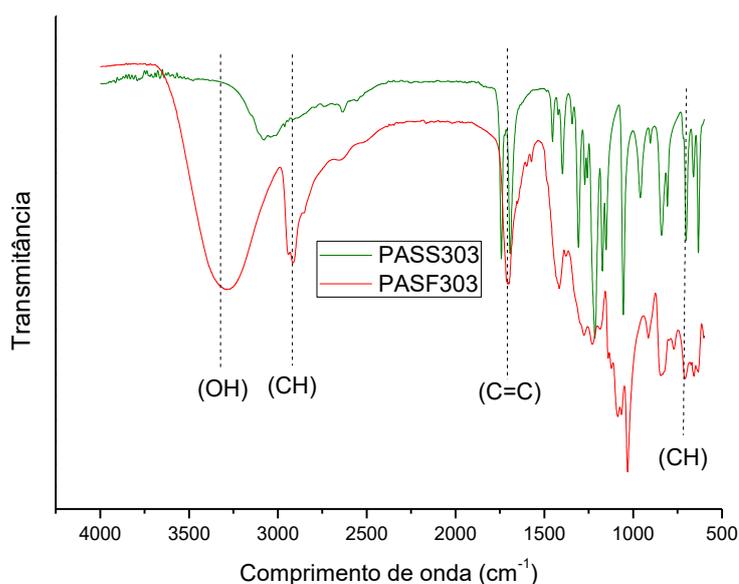


Figura 26. Espectro de FTIR da membranas de PVA dos dois grupo de ácido contendo 3% de óxido. [Próprio Autor]

5.2 Análise Térmica (TGA)

Foi realizada uma análise termogravimétrica (TGA) para investigar o comportamento térmico das membranas compósitas para verificar a estabilidade térmica de materiais [102].

A Figura 27 mostra os resultados da decomposição térmica e 1° derivada para filmes reticulados de PVA puro e PVA/ASF com e sem partícula.

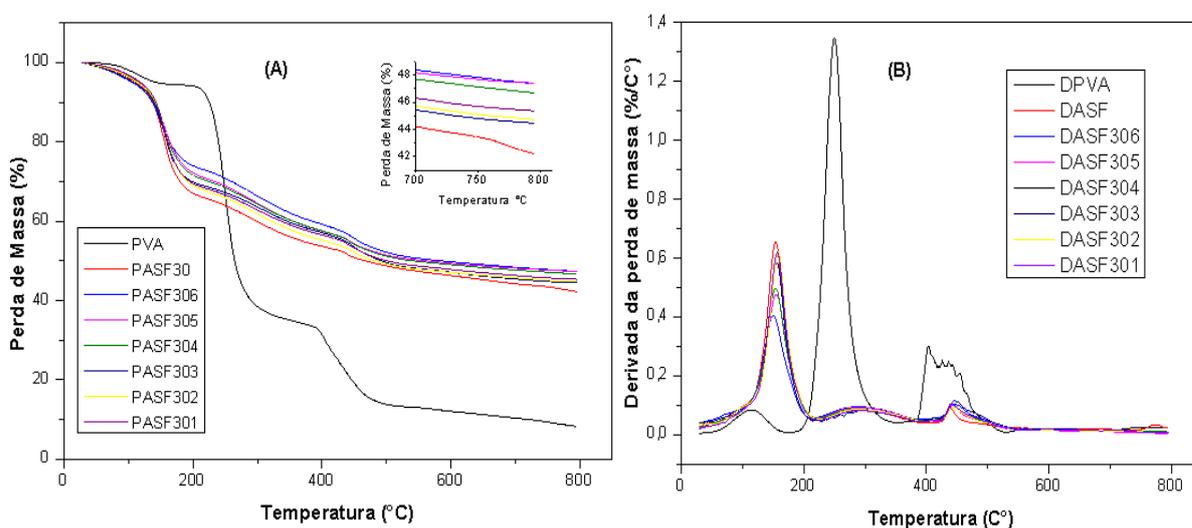


Figura 27. Termograma das curvas de perda de massa (A) e derivada de membranas (B) do grupo ASF reticuladas a 100°C.

Foi possível observar nas curvas do termograma que todas as membranas apresentaram perdas de massa em três etapas. O primeiro estágio corresponde a faixa de temperatura de 0°C a 110°C, a perda de massa e o pico da 1° derivada estão associados a evaporação/eliminação de água livre e água ligada quimicamente por pontes de hidrogênio aos ácidos, e às possíveis hidroxilas do polímero base que não reagiram presentes nas membranas. A água livre também pode estar relacionada aos subprodutos gerados da reação de esterificação ocorrida na reticulação. E também atribuídos à degradação de impurezas e umidade adsorvidas dos grupos hidrofílicos do ácido atingindo a temperatura máxima de degradação em 112°C para o PVA puro e 154 °C para as membranas compósitas.

Na primeira etapa de degradação térmica, o PVA perde aproximadamente 13% de massa, enquanto que as membranas híbridas perdem, em média, 30% de massa. Tais dados nos permitem dizer que a adição dos grupos $-\text{SO}_3\text{H}$ confere hidrofilicidade aos filmes, ou seja, esses grupos adsorvem água, conseqüentemente quanto maior a concentração dos grupos, maior será o percentual de perda de água no primeiro evento térmico [37,61,65,101,102,103]. Dessa forma, a hidratação da membrana cria um mecanismo de proteção da cadeia carbônica que passa a degradar posteriormente.

A massa de água perdida foi maior para as membranas de PVA/ASF evidenciada no primeiro pico dos termogramas de derivada de perda de massa da Figura 27 (b).

Em temperaturas entre 200 °C e 400 °C ocorreu o segundo evento térmico. Como pode ser observado, devido a queda brusca da curva do termograma, o PVA perdeu maior quantidade de massa, quando comparado as perdas das membranas reticuladas, aproximadamente 60% e 25% respectivamente. Os eventos associados a degradação da segunda fase são resultantes da decomposição das cadeias laterais de PVA. Nas membranas híbridas, a degradação das cadeias laterais corresponde ao local onde ligam-se o reticulante ácido e o óxido, ou seja, é a degradação do local onde estão inseridos os grupos OH, SO_3H , e a quebra das ligações éster (COO). A curva da 1ª derivada de perda de massa para a segunda fase, mostra um pico intenso para a membrana de PVA, associado a elevada velocidade com que a degradação dessa região ocorreu. A temperatura máxima atingida nessa fase foi de aproximadamente 247°C para o PVA puro e 311°C para as membranas híbridas. Logo, a introdução do óxido modificado retardou a perda dos grupos sulfônicos necessários a condução iônica e o bom funcionamento da membrana em CC [103-105]. Como resultado da adição de diferentes quantidades de óxido nas membranas de ASF a curva de TGA deslocou-se para a região de alta temperatura devida a eficiente reticulação. Isto significa que a estabilidade térmica de filmes reticulados preparados foi melhorada com a inserção conteúdo do óxido modificado, o que por sua vez melhorou a reação inter-intramoleculares entre as composições de filme e conseqüentemente elevou a resistência à decomposição térmica [101,104].

A terceira região está entre 400 e 800 °C. A perda de massa no estágio final em temperaturas elevadas é um resultado da decomposição de CH₂ da cadeia principal do PVA. Esta clivagem do esqueleto de PVA resulta na perda de peso total de 97% em peso a 800 °C [103,104,106]. O terceiro evento térmico também envolve a quebra da cadeia principal dos ácidos reticulantes ligado à matriz polimérica que ocorre em 450°C. Esta decomposição para o eletrólito com ácido 4-sulfo-ftálico está evidenciada no ombro presente no terceiro pico do termograma de 1° derivada da Figura 27(b) [65, 104, 107]. A perda total de massa das membranas híbridas foi de aproximadamente 35%, a maior quantidade de resíduo desse grupo de membranas, além indicar melhor reticulação da cadeia carbônica, também está associada a presença do componente inorgânico.

É constatado pela literatura que o filme de PVA puro é termicamente instável. A estabilidade térmica de uma membrana de PVA reticulada foi aumentada devido à reação de reticulação química entre as cadeias de PVA e os agentes de reticulação ASF e ASS. E ainda, a inserção de partículas de SnO₂ modificado melhorou positivamente a estabilidade térmica do PVA puro, evidenciada pela maior energia térmica necessária para quebrar a ligação reticulada [102,104, 108].

Resultados semelhantes foram observados para as membranas com o eletrólito ácido ASS, Figura 28.

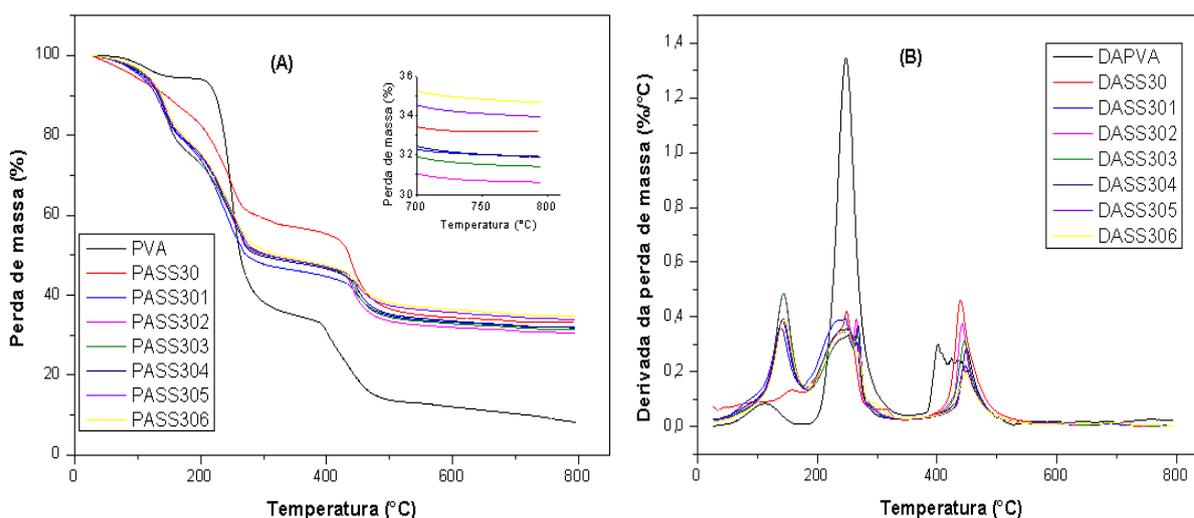


Figura 28. Termograma das curvas de perda de massa (A) e derivada de membranas (B) do grupo ASS reticuladas a 100°C.

O termograma de perda de massa e derivada da perda de massa das membranas compósitas desse grupo também exibem três regiões de perda de peso. Uma perda de peso de cerca de 20%, ocorre a uma temperatura de 0-180 °C (145 °C) relacionada com a evaporação de água. O segundo evento térmico ocorreu entre 180°C e 350°C, com um pico de derivada a 250°C resultantes da decomposição das cadeias laterais de PVA proveniente de ácido sulfosuccínico e do óxido modificado [103-105]. Esta perda de massa é de cerca de 30% em peso. Com o aumento da porcentagem de óxido nas membranas de ASS a curva de TGA também se deslocou para a região de alta temperatura. O pico da terceira região de transição apareceu em torno de 440 °C e está relacionado com a clivagem do esqueleto C-C que é responsável pelo restante da perda de peso a 800 °C. A adição de óxido na membrana também melhorou a resistência térmica, visto que na terceira fase de perda de massa, as membranas compósitos apresentaram variação menor.

Avaliando os resultados apresentados pelos dois grupos eletrólitos ASF e ASS, a menor perda de massa em temperatura de decomposição mais baixa foram apresentadas nas curvas das membranas de maior porcentagem de partículas (5 e 6%), corroborando o fato de que a concentração de grupos hidrofílicos sulfônicos beneficia às reações de ligação cruzada, e conseqüentemente eleva à resistência térmica. Além da constatação do beneficiamento pela introdução de grupos sulfônicos, o anel aromático e a força das ligações do grupo $-SO_3H$ com o próprio anel confere excelente estabilidade térmica em virtude das tensões do anel, necessitando de altas temperaturas para quebrar esses tipos de ligações, garantindo resistência às elevadas temperaturas [37, 52]. Logo, as temperaturas de perda máxima das membranas reticuladas com ASF são superiores aos filmes acidificados com ASS, sendo o grupo ASF mais resistente termicamente à degradação possuindo efetiva reticulação.

A Tabela 4 indica o teor de cinzas a 800°C, quando é finalizada a análise de degradação térmica.

Tabela 4 - Resíduo a 800°C das membranas sintetizadas.

Amostra	SnO₂ modificado (%)	Resíduo a 800°C
PVA		8,2
		8,1
PASF30	-	42,2
	1%	45,3
	2%	44,7
	3%	44,4
	4%	46,6
	5%	47,3
	6%	47,4
PASS30	-	33,1
	1%	31,8
	2%	30,6
	3%	31,4
	4%	31,9
	5%	33,9
	6%	34,6

A partir dos resultados apresentados, observa-se que a reticulação das membranas compósitas garante boa resistência térmica, confirmado pela maior porcentagem de resíduo, principalmente em maiores concentrações deste óxido. Enquanto filmes reticulados com o grupo ASF apresentaram percentuais de resíduo próximos a 50% e os filmes reticulados em igual proporção de ASS exibiram 10% a

menos de resíduo, corroborando a influência do grupo hidrofílico e a presença de anéis aromáticos na qualidade da reticulação que dá as membranas de ASF maior resistência térmica [37]. Brum et al. [63], já haviam constatado os benefícios de grupos sulfônicos à reação de reticulação. Os valores residuais altos estão também relacionados às reações complexas na carbonização do polímero funcionalizado, como as reações de esterificação e ciclização na presença de enxofre. A desidratação e a quebra da cadeia principal induzem a formação de estruturas cíclicas, em alta temperatura [52, 109].

5.3 Grau de Inchamento

A capacidade de absorção de água das membranas compósitas é um dos parâmetros importantes a serem avaliadas, pois quando a membrana é hidratada, seus canais de grupos hidrofílicos, também chamado de *clusters* aumentam de tamanho, devido ao inchamento dos sítios ativos que ocorre através da solvatação dos grupos ácidos pelas moléculas de água, fazendo com que se aproximem formando canais entre eles permitindo a passagem de água e de prótons [4,37]. Assim, a presença de água na membrana tem efeito na condutividade de próton, na estabilidade hidrolítica e na resistência mecânica da CC. Geralmente uma absorção excessiva de água compromete o transporte dos íons em questão, pois o hidrogênio nas moléculas em excesso, ligados por ligações de hidrogênio, logo, prejudicando o transporte na forma de próton, o que deteriora a condutividade da membrana e também sua durabilidade, restringe a preparação de MEA resultando uma baixa adesão, diminuindo o contato entre a camada ativa dos eletrodos e a membrana. Enquanto que a falta de água torna as membranas quebradiças promovendo a perda das propriedades mecânicas. Em suma, ambos os efeitos têm um forte impacto negativo no desempenho da célula a combustível [2, 5,110]. Em razão dessas características, é preciso avaliar a capacidade de absorção da membrana funcionalizada, o efeito do ácido e a inserção de óxido modificado no seu inchamento.

O grau de inchamento das membranas é afetado por fatores como temperatura, volume livre e hidroflicidade dos grupos presentes nas cadeias do polímero [111]. A reticulação faz-se necessária devido à alta solubilidade do PVA em água, principalmente em temperatura alta. Em membranas compósitas e reticuladas,

as moléculas de água, primeiramente, associam-se aos grupos hidrofílicos da cadeia polimérica até a saturação desta absorção. O volume das ligações com a água está relacionado ao teor de grupos doadores e a polaridade do polímero. Após a reação de esterificação, as moléculas do fluido ocupam os espaços entre as ligações cruzadas, inchando a membrana. O grau de inchamento dá-se com a quantidade de água que a membrana consegue reter em estado saturado [58, 65]. Logo ocorre um balanço entre o efeito da reticulação das partículas inorgânicas e a capacidade de absorção. A Figura 29 exibe o grau de inchamento das membranas reticuladas com grupo ASF em comparação com o inchamento da membrana de PVA puro.

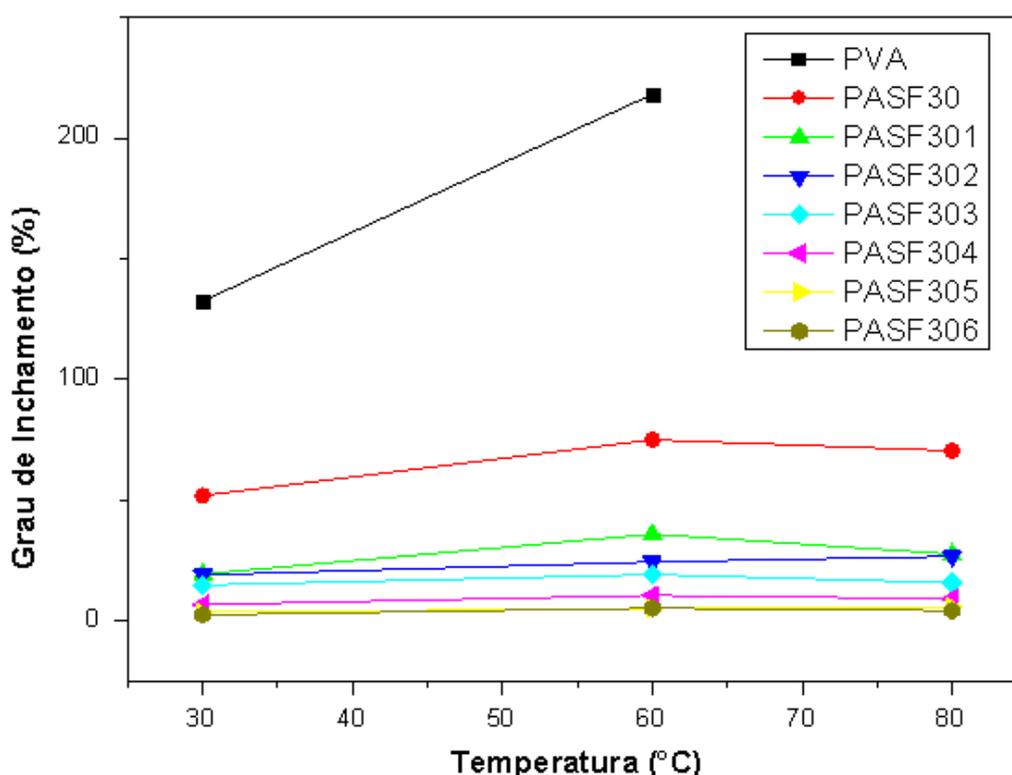


Figura 29. Grau de Inchamento das membranas do grupo ASF. [Próprio Autor].

O teor de água absorvido está associado aos grupos hidrofílicos, ou seja, as hidroxilas do PVA e aos grupos hidrofílicos inseridos ao polímero pelos agentes reticulantes e pelo óxido modificado [37].

Como o esperado, a membrana não reticulada (PVA) apresenta uma captação de água maior, cerca de 150 % a mais do que as reticuladas (ASF e ASS) desde a temperatura inicial do teste a 30°C, devido a maior quantidade de grupos OH livres. Além disso, aumentar a quantidade de óxido na membrana diminui a absorção de água relacionada a reticulação e formação de ligações ésteres, pois as

interações na matriz polimérica, desfavorecem a mobilidade da cadeia e reduz o volume livre na membrana [2,112,113]. Pelo mesmo motivo, o teor de absorção de água diminui com a inserção de agentes de reticulação. Este fato está associado à redução de hidroxilas livres da matriz PVA, pelos grupos hidrofílicos presentes nos ácidos e no óxido modificado que impede as ligações de hidrogênio com a água, logo reduzindo a retenção do fluido [61].

Por essa razão, as membranas com menores valores de grau de inchamento foram as de 6% de óxido pelos dois grupos de agentes de reticulação, mas ainda satisfatórios para a umidade necessária a operação da célula [65].

O grau de inchamento da membrana compósitas de PVA aumenta com a temperatura devido a maior energia térmica dos seus componentes (prótons, água e cadeias do polímero) gerando maior volume livre, em comparação com uma temperatura mais baixa, e fornecendo maior mobilidade das cadeias, o que permite que maior quantidade de água penetre na membrana, fato evidenciado nas figuras 29 e 30 nos testes de 30° e 60°C, nessa temperatura a membrana de PVA pura se dissolve por completo, enquanto que a 80°C algumas membranas compósitas obtiveram a redução do seu inchamento, relacionada a uma perda da massa proveniente da solubilidade da mesma, fator esse que pode ser explicado pela baixa estabilidade dimensional das membranas nessa temperatura, onde inicia-se a degradação dos filmes poliméricos [111,114].

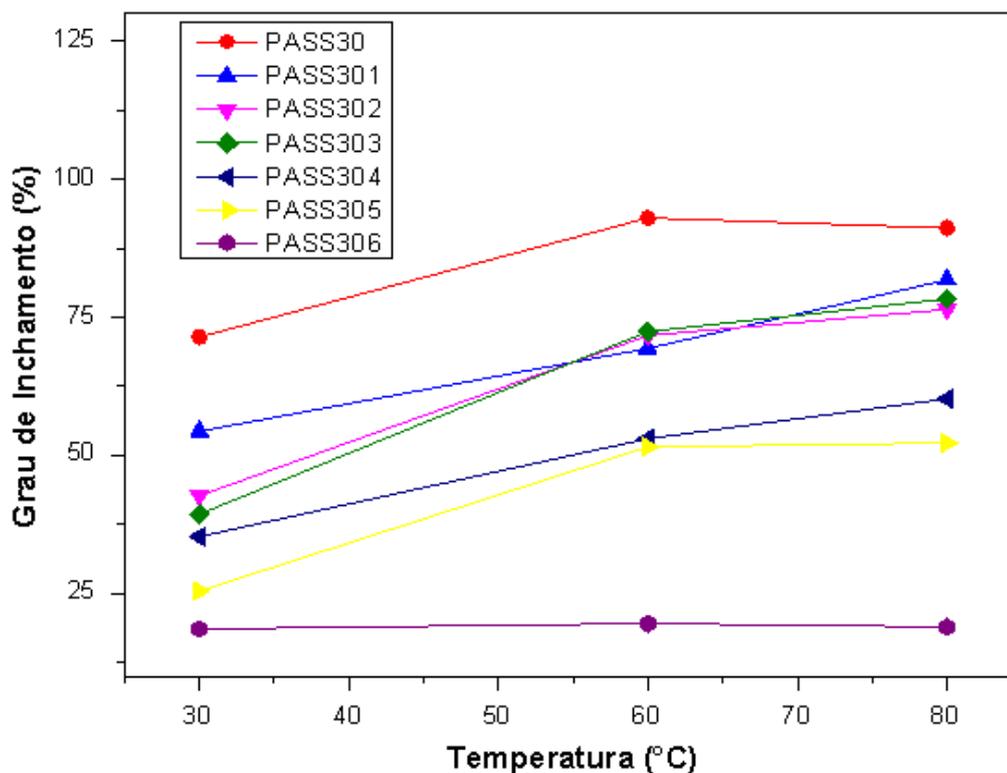


Figura 30. Grau de Inchamento das membranas de PVA e do grupo ASS. [Próprio Autor].

Para os diferentes ácidos introduzidos ao filme polimérico, este comportamento manteve-se o mesmo, apesar dos melhores valores obtidos ser do agente de reticulação ASS por apresentar maiores valores de grau de inchamento. O ambiente ácido, na presença do grupo sulfônico, favorece a esterificação, conseqüentemente a reação de reticulação. Com o aumento da quantidade de ligações cruzadas, ocorre o decréscimo do volume livre da membrana, ou seja, a redução do grau de inchamento [53,115]. Então, com o aumento da concentração de $-SO_3H$ na cadeia polimérica, além do teor de grupos aromáticos apolares característico desse grupo, menor será sua retenção ao fluido frente as membranas de ASF [37,61].

5.4 Capacidade de Troca Iônica (IEC)

O maior interesse em membranas poliméricas para células a combustível de troca protônica é a presença de carga negativa em sua estrutura que irá ligar-se ao próton do hidrogênio. A capacidade de troca iônica (IEC) se faz necessária pois ela

é definida como o número de miliequivalentes de íons em 1g de polímero seco. Ela fornece uma indicação dos grupos de troca de íons presentes na espinha dorsal do polímero, os quais são responsáveis pela condução de prótons, sendo uma aproximação indireta e confiável da condutividade de prótons [4, 140,141].

A Figura 31 encontram-se os valores de capacidade de troca iônica (IEC) das membranas compósitas de PVA sintetizadas com variações de concentração de óxido de 1 a 6% em peso. Tais propriedades são funções do teor de hidroxila do PVA e do AR, visto que o agente introduz novos grupos hidrofílicos à cadeia de PVA [5, 37,65].

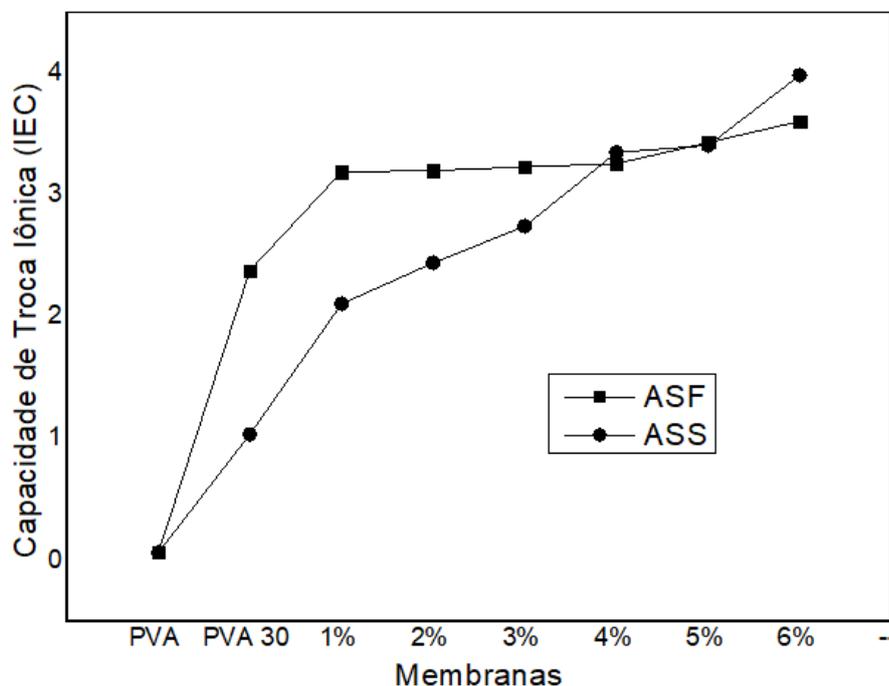


Figura 31. Valores de capacidade de troca iônica (IEC) das membranas sintetizadas. [Próprio Autor].

Pelos resultados crescentes de IEC exibidos na Figura 31, comprovou-se a inserção dos grupamentos sulfônicos presentes nos ácidos e nas partículas de óxido de estanho modificado. A capacidade de troca iônica das membranas aumentou juntamente com a inserção das partículas modificadas, isto é, altos valores de IEC representam a presença de suficientes grupos hidrofílicos livres para o transporte de prótons [52,58,65].

O PVA é um polímero que não apresenta grupo condutor em sua estrutura, logo a troca de íons para essa membrana obteve-se um valor muito pequeno de

IEC, $0,06 \text{ meqg}^{-1}$, devido à sua incapacidade de transportar íons. Já nas membranas que possuem o grupamento sulfônico (tanto dos ácidos quanto da modificação da partícula de óxido), há melhora significativa, pois a troca de íons é proporcional a quantidade de grupamentos disponíveis para condução [118,119].

Foi possível verificar que o aumento da capacidade de troca iônica aumentou com o aumento da porcentagem da partícula modificada, resultando em um aumento nos aglomerados iônicos formados pela funcionalização, já que todas as membranas possuem a mesma quantidade de ácido. Ou seja, aumentou-se a presença de grupos hidrofílicos livres para o transporte de prótons [118,119].

Como esperado, o melhores e maiores resultados de IEC foram obtidos pelas membranas com 6% de partícula. Num valor de $3,6 \text{ meqg}^{-1}$ para o grupo ASF e $3,9 \text{ meqg}^{-1}$ para o ASS.

Nota-se que as membranas reticuladas pelo grupo ASS exibiram valores superiores em relação aos filmes tratados com ASF. Seus valores de IEC vão crescendo gradativamente com o aumento da partícula, pois sua cadeia linear deixa os grupos sulfônicos mais livres para serem detectados. Já as membranas do grupo ASF após a introdução de 1% de partícula tem pouca variação, fato que possivelmente está associado à presença de anéis aromáticos, mantendo a mobilidade do grupo $-\text{SO}_3\text{H}$ através do impedimento estérico, o grande volume ocupado que dificulta a maior troca de H^+ da membrana com o Na^+ da solução [7].

O grupo ASF apresentou melhores respostas frente às análises anteriores. Enquanto o grupo sulfônico impede o excessivo inchamento da membrana, ele dissocia facilmente em meio aquoso, favorecendo a reticulação através do meio ácido catalítico [7, 37].

Apesar do beneficiamento do aumento da concentração de $-\text{SO}_3\text{H}$ a ligações cruzadas, a baixa retenção de umidade e o alto teor do grupo hidrofílico compromete outras propriedades, como a resistência mecânica da membrana ao promover rigidez, e pouca flexibilidade para aplicação em célula a combustível [5, 37]. A partir desta problemática, Liu [120] constatou que a fim de controlar efetivamente a morfologia do polímero e a nanoestrutura iônica, a escolha de uma CC deveria basear-se em valor moderado de IEC e alta condutividade de prótons. A Nafion 117 apresenta IEC $0,9 \text{ meq.g}^{-1}$ considerado um valor mediano, porém é a membrana onipresente no mercado com alta condutividade de prótons ($5,8 \text{ mS.cm}^{-1}$) [65, 121].

5.5 Teste de Estabilidade Oxidativa – Reagente de Fenton

O uso de membranas compósitos orgânicas e inorgânicas pela incorporação de cargas inorgânicas, na matriz polimérica, pode afetar significativamente as propriedades da matriz. As membranas compósitos exibem melhor *crossover*, estabilidade térmica, mecânica, dimensional e oxidativa [122]. Grupos radicais de hidroxila (OH) e de peroxila (H_2O_2) são produzidos durante a operação da célula a combustível. Esses radicais são responsáveis por atacar a matriz da membrana causando a degradação da mesma, através da interação do peróxido de hidrogênio com sais de ferro [122]. Todas as membranas sintetizadas foram submetidas ao teste de Fenton para analisar a estabilidade oxidativa das membranas [52, 122, 123].

As figuras 32 e 33 exibem os resultados obtidos em relação a quantidade em massa modificada das membranas após imersão em ambiente oxidativo.

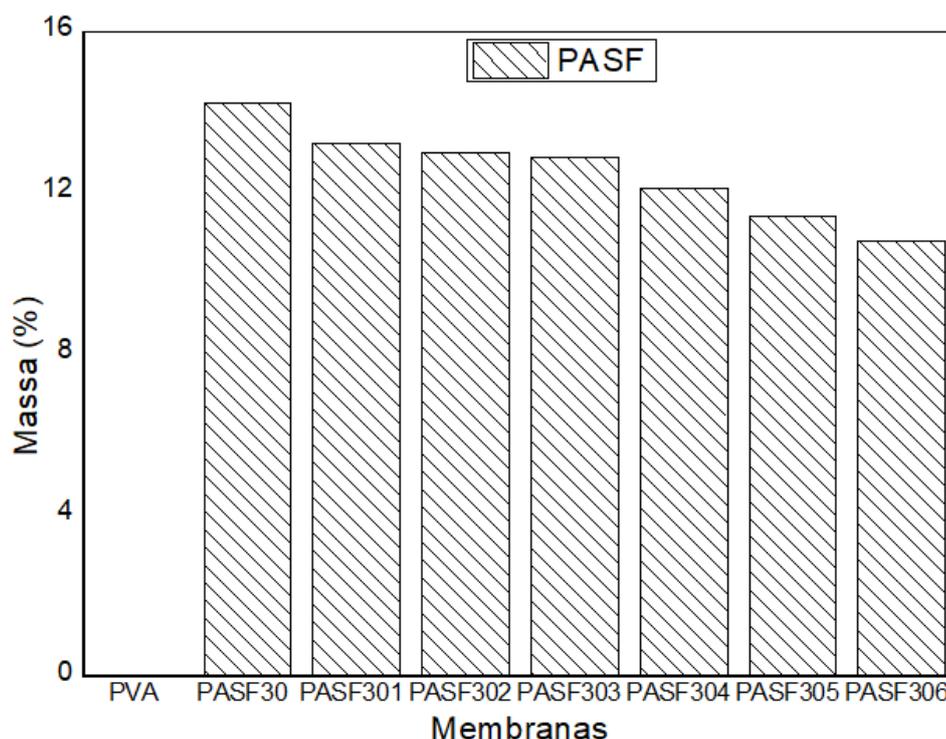


Figura 32. Valores do ensaio de estabilidade oxidativa (Fenton) das membranas sintetizadas pelo grupo ASF. [Próprio Autor].

Foi possível observar a baixa resistência à oxidação da membrana de PVA puro, pois o polímero não resistiu até o término do teste e dissolveu por completo, sendo assim, não foi possível medir a sua massa final. Todas as membranas reticuladas sintetizadas nesse trabalho apresentaram resistência melhor do que a do polímero puro, pois nenhuma membrana foi solubilizada. Quanto a inserção da partícula inorgânica, notou-se que o aumento da porcentagem de óxido aumentou a resistência oxidativa observada pela menor diferença de massas entre a membrana antes e após o teste. Com também citado por A.Sahin [5] em seu trabalho, tal comportamento pode ser justificado devido ao tamanho micrométrico do dióxido de estanho modificado que ao ficar entre as cadeias poliméricas dificulta o ataque químico do PVA. As membranas sem óxido apresentaram valores de resistência oxidativa intermediárias, como o esperado [124].

Quando todos os resultados são comparados, o melhor valor de estabilidade oxidativa foi obtido pelas membranas de ASF, fato que pode ser explicado devido a presença do anel aromático na estrutura do ácido que dificulta a passagem de água pelo menor volume livre e conseqüentemente, desfavorece a troca de íons deixando a membranas desse grupo mais resistente ao reagente de Fenton.

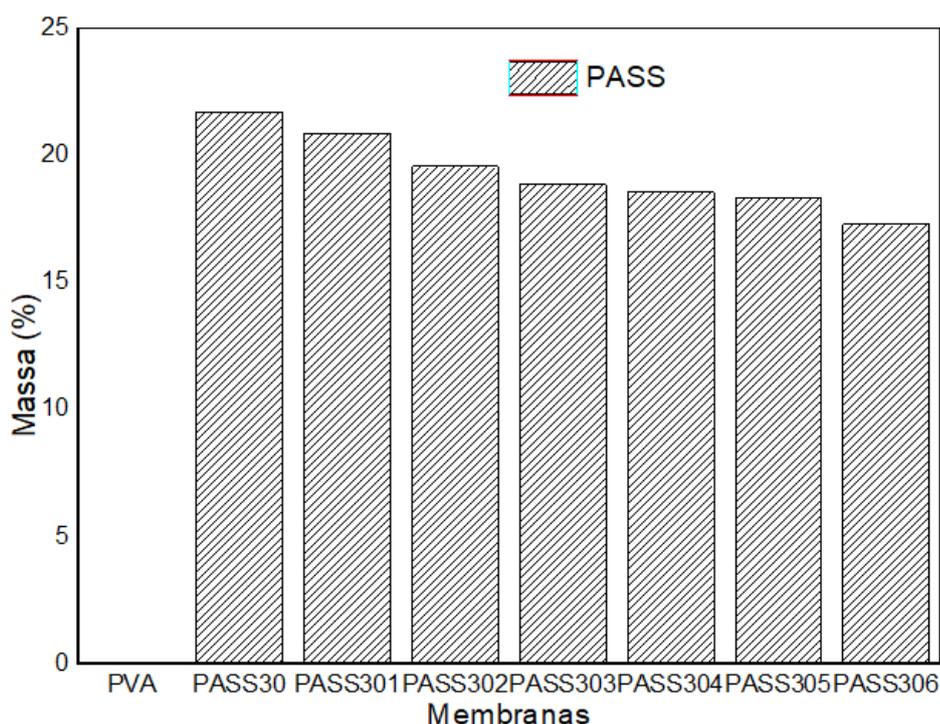


Figura 33. Valores do ensaio de estabilidade oxidativa (Fenton) das membranas sintetizadas pelo grupo ASS. [Próprio Autor].

5.6 Difração de Raios-X

A largura dos picos de difração de raios-X caracteriza o material quanto o seu grau de cristalinidade. É medido por uma junção de fatores como a impressão do instrumento e fatores físicos como tamanho dos domínios cristalinos e a presença de defeitos cristalinos. Assim, as imperfeições como: vacâncias, discordâncias, elementos intersticiais e elementos substitucionais causam uma microdeformação na rede cristalina que podem levar ao alargamento do pico e alterar o material a um estado amorfo [126].

A medição de difração de raios X foi realizada para examinar a cristalinidade das membranas poliméricas compósitas em comparação a membrana de PVA puro e em relação aos diferentes agentes de reticulação sendo apresentadas nas figuras 34 e 35.

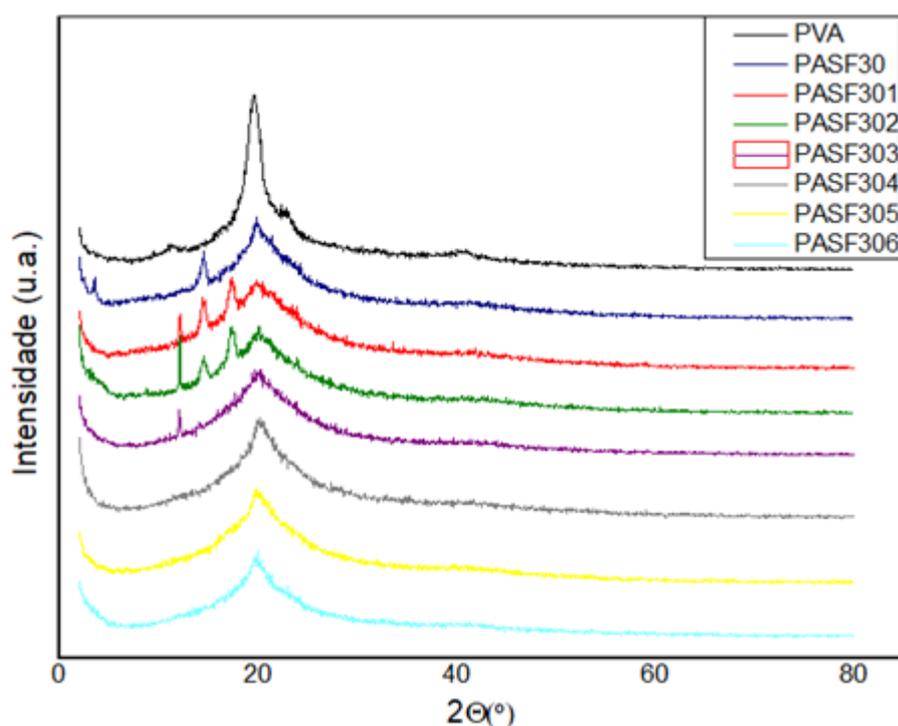


Figura 34. Difratogramas de raios-X da membrana de PVA puro e das membranas compósitas do grupo ASF. [Próprio Autor].

Sabe-se que o polímero PVA tem como característica uma estrutura semicristalina com um grande pico a um ângulo de 2θ de 20° [127,128]. Esta cristalinidade pode ser devida à forte interação da ligação de hidrogênio entre os grupos hidroxila presentes na cadeia polimérica, juntamente com a forte interação intermolecular entre as cadeias de PVA [129].

O gráfico de difração de raios X da membrana de PVA puro mostra um pico principal em $19,6^\circ$ e dois picos menores quase irreconhecíveis em $11,5^\circ$ e $40,5^\circ$ que provam a natureza semicristalina, ou seja, exibe as regiões cristalina e amorfa predominante do PVA em todas as amostras como sugere a literatura [130,131].

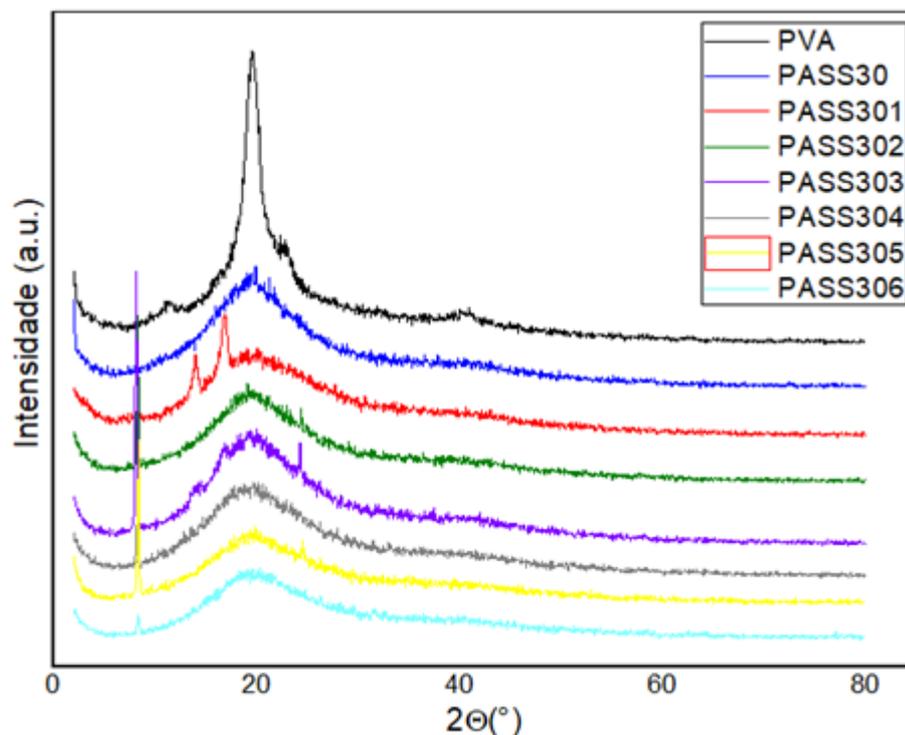


Figura 35. Difratogramas de raios-X da membrana de PVA puro e das membranas compósitas do grupo ASS. [Próprio Autor]

Entretanto, ao observar o difratograma das membranas compósitas, percebe-se um aumento do alargamento dos picos a medida que se insere maior porcentagem de óxido. Tal comportamento para a baixa intensidade dos picos pode ser associado a ligação significativa de hidrogênio entre os grupos pendentes, como os grupos sulfônico e carboxílicos, a capacidade do óxido com Tiron de reter mais água em sua estrutura, devido a presença do grupo sulfônico. Outra possibilidade é a ocorrência de defeitos do empilhamento em função do grupo pendente [103,130].

Por outro lado, o descontínuamento dos picos indica que as membranas poliméricas compósitas se tornam mais amorfas. Notavelmente, verificou-se que o grau de cristalização das membranas compósitas diminuiu à medida que foram acrescentadas as partículas de Tiron juntamente com a reação de reticulação ácida [56, 132].

Comparando o resultado obtido para os dois agentes de reticulação, nota-se que não houve deslocamento dos picos. Porém, o grupo ASF pela intensidade dos picos, apresentou maior cristalinidade comparada ao grupo ASS. Fato que pode ser explicado pela efetiva reticulação do grupo que contém anéis aromáticos em sua estrutura, favorecendo o empacotamento, menor mobilidade e melhor resistência térmica como visto no item 5.2 (vide Figura 27). O grupo ASS por possuir cadeia linear atua como um plastificante, que reduziram as fases cristalinas disponíveis na matriz de PVA [56, 132].

5.7 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As propriedades morfológicas das superfícies de membranas preparadas foram investigadas utilizando um microscópio eletrônico de varredura (MEV). A escolha da membrana eletrolítica polimérica depende do desempenho da sua microestrutura, por isso é necessária à caracterização morfológica [5,17,37,65].

A Figura 36 exibe as micrografias de MEV da (a.1) superfície e da (a.2) fratura das membranas de PVA puro, das reticuladas com (b.1 e b.2) ASF e (c.1 e d.2) ASS sem óxido, a 100°C.

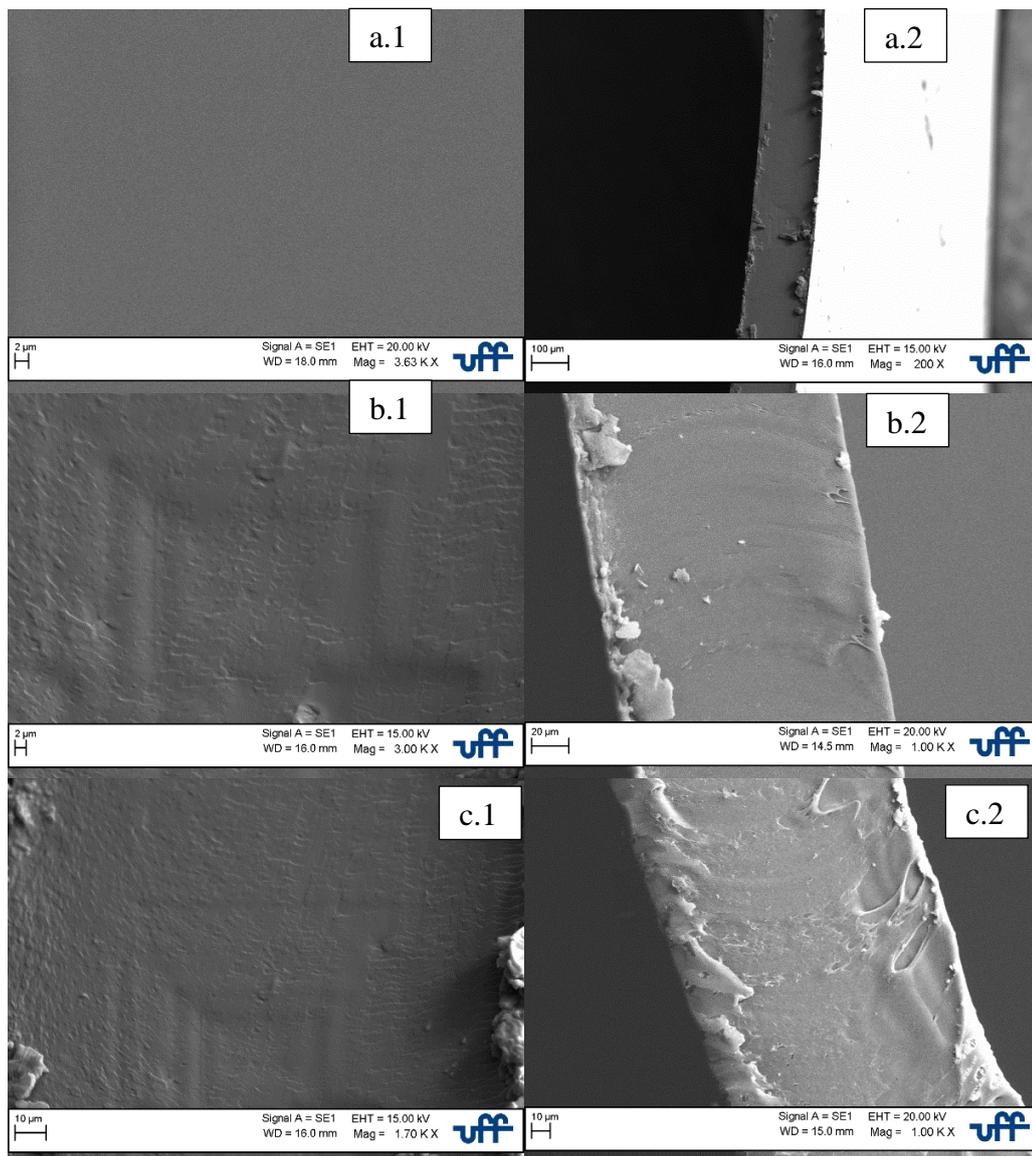


Figura 36. Micrografias de MEV da superfície e da fratura das membranas de (a) PVA puro e reticuladas com (b) ASF 30% e (c) ASS 30% a 100°C.

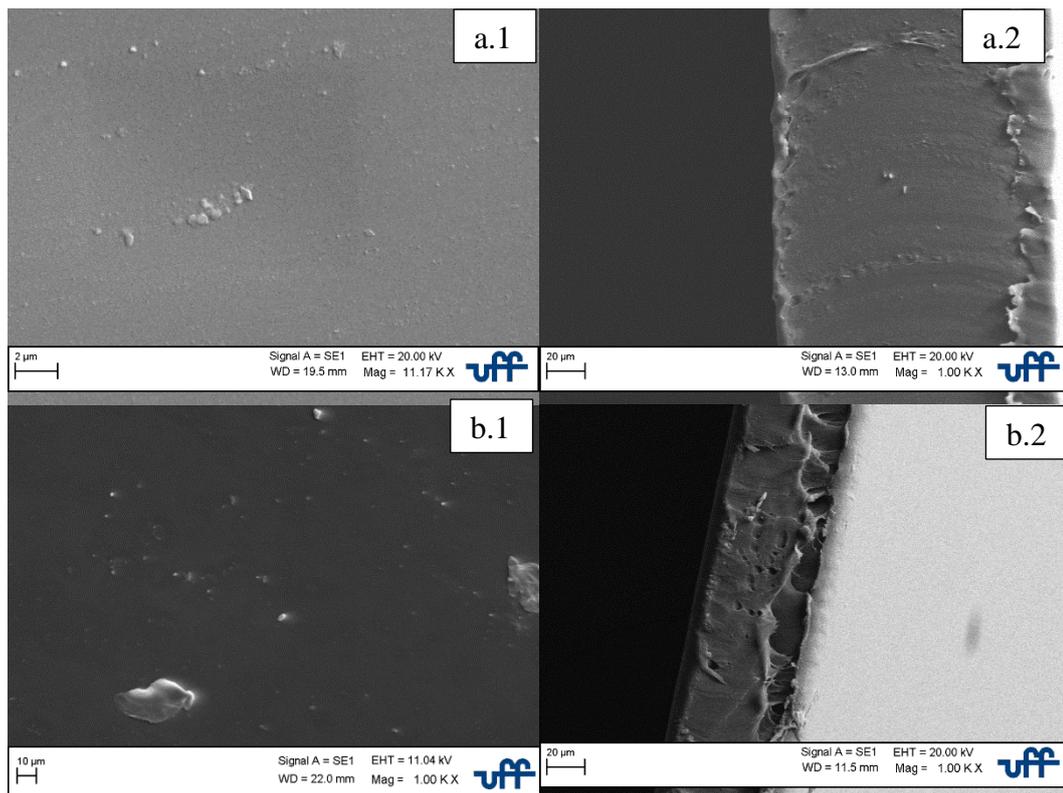
Para a membrana de PVA puro a figura 36(a) demonstra a ausência de defeitos e continuidade da superfície e da seção transversal. Pode-se observar que

esse filme tem uma superfície de membrana homogênea plana, sem quaisquer defeitos ou distorções. As imagens da seção transversal exibem a continuidade e uniformidade da membrana [65, 133].

As membranas funcionalizadas com ASF E ASS sem óxido apresentaram menor uniformidade superficial, vide as micrografias de superfície das Figuras 36(b) e 36(c), característica provavelmente relacionada à reticulação, fato corroborado pelos valores de grau de inchamento, que acarreta na separação de fases [37, 65]. A Figura 36(b) ilustra essa destacada diferença entre as fases em sua superfície, em que é possível verificar os canais hidrofílicos em relevo em uma camada contínua, provavelmente hidrofóbica. É possível observar uma estrutura mais rugosa para os polieletrólitos, isto é, devido aos grupos sulfônicos que se rearranjam de forma a se afastarem da estrutura hidrofóbica da cadeia. Nota-se que a desigualdade é mais sensível nas membranas crescidas de ácidos devido a menor concentração de grupo sulfônico na cadeia polimérica. A partir dessa relação, explica-se o fato que o filme reticulado com ASS, Figura 36(c), exibe menor separação de fases em sua superfície, ou seja, melhor homogeneidade, que pode ser explicada pela maior interação entre os grupos hidrofílicos, carboxílico do ASS e hidroxila da matriz PVA [37, 134]. Porém na micrografia de fratura, observam-se irregularidades referentes aos canais hidrofílicos formados na separação com a fase hidrofóbica.

Como citado anteriormente, a não homogeneidade da membrana está ligada a interação dos grupos hidrofílicos, inerentes aos agentes reticulantes, com a matriz polimérica, PVA. Tal interação pode ser explicada pela absorção de água, ou seja, quanto maior a interação, maior a absorção de água beneficiando a homogeneidade. Este fato aliado ao resultado de grau de inchamento confirma a melhor uniformidade da superfície do eletrólito polimérico reticulado com ASS, apresenta o filme com menor rugosidade.

A Figura 37 mostra a superfície e as imagens de secção transversal das membranas compósitas de 1% e 6% para os dois grupos ácidos diferentes com a ampliação de 11 a 20KV. Da Figura 37 observa-se que as partículas inorgânicas estão dispersas na superfície das membranas na forma de aglomerados, pode-se também ver que a rugosidade superficial das membranas aumenta gradualmente com o aumento da concentração de partícula.



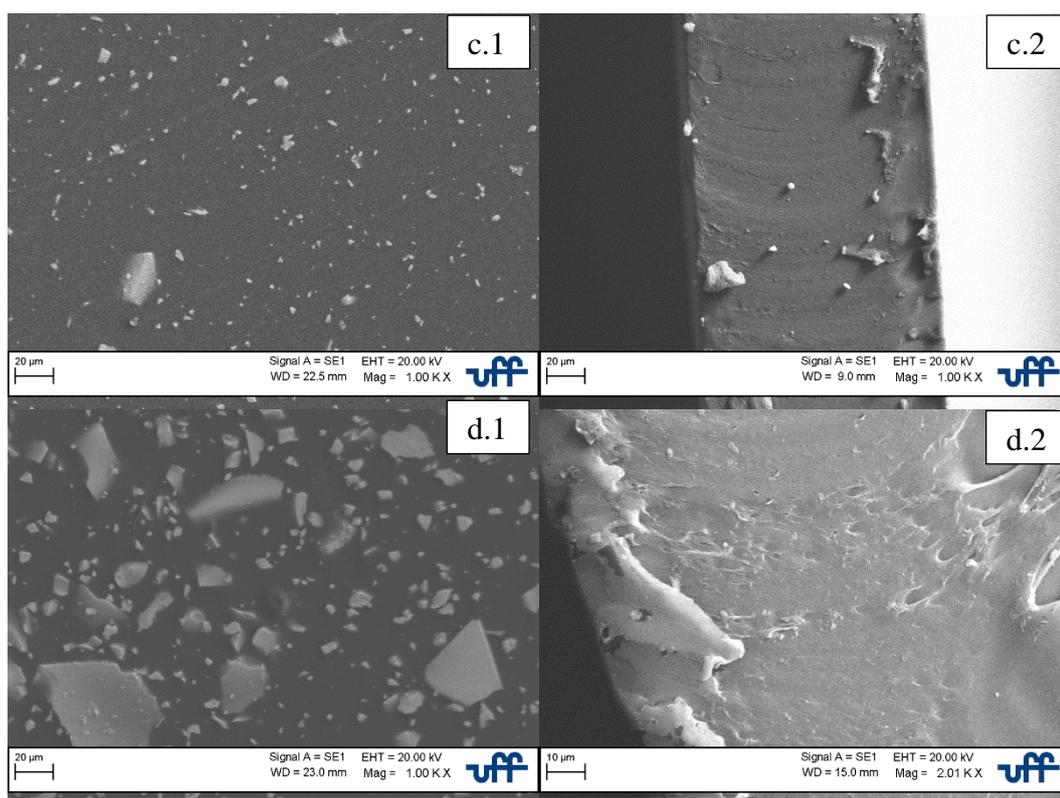


Figura 37. Micrografias de MEV da superfície e da fratura das membranas compósitas de (a.1 e a.2) ASF 1%, (b.1 e b.2) ASS 1%, (c.1 e c.2) ASF 6% e (d.1 e d.2) ASS 6% a 100°C.

Isto é explicado com base no fato de que, em comparação com as longas cadeias poliméricas, é provável que pequenas moléculas de óxido modificado vazem da matriz polimérica. O aumento da concentração desses grupos nos polímeros causa uma diminuição no espaço intersticial entre as partículas ou dos poros [37, 134, 135].

As membranas apresentam domínios contendo sítios hidrofílicos relacionados com os grupos sulfônicos na sua composição. De uma forma geral, estas membranas apresentaram rugosidade, cujo fato pode estar relacionado com a separação de fase devido aos sítios hidrofílicos ou fases hidrofílicas e hidrofóbicas. Através dos resultados de MEV, fica evidente a ótima compatibilidade entre PVA, os agentes de reticulação e o óxido modificado. As fortes interações melhoram a compatibilidade das misturas de polímeros. As vistas transversais indicam que as membranas têm uma morfologia e microestrutura uniformes e homogêneas ao longo da secção transversal e não há sinais de vazio ou aglomeração nas interfaces. As

morfologias de superfície mostram que todos os constituintes das membranas em cada composição são homoganeamente distribuídos através das membranas na direção lateral sem causar qualquer notável segregação de fase [5, 37,134].

Pode-se ver claramente que as partículas de óxido são envoltas homoganeamente na matriz polimérica e não se observou nenhum aglomerado inorgânico em ambas as amostras. A homogeneidade e a uniformidade são de extrema importância, pois equilibra os benefícios proporcionados pela interface matriz-partícula e o volume da matriz afetando a condutividade dos filmes híbridos. Fato corroborado pelo aumento da condutividade das membranas compósitas frente à membrana de PVA puro [134, 136].

5.8 Condutividade por Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS)

A condutividade iônica é uma propriedade da membrana que afeta diretamente o desempenho da célula a combustível, pois quanto maior sua condutividade, menor a resistência em série, o que facilita a descarga. Geralmente os mecanismos de transporte de prótons através da membrana são o veicular que é favorecido em meio úmido e o transporte de prótons e de água ocorre pelos canais formados pelo inchamento e o de Grotthuss, também conhecido como estrutural, que ocorre em meio de baixa umidade, onde há passagem de íons por saltos. É possível que a água ligada à membrana participe da transferência protônica pelo mecanismo de Grotthuss, enquanto que a água livre participe pelo mecanismo veicular [4,37,65].

Sendo a umidade a característica primordial para membranas do tipo PEM para a condutividade de prótons, os resultados a seguir são de membranas de PVA em estado úmido. As amostras foram imersas em água em temperatura próxima a 80°C, pois, em alta temperatura, ocorre maior difusão das moléculas de água na membrana e maior conexão com os agregados hidrofílicos, a fim de verificar somente a influência desse grupo [37]. Para que ocorra o transporte de carga nos eletrólitos poliméricos estes devem estar hidratados, para que haja ionização dos grupos sulfônicos favorecendo a passagem de carga pelo mesmo [52].

A membrana de PVA não modificada para tal teste foi imersa em água e á temperatura ambiente, visto que o polímero hidrolisado dissolve facilmente neste

fluido em alta temperatura, com a redução das forças intra e intermoleculares e, conseqüentemente, o rompimento das ligações de hidrogênio [65]. As medidas foram obtidas para cada polímero eletrólito prensado entre dois eletrodos, vide Figura 19.

Os valores de condutividade das membranas foram calculados aplicando-se a Equação 9, a partir de valores de resistências dos polímeros eletrólitos obtidos pelo ponto de intersecção entre os valores de impedância real (Z') e imaginária (Z'') nos diagramas de Nyquist, e a análise de circuitos equivalentes em software específico para tal, sendo o utilizado o software Zviewer. Os resultados apresentaram χ^2 na ordem de grandeza de 10^{-3} e RSQ abaixo de 0,5, confirmando a confiabilidade. A Figura 38 apresenta os diagramas de Nyquist em altas (gráficos em detalhe) e baixas frequências, respectivamente, obtidos para membranas preparadas com o PVA e somente os agentes de reticulação, sem modificação de óxido.

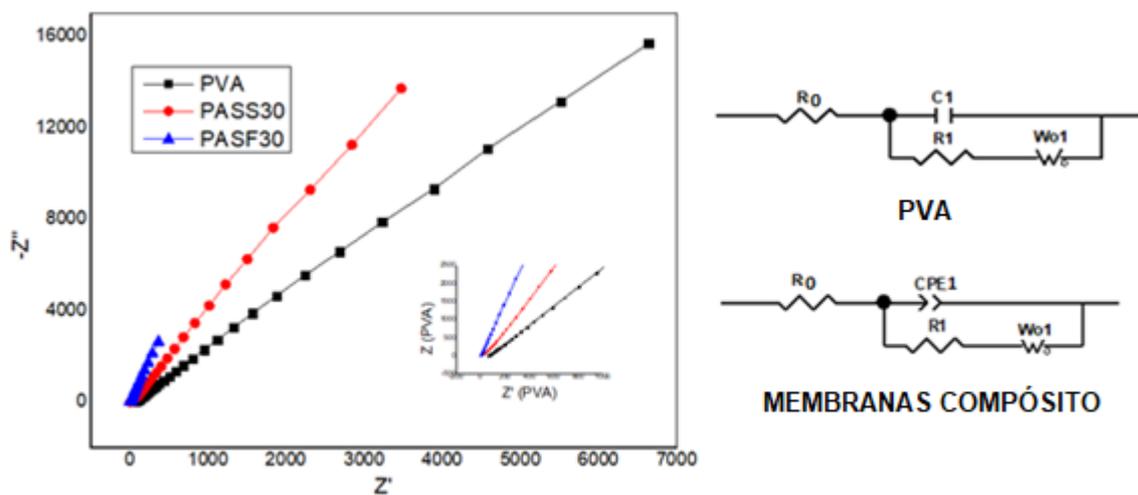


Figura 38. Nyquist e os circuitos equivalentes das membranas de PVA puro, PASF30 e PASS30.

A curva de PVA puro ilustrada no diagrama de Nyquist, em baixa frequência é obtida a impedância de polarização do polímero eletrólito enquanto em altas frequências esta polarização é nula e a impedância é descrita por uma resistência ôhmica do polímero eletrólito em paralelo com um capacitor C_1 . Os valores de condutividade dos polímeros eletrólitos, σ , foram obtidos através da medida de R_0

por simulação utilizando-se os circuitos equivalentes da Figura 38 [37,137] cujos resultados estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 : Valores dos elementos do circuito elétrico equivalente dos polímeros eletrólitos apresentados pelas membranas de PVA puro, PAFS30 e PASS30 e seus respectivos valores de condutividade.

Amostra	R₀ (Ω)	R₁ (Ω)	CPE1 (F)	C (F)	W_oR (Ω)	σ (mS.cm⁻¹)
PVA	61,090	18,42	-----	2,78x10 ⁻⁷	4,58x10 ⁻⁵	0,00106
PASF30	0,923	0,170	3,38x10 ⁻⁵	-----	3,1x10 ⁻⁴	0,8442
PASS30	5,749	0,117	3,63x10 ⁻⁶	-----	1,1x10 ⁻⁵	0,1359

A técnica de EIS pode ser utilizada para investigar o circuito equivalente do sistema de eletrodos da curva de impedância. O design e os componentes do circuito equivalente são governados pela forma dos gráficos de Nyquist e pelo tipo de reações e interações dentro do sistema de eletrodos [25,43].

Como citado no item 3.3 o circuito equivalente da membrana de PVA puro se iguala ao modelo simples proposto por Randles [138-140], no qual a resistência R₀, representa a resistência do eletrólito e a resistência interna dos materiais do eletrodo, é conectada em série com uma impedância composta por dois elementos paralelos; onde um é o capacitor com capacitância (C₁) e o elemento de reação faradaico que consiste de uma resistência de transferência de carga interfacial (R₁) em série com um elemento eletroquímico específico de difusão (W_o), também chamado de elemento Warburg [141].

Há uma parte convectiva que combina uma resistência em paralelo com um capacitor caracterizando um processo eletroquímico de oxirredução homogêneo, porém observa-se uma troca de carga muito baixa com um valor de resistência muito elevado, o que acarreta no valor baixo de condutividade, vide Tabela 5. Fato que é característico do PVA que possui condutividade próxima de zero [62,87]. O tratamento térmico eleva essa condutividade pela reação de reticulação, mas ainda não a deixa comparável a outras membranas, que apresentam valores elevados de condutividade, por não apresentarem suficientes grupos ionizáveis.

A parte difusiva apresentada em baixas frequências caracterizada pelo elemento Warburg (W_o) evidencia a transferência de massa da membrana durante o processo faradáico [62,87].

Já as membranas contendo agentes de reticulação alteram o capacitor para o elemento de fase constante (CPE) em paralelo com uma resistência em bulk R_1 , e W uma impedância de Warburg, que considera fenômenos de difusão no material [131-133]. A alteração para o CPE considera os defeitos e descreve a dupla camada elétrica de eletrodos de superfície irregular da membrana devida a homogeneidade inferior ao PVA causada pela inserção dos grupos ácidos. É possível notar que as resistências dos polímeros eletrólitos, R_0 , diminuí significativamente frente à uma carga elétrica, aumentando a troca de prótons e a condutividade das membranas.

A presença da componente W (W_0), inclinação a 45° no Diagrama de Nyquist, deve-se pela repulsão de agregados hidrofílicos (grupos sulfônicos) e hidrofóbicos (cadeia carbônica). Os agregados hidrofílicos são os *clusters* que se formam quando hidratados para a passagem de prótons, através da interação com moléculas de água, favorecendo o fenômeno da difusão [142]. Há presença de certo volume intersticial por onde ocorre a difusão através da rugosidade, fato que também confirma a presença da componente W . Outra possibilidade é a superfície do eletrodo conter alguma não uniformidade dificultando a passagem de espécies eletroativas, aumentando a resistência atribuída a componente Warburg [37,52,142].

Nas membranas compósitas, há um padrão de comportamento para cada agente de reticulação mesmo obtendo o mesmo circuito equivalente, modificado do modelo Randles, Figura 38 e 39, pois como as membranas apresentaram certa rugosidade, e imperfeições, o CPE se faz necessário, a fim de corrigir os desvios da interface entre eletrólito e eletrodo [37, 65]. As membranas reticuladas com ASF exibem tendência decrescente de resistência do eletrólito com o aumento da porcentagem de óxido modificado, a valer o aumento da condutividade protônica. A membrana que apresenta melhor resposta para este grupo é a de 6%. Tal observação era esperada, devido à composição da membrana, pois esta possui o maior teor de grupo sulfônico responsável pelo transporte de íons, confirmando a melhor performance dentre os resultados discutidos anteriormente.

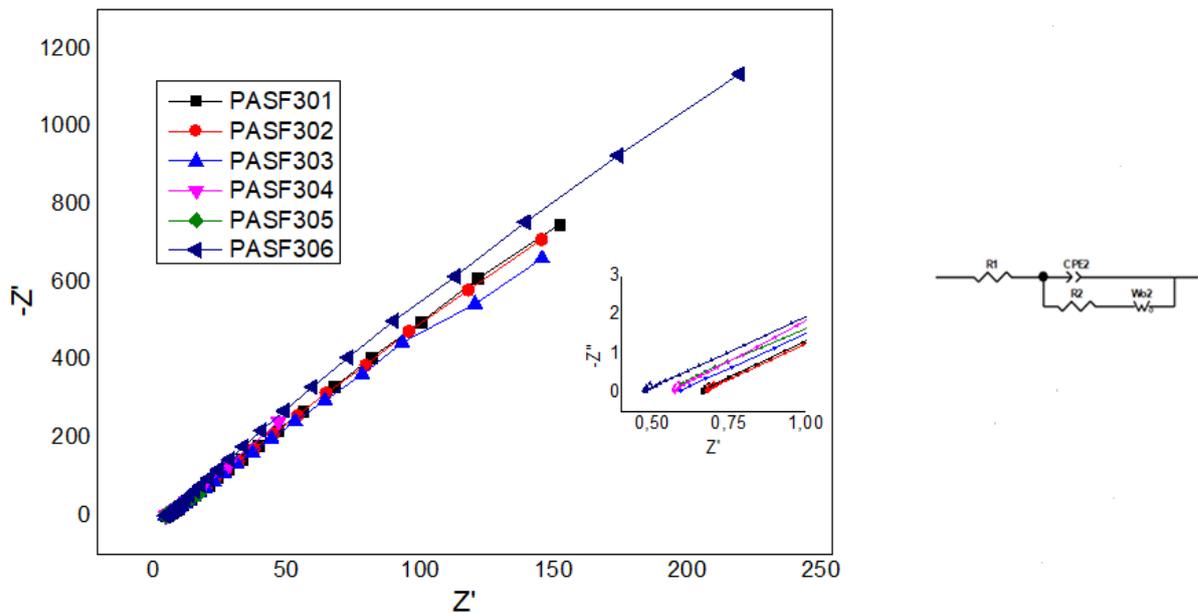


Figura 39. Nyquist e os circuitos equivalentes das membranas compósitas do grupo ASF.

No diagrama de Nyquist exibido na Figura 39 é possível observar esse comportamento semelhante entre as membranas, mas que se diferencia em valores de resistência e inclinação no componente W (W_0), quanto menor a inclinação mais troca de carga e massa ocorre o interior da membrana, logo, maior será a condutividade.

A Tabela 6 apresenta os resultados da simulação das membranas compósitas pelo grupo ASF, com os respectivos circuitos elétricos, modelados no Zviewer, bem como os valores de condutividade.

Tabela 6 - Valores dos elementos do circuito elétrico equivalente dos polímeros eletrolitos apresentados pelas membranas compósitas de ASF e seus respectivos valores de condutividade.

Amostra	R_0 (Ω)	R_1 (Ω)	CPE1 (F)	W_0R (Ω)	σ ($mS.cm^{-1}$)
PASF301	0,6603	$1,49 \times 10^{-5}$	$1,32 \times 10^{-5}$	$6,63 \times 10^{-5}$	1,081
PASF302	0,7023	5,56	$2,83 \times 10^{-5}$	$3,52 \times 10^{-7}$	1,445
PASF303	0,5602	0,0324	$3,90 \times 10^{-11}$	$4,02 \times 10^{-2}$	1,451
PASF304	0,6243	$4,26 \times 10^{-11}$	$7,08 \times 10^{-11}$	$3,01 \times 10^{-6}$	1,612
PASF305	0,5608	5,019	$4,43 \times 10^{-5}$	$1,81 \times 10^{-7}$	1,889
PASF306	0,5146	102,1	$9,13 \times 10^{-5}$	$1,1 \times 10^{-3}$	2,164

Os valores obtidos de resistência pela técnica de EIS para o grupo ASS, não seguem um padrão decrescente de resistência como as membranas de ASF,

mas apresenta pouca variação na constante W_0 . Esse comportamento confirma o fato do grupo não ter uma interação entre os grupos hidrofílicos e hidrofóbicos da membrana ou o fato desses íons não dissociarem facilmente, diferente do grupo ASF, mas os fenômenos de difusão são mais constantes [37]. Mesmo assim, a condutividade é compensada pela espessura das membranas e apresentou aumento com a adição de maior porcentagem de óxido, sendo o melhor resultado obtido para a membrana de 5% corroborando a menor resistência e menor valor de W_0 , apresentando transporte iônico favorecido.

Rhim [143] et al. observaram em seu trabalho que a membrana de PVA com 5% em peso de ácido sulfossuccínico (SSA) apresentou condutividade de prótons relativamente mais alta frente a outras porcentagens de SSA e, portanto, é um eletrólito eficaz para PEMCC que pode ser operado mesmo em baixos níveis de umidade.

A membrana ASS 6% exibe um comportamento atípico. É provável que este fato esteja relacionado com o alto grau de reticulação, reduzindo o número de grupos hidrofílicos livres que possam interagir com a água e tornando a membrana rígida. O aumento de óxido atinge um ponto de saturação de íons que torna a membrana mais compacta, ao diminuir os volumes livres disponíveis para associar com as moléculas de água, logo resultando no decréscimo de canais transportadores, consequentemente na condutividade de prótons [87,101].

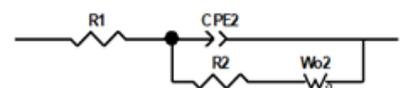
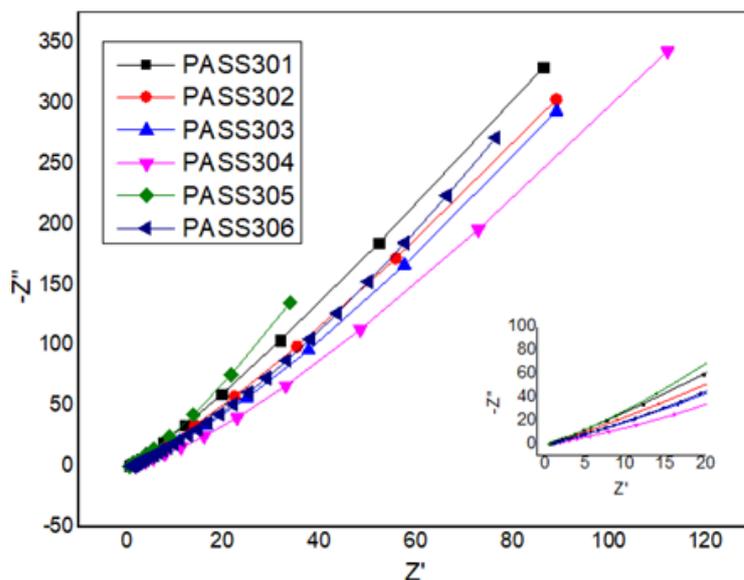


Figura 40. Diagrama de Nyquist dos polímeros eletrólitos do grupo ASS e o respectivo circuito elétrico equivalente.

Os ensaios de impedância eletroquímica mostram que a condutividade das membranas, em geral, aumenta com a maior porcentagem de óxido modificado, e como consequência a condutividade. O aumento do número de grupos sulfônicos livres na cadeia polimérica diminuiu significativamente a resistência dos polieletrólitos (R_0), observados nos diagramas de Nyquist, corroborando com o aumento dos valores de IEC. (Vide Figura 31)

A Tabela 7 apresenta os resultados da simulação das membranas compósitas pelo grupo ASS, com os respectivos circuitos elétricos, modelados no Zview, bem como os valores de condutividade.

Tabela 7 - Valores dos elementos do circuito elétrico equivalente dos polímeros eletrólitos apresentados pelas membranas compósitas de ASS e seus respectivos valores de condutividade.

Amostra	R_0 (Ω)	R_1 (Ω)	CPE1 (F)	W_0R (Ω)	σ (mS.cm⁻¹)
PASS301	0,7855	3,391	$2,23 \times 10^{-5}$	$3,04 \times 10^{-4}$	0,9920
PASS302	0,8138	6,216	$1,50 \times 10^{-5}$	$2,10 \times 10^{-4}$	0,9974
PASS303	0,8800	0,4221	$1,66 \times 10^{-5}$	$3,00 \times 10^{-4}$	1,0330
PASS304	0,9310	5,116	$2,46 \times 10^{-5}$	$2,50 \times 10^{-4}$	1,0470
PASS305	0,5921	2,66	$1,54 \times 10^{-5}$	$1,40 \times 10^{-4}$	1,9640
PASS306	0,9690	0,9900	$2,93 \times 10^{-5}$	$6,17 \times 10^{-4}$	1,1727

Os valores de condutividade corroboram com os resultados anteriores que indicam que as membranas compósitas atuam como melhores doadores de grupos hidrofílicos à membrana. Os resultados na mesma ordem de grandeza ao obtido pela membrana Nafion ($\sigma = 5,5$ mS.cm⁻¹)[65] são das membranas de 6% do grupo ASF ($\sigma = 2,1$ mS.cm⁻¹) e a 5% do grupo ASS ($\sigma = 1,96$ mS.cm⁻¹) como mostrado na Tabela 8.

As curvas do diagrama de Nyquist dos polímeros eletrólitos que apresentaram os melhores resultados de condutividade foram organizados na Figura 41.

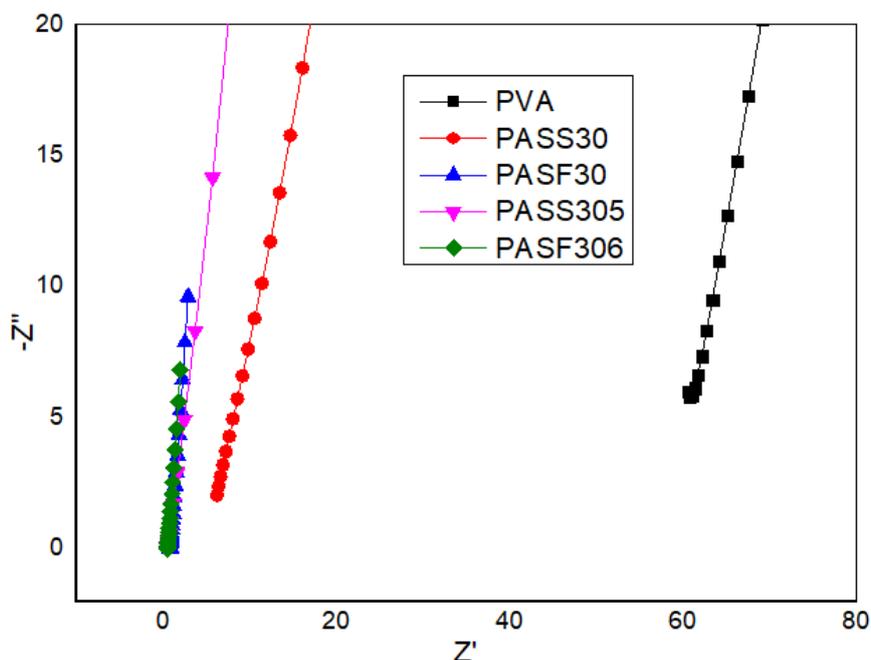


Figura 41. Diagrama de Nyquist das melhores membranas em comparação com as membranas de PVA puro e sem óxido.

A Figura 41 ilustra o Diagrama de Nyquist das membranas de PVA puro, ASS30 e ASF30 em comparação com as melhores membranas 6% ASF e 5% ASS a fim de avaliar o comportamento da condutividade quanto ao grupo hidrofílico inserido. Como já verificado, as membranas reticuladas com grupo sulfônico, exibiram o comportamento esperado: o aumento da concentração do grupo $-\text{SO}_3\text{H}$ com a condutividade do polímero eletrólito [141]. As membranas de ASF apresentam melhores resultados em outras análises devido à efetividade hidrofílica e ótima capacidade em dissociar-se, mesmo em baixa umidade, garantindo boa condutividade de prótons.

Tabela 8 - Valores de resistência e condutividade para as melhores membranas de PVA sintetizadas e a membrana base Nafion 117.

Amostra	GI (%)	IEC (meq.g^{-1})	Resistência (Ω)	Condutividade (mS.cm^{-1})
PASF306	3,45	3,98	0,5146	2.164
PASS305	25,47	3,40	0,5921	1,964
Nafion 117	-	-	1,94	5,529

As membranas de ASS 5% e ASF 6% confirmam a força hidrofílica do grupo sulfônico, principalmente por apresentarem alto IEC, 3,40 meq.g⁻¹ e 3.98 meq.g⁻¹, respectivamente, conforme descreve a literatura para polímeros sulfonados. Como visto no item 5.4, membranas reticuladas com o grupo -SO₃H exibem maior separação de fases hidrofílica e hidrofóbica que caracteriza a maior IEC, principalmente devido à evidente diferença de polaridade entre as fases. A alta resistência térmica e razoável condutividade, em baixa umidade, das membranas sulfonadas são características interessantes para a aplicação em células a combustível que operam em altas temperaturas [120,144]. Nas membranas analisadas com o grupo ASF, não se observou a influência das ligações conjugadas do anel aromático na condutividade de prótons.

É possível observar que as membranas de ASS exibem discreta diferença em seu comportamento, pela sobreposição das curvas. Essa sensível divergência está associada à hidratação que incham os canais por onde ocorre a passagem de prótons, conseqüentemente elevando a condutividade da membrana, possivelmente associada ao transporte veicular através da formação/quebra de ligações covalentes combinadas com o processo de transporte difusão/migração, fato que a deixa compatível com a membrana de ASF que apresentou melhores resultados nas outras caracterizações e possivelmente um transporte pelo mecanismo de Grothuss, salto de superfície, difusão e convecção via permeação e arrasto osmótico [4, 37,145].

A técnica de raios-X confirma o resultado citado anteriormente, a Figura 33 exibe a presença dominante da fase amorfa para o grupo ASS. A cadeia linear desse grupo de natureza amorfa resulta em maior difusão iônica que cria vias de condução para os portadores de carga, característica evidente em polímeros amorfos que possuem estrutura flexível com maior mobilidade e grau de inchamento como apresentado por esse grupo. Já o grupo ASF tem estrutura mais cristalina devido ao maior empacotamento, menor mobilidade, efetiva reticulação e resistência térmica [132, 146].

Os valores de resistência e condutividade da Nafion 117 estão de acordo com os artigos de base [147].

Através dos resultados de EIS, é possível constatar que o efeito de uma boa reticulação e o grau de inchamento tem potencial em influenciar a condutividade, tal

efeito pode estar atribuído à acidez do meio, à temperatura empregada para realizar as ligações cruzadas e a interação entre os grupos, características necessárias à reação de esterificação. As membranas altamente reticuladas, mesmo com alto teor de grupo hidrofílico, absorvem menos água em consequência da redução de sítios e volumes livres, diminuindo assim os canais e regiões hidratadas para a passagem de prótons. Devido a este fato, a condutividade é altamente dependente do teor de água na membrana [87,141].

5.9 Testes em Protótipo de Célula a Combustível - Polarização

As curvas de polarização permitem avaliar o comportamento das membranas em uma PEMCC. As membranas compósitas que apresentaram melhores resultados juntamente com as membranas sem óxido de cada grupo ácido foram selecionadas para a produção dos MEAs, pois foram aquelas que apresentaram maiores diferenças de valor de condutividade e estabilidade dimensional, sendo que as de 5% para ASS e 6% para ASF foram as melhores membranas comparadas a Nafion [4, 9].

A Figura 42 apresenta as curvas de potencial de densidade de potência em função da densidade de corrente das membranas compósitas. A pressão dos gases de H_2 e O_2 na célula foi de 1 atm, mantido a temperatura ambiente durante a operação de descarga.

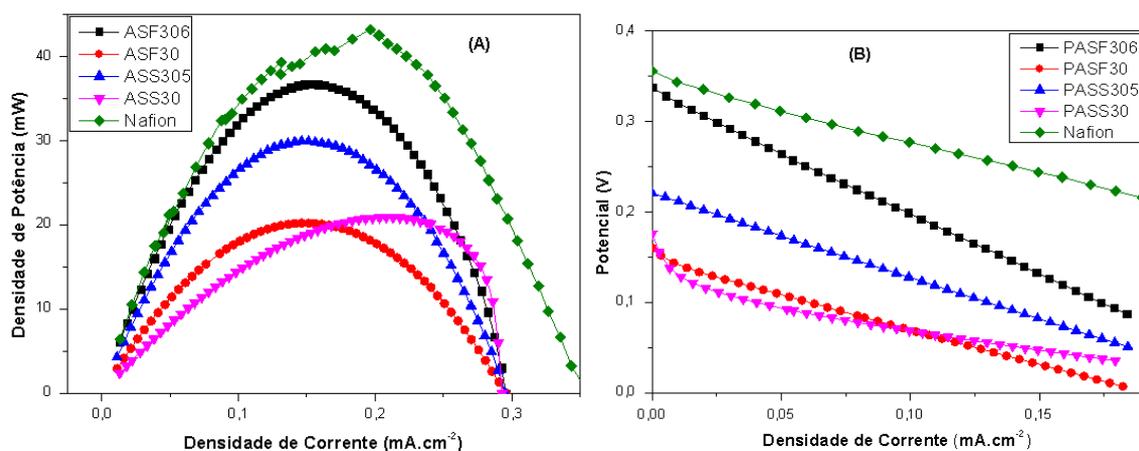


Figura 42. (A) Curvas de potencial de densidade de potência x densidade de corrente e (B) Potencial x Densidade de Corrente das membranas compósitas.

O tratamento ácido e a inserção de grupos doadores de prótons como o $-\text{SO}_3\text{H}$ são parâmetros importantes que afetam o desempenho do MEA de forma positiva. Os resultados estão de acordo com os resultados da condutividade de prótons. A capacidade de absorção de água da membrana, a presença de grupos SO_3H na cadeia e a presença de contribuição inorgânica influenciaram o desempenho da célula. O mecanismo de transferência de prótons é mais fácil de alcançar devido aos grupos ativos de SO_3H . Portanto, o desempenho da célula da membrana PVA com adição de óxido é superior ao desempenho da célula das membranas contendo somente agentes de reticulação ácido (PASF30/PASS30). A adição de óxido modificado com Tiron na estrutura afetou o grau de hidratação, assim como a condutividade do próton, e esse fator influencia o desempenho da célula. Os dados de desempenho das membranas de PVA compósitas sintetizadas são próximas à membrana comercial Nafion 117 medidas nas mesmas condições de operação [5,43].

Os dados de potencial de circuito aberto (OPC), de corrente máxima alcançada durante a descarga da célula e potência máxima, obtidos pela análise das curvas de polarização e da densidade de potência, são apresentados na Tabela 9:

Tabela 9 - Potencial de circuito aberto (OCP), densidade de corrente máxima e densidade de potência das membranas compósitas.

Membrana	OCP(V)	$I_{\text{máx}}(\text{mA.cm}^{-2})$	$P_{\text{máx}}(\text{mW.cm}^{-2})$
ASF306	0,33	0,15	36,72
ASS305	0,22	0,14	29,94
ASF30	0,16	0,15	20,21
ASS30	0,18	0,18	20,90
Nafion	0.35	0,19	43,19

A fim de elucidar cada fenômeno de polarização devido à transferência de carga e aos efeitos de transporte de massa e resistência, foram realizadas novamente análises de EIS durante a descarga da célula no potencial de seu respectivo OCP. Essa avaliação das propriedades elétricas das membranas se faz necessária para aplicá-las como em membranas trocadoras de prótons. Os

diagramas de Nyquist e a simulação do circuito elétrico equivalente para os MEAs das membranas compósitas estão apresentados na Figura 41 [4, 9 145].

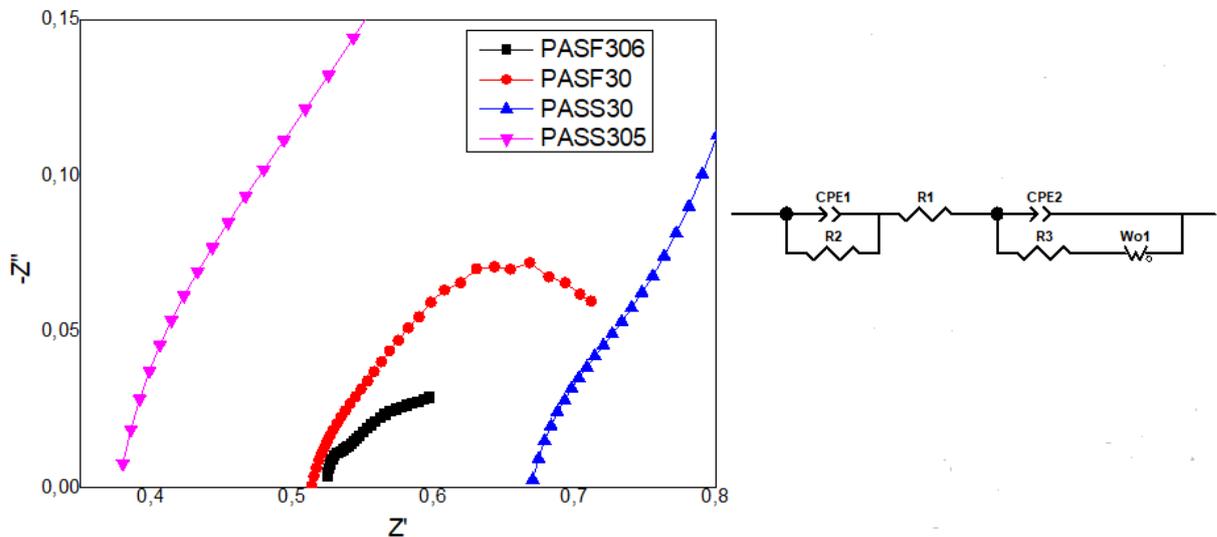


Figura 43. Diagrama de Nyquist e a simulação de circuito equivalente dos MEAs com as membranas compósitas.

A primeira parte do circuito onde encontra-se um CPE_1 em paralelo com um resistor R_2 associa fenômenos de troca de carga provenientes do cátodo (O_2). O resistor R_1 refere-se a membrana (MEA), que ao passar uma corrente comporta-se como barreira no sistema. E a última parte do circuito formado por um CPE_2 em paralelo com uma resistor R_3 em série com a componente Warburg (Wo_1) associa fenômenos provenientes do ânodo (H_2), tais como transferência de carga e massa confirmando a condutividade das membranas e a os processos de difusão, valores apresentados na Tabela 10. Esse circuito equivalente é o modelo que se ajusta melhor a uma célula a combustível. Para as duas membranas, os diagramas de Nyquist (Figura 41) apresentaram dois semicírculos achatados e acoplados, um na região de alta frequência, relacionado à transferência de carga e outro na região de baixa frequência, relacionado ao transporte de massa. Corroborando com os resultados anteriores. O achatamento dos arcos é causado pela heterogeneidade da matriz do MEA [4,5, 9, 145].

Tabela 10 - Valores dos elementos do circuito elétrico equivalente para as melhores membranas de PVA sintetizadas após a polarização.

Membrana	R₁	R₂	R₃	CPE₁	CEP₂	W₀
ASF306	0,4912	0,1696	$4,24 \times 10^{-7}$	0,4590	0,028	30,91
ASS305	0,5101	0,2888	$9,55 \times 10^{-10}$	0,6190	0,035	$3,44 \times 10^{-3}$
ASF30	0,3560	3,1180	0,1300	0,1143	0,025	27,02
ASS30	0,3706	1,4300	1,2340	0,1440	0,027	$3,53 \times 10^{-2}$
Nafion 117	2,2710	0,2890	0,2685	0,3660	0,1900	-----

Em comparação com os diagramas de Nyquist sem polarização é possível visualizar a modificação dos diagramas após a polarização, que altera fortemente seu comportamento elétrico, sendo aplicado a uma *fuel cell*.

6 CONCLUSÃO

A síntese das membranas de PVA reticuladas com ácido 4-sulfo-ftálico e ácido sulfosuccínico com a incorporação de óxido modificado foram confirmadas pelos espectros de FTIR que garantiram que a estrutura base de PVA não foi modificada mesmo com a inserção dos grupos hidrofílicos. Os termogramas de TGA indicaram uma melhora na estabilidade térmica das membranas modificadas em comparação com a membrana de PVA puro. Nota-se que a reação de reticulação por esterificação foi efetivada ao aumentar a porcentagem de óxido e facilitada pelo meio ácido em que o polímero estava inserido.

Foi observado que as membranas compósitas desenvolvidas nesse trabalho apresentaram melhor grau de inchamento em comparação ao polímero puro em meio aquoso. E que a estabilidade dimensional foi melhorada com o aumento das partículas inseridas.

Os resultados de capacidade de troca iônica indicaram que o óxido modificado interage com os sítios ativos de grupos sulfônicos do polímero e o acréscimo das partículas na base polimérica aumenta o processo de troca iônica. Os valores para os dois grupos de membranas foram muito próximos.

Os ensaios de estabilidade oxidativa mostraram que os filmes poliméricos são resistentes ao ambiente oxidativo frente ao reagente de Fenton, 100x mais que o filme de PVA puro. Ao aumentar a quantidade de óxido, a estabilidade é ainda maior reduzindo de 14 a 11% para os filmes do grupo ASF e de 22 a 18% para os filmes do grupo ASS.

A DRX mostrou a cristalinidade das membranas. O polímero base PVA de natureza semi-cristalino foi mantida, sendo para o grupo ASF, com característica semi cristalina evidente é corroborado pela melhor reticulação frente a maior resistência térmica do grupo e as membranas de ASS apresentando estrutura amorfa, corroborando também com a análise térmica.

As membranas de PVA sintetizadas, embora exibissem certa rugosidade, observado pelas imagens obtidas pelo MEV, apresentaram filmes homogêneos, boa estabilidade térmica e baixo grau de inchamento.

A condutividade das membranas compósitas medida por EIS mostrou que ao aumentar a quantidade de óxido nas membranas, a condutividade também

aumentou em consequência dos menores valores de resistência e aumento de grupos sulfônicos com capacidade doadora de prótons. O grau de inchamento também apresentou influência sobre a condutividade, haja vista que a umidade é necessária tanto ao mecanismo veicular como o estrutural.

Os testes de descarga em uma PEMCC operando a temperatura ambiente e utilizando MEAs com as membranas compósitas apresentaram bom desempenho. As membranas com óxido para os dois grupos ácidos mostraram altos valores de potência máxima e densidade de corrente máxima. Portanto, a inserção de óxido modificado a matriz polimérica de PVA aumentou a sua condutividade melhorando assim o desempenho de uma PEMCC.

A partir das análises, os fatos demonstram a potencial aplicação das membranas tipo PEM sintetizadas, funcionalizadas com grupos ácidos sulfônicos, em transportes de prótons (H_3O^+) e, a promissora aplicação em célula a combustível que operam em baixas temperaturas.

Diante do conjunto de análises, a membrana 6% ASF apresentou o melhor comportamento: filme homogêneo, plano, razoável grau de inchamento (24%), alto IEC ($3,6 \text{ meq.g}^{-1}$), condutividade na mesma ordem de grandeza que a Nafion 117 ($2,1 \text{ mS.cm}^{-1}$) e bom desempenho no protótipo de PEMCC.

7 TRABALHOS APRESENTADOS

CATIONIC MEMBRANES HYDROCARBON COMPOSITE FOR FUEL CELL APPLICATION and a digital poster presentation at the WHEC 2018 conference from June 17- 22, 2018 located at the Windsor Convention & Expo Centre in Rio de Janeiro, Brazil.

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF CATIONIC MEMBRANE BASE PVA CROSSLINKED FOR USE AS PROTON TRANSPORT MEMBRANES AS H_3O^+ and a digital poster presentation at the WHEC 2018 conference from June 17- 22, 2018 located at the Windsor Convention & Expo Centre in Rio de Janeiro, Brazil.

MEMBRANAS HÍBRIDAS CATIÔNICAS DE PVA E DIÓXIO DE ESTANHO MODIFICADO COM SAL DE FENOL RETICULADAS COM MISTURA DE ÁCIDOS de autoria de Liz Contino Vianna de Aguiar, Luís Guilherme da Silva Mattos, Larissa Aparecida Toledo Costa, Fabiana Campos do Nascimento, Fábio José Bento Brum e Ailton de Souza Gomes, foi apresentado no evento IV Congresso Ibero-Americano de Empreendedorismo, Energia, Ambiente e Tecnologia, realizado em 01/05/2018 a 24/10/2018, na cidade de Angra dos Reis.

CARACTERIZAÇÃO POR IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA COMPLEXA DE MEMBRANAS COMPÓSITOS HIDROCARBÔNICAS CATIÔNICAS E TESTE DE PERFORMANCE EM PROTÓTIPO DE CÉLULA A COMBUSTÍVEL de autoria de Larissa Aparecida Toledo Costa, Isadora Penha De Souza Ribeiro, Jonatas de Almeida Simões, Liz Contino Vianna de Aguiar, Fábio José Bento Brum. Foi apresentado no dia 24 de Outubro de 2018, No Gt 03: Direitos Fundamentais Na América Latina, Meio Ambiente E Energia, Do I Congresso Nacional de Tecnologia Ambiental, Uff/Vr.

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE MEMBRANA CATIÔNICA COMPÓSITA A BASE DE PVA MODIFICADA COM ÓXIDO DE ESTANHO ADITIVADO de autoria Costa, L.A.T.; De Aguiar, L.C.V.; Nascimento, F.C.; Gomes, A.S.; Brum, F.B.; De Castro, J.A.; De Sousa, J.O. foi apresentado por José Adilson de Castro no 23º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais (23 CBECIMAT) no período de 04 a 08 de Novembro de 2018, em Foz do Iguaçu - PR - Brasil

8 SUGESTÃO DE TRABALHOS FUTUROS

Sintetizar membranas com 30% de mistura de ácidos acrescidas de diferentes porcentagens de óxido. Caracteriza-las quanto o seu comportamento químico, térmico, estrutural, morfologicamente, sua cristalinidade, condutividade e potencial de aplicação em células a combustível.

9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] MUNUSWAMY S., NAKAMURA K., KATTA A.; **Comparing the cost of electricity sourced from a fuel cell-based renewable energy system and the national grid to electrify a rural health centre in India: A case study**, Renewable Energy, v.vol. 336, nº 11, p. 2978- 2983, 2012.

[2] MERLE G., HOSSEINY S. S., WESSLING, N.; **New cross-linked PVA based polymer electrolyte membranes for alkaline fuel cells**. Journal of Membrane Science, Volumes 409–410, p. 191-199, 2012.

[3] BALAPPA B., MUNAVALLI M. , KARIDURAGANAVAR Y.; **Development of novel sulfonic acid functionalized zeolites incorporated composite proton exchange membranes for fuel cell application**. Electrochimica Acta, Volume 296, , P. 294-307, 2019.

[4] TRINDADE, L. G.; **Membranas poliméricas para células a combustível: Estudo de resinas trocadoras de íons combinadas a líquidos iônicos**. Dissertação de Doutorado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre – RS, 2015.

[5] ALPAY S.; **The development of Speek/Pva/Teos blend membrane for proton exchange membrane fuel cells**. Electrochimica Acta, V. 271, Pages 127-136, 2018.

[6] FAROOQUI U.R., AHMAD A.L., HAMID N.A.; **Graphene oxide: A promising membrane material for fuel cells**. Renewable and Sustainable Energy Reviews, Volume 82, Part 1, P. 714-733, 2018.

[7] MATOS, B.R.; **Preparação e caracterização de eletrólitos compósitos Nafion – TiO₂ para aplicação em células a combustível de membrana de troca protônica**. Dissertação de Mestrado. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. Autarquia associada à Universidade de São Paulo, São Paulo-SP, 2008.

[8] GUTRU R., PEERA S.G., BHAT S.D., SAHU A.K.; **Synthesis of sulfonated poly(bis(phenoxy)phosphazene) based blend membranes and its effect as electrolyte in fuel cells**. Solid State Ionics, 296, p. 127-136, 2016.

[9] ROSLI R.E., SULONG A.B., DAUD W.R.W., ZULKIFLEYD M.A., HUSAINI T., ROSLI M.I., MAJLAN E.H., HAQUE M.A.; **A review of high-temperature proton exchange membrane fuel cell (HT-PEMCC) system**. International Journal of Hydrogen Energy V. 42, Issue 14, P. 9293-931, 2017.

[10] LIM J. W., LEE D., KIM M., CHOE J., NAM S., LEE D. G.; **Composite structures for proton exchange membrane fuel cells (PEMCC) and energy storage systems (ESS): Review**, Composite Structures, v. 134, p. 927 – 949, dec. 2015.

[11] ISHIKAWA, H. et al.. **Use of a sub-gasket and soft gas diffusion layer to mitigate mechanical degradation of a hydrocarbon membrane for polymer electrolyte fuel cells in wet-dry cycling**. Journal of Power Sources, n. 325, p. 35-41, 2016.

[12] IRAVANINIA, M., AZIZI, S., ROWSHANZAMIR, S.; **A comprehensive study on the stability and ion transport in cross-linked anion Exchange membranes based on polysulfone for solid alkaline fuel cells**. International Journal of Hydrogen Energy, n. 42, p.17229-17241, 2017.

[13] XIA, S.; et. al. **The application of orthogonal test method in the parameters optimization of PEMCC under steady working condition**. International Journal of Hydrogen Energy, n. 41, p.11380-11390, 2016.

[14] LEE, H. et al.. **Hydrocarbon-based polymer electrolyte cerium composite membranes for improved proton exchange membrane fuel cell durability**. Journal of Power Sources, n. 295, p. 221-227, 2015.

[15] BOLTO, B. et al.. **Crosslinked poly (vinyl alcohol) membranes**. Progress in Polymer Science, n. 34, p. 969-981, 2009.

[16] KIM, D. J.; et al.. **Characterization of the sulfonated PEEK/sulfonated nanoparticles composite membrane for the fuel cell application**. International Journal of Hydrogen Energy, n. 41, p.5793-5802, 2016.

[17] KAKATI, N.; et al.. **An approach of balancing the ionic conductivity and mechanical properties of PVA based nanocomposite membrane for DMCC by various crosslinking agents with ionic liquid**. International Journal of Hydrogen Energy, n. 40, p. 7114-7123, 2015.

[18] SCHAFFER, J. V.; **Avaliação dos parâmetros de membranas de quitosana para aplicação em células a combustível**. Universidade Federal do Paraná, Palotina, 2017.

[19] AHMAD H., KAMARUDIN S. K., HASRAN U. A., Daud W. R. W.; **Overview of hybrid membranes for direct-methanol fuel-cell applications**. International Journal of Hydrogen Energy, v. 35, nº 15, p. 2160 – 2175, 2010.

[20] SILVA, D. E.S. L.; **Síntese e caracterização de membranas condutoras híbridas baseadas em poli (éter imida) para uso em célula a combustível.** Tese de Doutorado em Engenharia Química, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, RJ-Junho, 2011.

[21] JING Z., JINLY Q., GAOPENG J., LINGLING L., YUYU L., JING Z.; **Cross linked poly (vinyl alcohol/ poly (diallyldimethylammonium chloride) as anion-exchange membrane for fuel cell applications**, Journal of Power Sources, v. 240, p. 359-367, oct. 2013.

[22] GONZÁLEZ-GUISASOLA, C.; RIBES-GREUS A. **Dielectric relaxations and conductivity of cross-linked PVA/SSA/GO composite membranes for fuel cells.** Polymer Testing, n. 67, p.55–67, 2018.

[23] WITT, M. A.; **Quitosana enxertada com anidrido ftálico e blendas de quitosana/poli (vinil álcool) / ácido sulfossuccínico para aplicação como condutores protônicos.** Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2018.

[24] AGUIAR, L. C. V.; **Membranas de speak e óxido de estanho IV para aplicação em célula a combustível.** IMA - UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO, RJ-2016.

[25] EBENEZER D., PRATHAP H.; **Effect of crosslinked poly(vinyl alcohol)/sulfosuccinic acid ionomer loading on PEMCC electrode performance.** International Journal of Hydrogen Energy, V. 42, Issue 7,P. 4302-4310, 2017.

[26] LYANG Z., XUE L., SHUBO W., WEIWEI L., XUEKE W., SITONG C., JING C., XIAOFENG X.; **Proton exchange membranes prepared via atom transfer radical polymerization for proton exchange membrane fuel cell: Recent advances and perspectives.** International Journal of Hydrogen Energy, V. 42, Issue 50, P. 30013-30028, 2017.

[27] BLANCO, L. A. T. **Síntese e caracterização de polímeros epoxídicos sulfonados para membranas de células a combustível do tipo PEM.** 2011. 127 f. Dissertação (Mestrado em Ciências). Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2011.

[28] LUPATINI, K. N.; **Desenvolvimento de membranas de quitosana para aplicação em células a combustível.** Universidade do Oeste do Estado do Paraná-UOEP-, Cascavel, Paraná – PR, 2016.

[29] PEIGHAMBARDOUST, S. J.; AMJADI, M. **Review of the proton exchange membranes for fuel cell applications**. International Journal of Hydrogen Energy, v. 35, p. 9349 – 9384, 2010.

[30] LAJUNEN, A.; LIPMAN, T. **Lifecycle cost assessment and carbon dioxide emissions of diesel, natural gas, hybrid electric, fuel cell hybrid and electric transit buses**. Energy, n. 106, p. 329-342, 2016.

[31] CHEN, B. **Mitigation studies of carbon corrosion by optimizing the opening size of the cathode outlet in a proton exchange membrane fuel cell with dead-ended anode**. Energy Conversion and Management, n 119, p. 60-66, 2016.

[32] MORANCHO, J. M. et al.. **Kinetic studies of the degradation of poly (vinyl alcohol) – bases proton-conducting membranes at low temperatures**. Thermo chimica Acta, n. 521, p. 139-147, 2011.

[33] SANTOS, A.R.; **Análise por impedância eletroquímica on-line de conjuntos eletrodo/membrana (MEA) de células a combustível a membrana polimérica (PEMCC)**, Ipen, USP, São Paulo, 2007.

[34] FREIRE, T. J. P; GONZALEZ, E. R.; **Journal of Electroanalytical Chemistry** 503 (1), 57-68, 2001.

[35] PAGANIN, V.A.; OLIVEIRA, C. L. F.; TICIANELLI, E. A.; SPRINGER, T. E; GONZALEZ, E. R.; **Modelistic interpretation of the impedance response of a polymer electrolyte fuel cell**. Electrochimica Acta, v. 43, n. 24, p. 3755-3760, 1998.

[36] SHARAF, O. Z.; ORHAN, M. F. **An overview of fuel cell technology: Fundamentals and applications**. Renewable and Sustainable Energy Reviews, n. 32, p. 810-853, 2014.

[37] BRUM, F. J. B.; **Membranas catiônicas a base de poli(indeno) sulfonado/PVA para uso como eletrólito em célula a combustível tipo PEMCC**. Tese de Doutorado, UFRGS - Porto Alegre, 2013.

[38] LOSER, Neiva. **Desenvolvimento de membranas mistas a base de Poli(Indeno) Sulfonado e PVA reticulado com objetivo de aplicação em células a combustível do tipo PEM**.

[39] SANTOS, A. R. dos. **Análise por impedância eletroquímica “on-line” de conjuntos eletrodo/membrana (MEA) de células a combustível a membrana polimérica (PEMCC)**. Tese de Doutorado, IPEN – São Paulo, 2007.

[40] WEBER, A.Z.; NEWMAN, J. Modeling Transport in Polymer-Electrolyte Fuel Cells. **Chemical Reviews**, **104**(10): p. 4679-4726, 2004.

[41] MORANCHO, J. M. Thermal analysis of enhanced poly(vinyl alcohol)-based proton-conducting membranes crosslinked with sulfonation agents for direct methanol fuel cells. **Journal of Applied Polymer Science**,. **124**(S1): p. E57-E65. 2012.

[42] KREUER, K. D. Transport in Proton Conductors for Fuel-Cell Applications: Simulations, Elementary Reactions, and Phenomenology. **Chemical Reviews**,. **104**(10): p. 4637-4678, 2014.

[43] EBENEZER, D. DESHPANDE A.P., HARIDOSS P.; **Cross-linked poly (vinyl alcohol) / sulfosuccinic acid polymer as an electrolyte/electrode material for H₂-O₂ proton exchange membrane fuel cells**. J Power Sources, 304, pp. 282-292 (2016).

[44] LINARDI, M.; et al. **Determinação experimental da curva de polarização de uma célula a combustível tipo PEM**. Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica, 2017.

[45] PONSEGGI, A. R. e FURTADO, J. G. de M.; **Análise empírica do desempenho de uma célula a combustível unitária do tipo PEMCC**. Universidade Federal Fluminense, Departamento de Engenharia Química, COBEQUIC, 2015.

[46] CHIKH, L. et al.. **(Semi-)Interpenetrating polymer networks as fuel cell membranes**. Journal of Membrane Science, n. 368, p. 1-17, 2011.

[47] JOUIN, M. et al.. **Degradations analysis and aging modeling for health assessment and prognostics of PEMCC**. Reliability Engineering and System Safety, n. 148, p. 78-95, 2016.

[48] PENG, Kang-Jen et al.. **Nanohybrids of graphene oxide chemically-bonded with Nafion: Preparation and application for proton exchange membrane fuel cells**. Journal of Membrane Science, n. 514, p. 86-94, 2016.

[49] SOOD, Rakhi et al.. **Electrospun nanofibre composite polymer electrolyte fuel cell and electrolysis membranes**. Nano Energy, n. 26, p. 729-745, 2016.

[50] WANG; Y. et al.. **A review of polymer electrolyte membrane fuel cells: Technology, applications, and needs on fundamental research.** Applied Energy, n. 88, p. 981-1007, 2011.

[51] VIJAYALEKSHMI, V.; KHASTGIR, Dipak. **Eco-friendly methanesulfonic acid and sodium salt of dodecylbenzene sulfonic acid doped cross-linked chitosan based green polymer electrolyte membranes for fuel cell applications.** Journal of Membrane Science, n. 523, p. 45-59, 2017.

[52] BRUM, F. J. B. et al.. **Synthesis and characterization of a new sulphonated hydrocarbon polymer for application as a solid proton-conducting electrolyte.** Solid State Ionics, n. 263, p. 62-70, 2014.

[53] LOBATO, J. et al.. **Enhancement of high temperature PEMCC stability using catalysts based on Pt supported on SiC based materials.** Applied Catalysis B: Environmental, n. 198, p. 516-524, 2016.

[54] MOHAMMAD, J. P. et al.; **Investigation of physicochemical and electrochemical properties of recast Nafion nanocomposite membranes using different loading of zirconia nanoparticles for proton exchange membrane fuel cell applications.** Materials Science for Energy Technologies V. 1, Issue 2, P. 146-154. 2018.

[55] MOGHADDAM R. B., EASTON E. B.; **Impedance spectroscopy assessment of catalyst coated Nafion assemblies for proton exchange membrane fuel cells.** Electrochimica Acta, V. 292, P. 292-298, 2018.

[56] ANDRADE L. C.; **Membranas de PVA incorporadas com nanopartículas baseadas em tio2 para uso potencial como curativo,** Universidade Federal do Rio de Janeiro, RJ-2015.

[57] FAIZAH A. et al.; **Proton conductivity and methanol permeability study of polymer electrolyte membranes with range of functionalized clay content for fuel cell application.** European Polymer Journal, V. 110, P. 155-167, 2019.

[58] PANCHANATHAN, K; BELLIE, P.; **Preparation and Characterization of crosslinked PVA/TiO₂ hybrid membranes containing sulfonic acid groups for Direct Methanol Fuel Cell applications.** International Journal of Engineering Technology, Management and Applied Sciences, v. 3, n. 5, 2015.

[59] OZAKI, Saleté Kiyoka. **Compósitos biodegradáveis de resíduos de madeira-PVA modificado por anidrido ftálico**. Tese de Doutorado, USP – São Carlos, 2004.

[60] YAFEI C. et al. **Humidification strategy for polymer electrolyte membrane fuel cells – A review**. Applied Energy V. 230, P. 643-66215, 2018.

[61] CHANTHAD, C. WOOTHIKA N.; **J. Appl. Polym. Sci.** 101 1931e1936. 2006.

[62] YOUNG S.Y.; JATINDRANATH M.; NITUL K.; SEOKHEE L.; SEUNG H. J.; and BALASUBRAMANIAN V. **Where do poly(vinyl alcohol) based membranes stand in relation to Nafion for direct methanol fuel cell applications**, *Journal of Power Sources*, V. 216, 15 P. 48-66, 2012.

[63] SANTOS, B; SILVA, B. B. R.; FORTE, M. M. C. **Efeito da reticulação do PVA nas propriedades de membranas de polímero eletrólito/PVA**. I Congresso de Iniciação Científica e Pós-Graduação. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre – RS. 2010.

[64] LEE, H. **Hydrocarbon-based polymer electrolyte cerium composite membranes for improved proton exchange membrane fuel cell durability**. Journal of Power Sources, n. 295, p. 221-227, 2015.

[65] CADINELLI, B. L. S.; **Membranas catiônicas hidrocarbônicas base pva reticuladas para aplicação em célula a combustível**. Dissertação de Mestrado. PPGEM -UNIVERSIDADE FEDERAL FLUMINENSE – RJ, 2017.

[66] KE L., YUAN W., PAN C., WEIBING Z., DONG W.; **Noncrystalline nickel phosphide decorated poly(vinyl alcohol-co-ethylene) nanofibrous membrane for catalytic hydrogenation of p-nitrophenol**, Applied Catalysis B: Environmental, V. 196, P. 223-231, 2016.

[67] HOGARTH, W. H. J.; DINIZ DA COSTA J. C.; (MAX) LU, G.Q., **J. Power Sources** 142, 223E237. 2005.

[68] MECHERI, B.; D'EPIFANIO, A.; TRAVERSA, E.; LICOC CIA, S. **Sulfonated polyether ether ketone and hydrated tin oxide proton conducting composites for direct methanol fuel cell applications**. Journal of Power Sources, [S.l.], v. 178, p. 554-560, 2008.

[69] BELIN, S.; SANTOS, L. R. B.; BRIOIS, V.; LUSVARDI, A.; SANTILLI, C. V.; PULCINELLI, S. H.; CHARTIER, T.; LARBOT, A. **Preparation of ceramic membranes from surface modified tin oxide nanoparticles.** Colloids and Surfaces, [S.l.], v. 216, p. 195- 206, 2013.

[70] SOUZA, M. A. M. de. **Modelos de circuitos equivalentes para explicar espectros de impedância de dispositivos de efeito de campo.** Dissertação de Mestrado, USP – São Carlos, 2013.

[71] BARSOUKOV, E. MACDONALD, J. Ross. **Impedance Spectroscopy Theory, Experiment, and Applications.** 2ª edição. New Jersey: John Wiley & Sons, 2005.

[72] SACCO, Adriano. **Electrochemical impedance spectroscopy: Fundamentals and application in dye-sensitized solar cells.** Renewable and Sustainable Energy Reviews, n. 79, p. 814-829, 2017.

[73] SANTORO, P. A.; **Uma análise de espectros de Impedância utilizando o modelo de Poisson-Nernst-Planck com difusão anômala.** Tese de Doutorado, UEM – Maringá, 2014.

[74] SILVA, L. M.; **Introdução a análise de sistemas eletroquímicos no domínio da frequência.** Apostila, UFVJM – Diamantina, 2013.

[75] FILHO, E. J. C.; **Projeto e fabricação de um sistema sensor de espectroscopia de impedância eletroquímica.** Dissertação de Mestrado, UNICAMP – Campinas, 2014.

[76] Chang-hsiu C., Allen K., Richard D., John C. L.; **Impedance spectroscopy study of conducting polymer blends of PEDOT:PSS and PVA.** Synthetic Metals, V. 206, P. 106-114, 2015.

[77] BISHNOI, Anju et al.. **Impedance spectroscopy analysis using CNLS simulation for lithium bismuth borate glass containing 5 mols % d-Block Nickel & vanadium ions.** UGC Approved Journal, v. 4, n. 7, 2017.

[78] LISINSKA-CZEKAJ, Agata; CZEKAJ, Dionizy. **AC impedance studies on ferroelectromagnetic ceramics.** Materials Science and Engineering, n. 18, 2011.

[79] CONTI, Fátima. **Qui-quadrado.** Disponível em:<www.cultura.ufpa.br/dicas/>. Acesso em 30 ago. 2017.

[80] IVES, Michael Brian et al.. **Passivity of metals and semiconductors: Proceeding of the Eighth International Symposium**. New Jersey: The Electrochemical Society, 2001.

[81] VILLEGAS, E. A.; et al. **Propiedades Eléctricas en Membranas de Complejos Electrolitos Poliméricos PVA-OH/Li₂SO₄/PEG400**. Polimeros, v.24, n2, p.170-175, 2014.

[82] YAWEN L, et al. ; **Conductive performances of solid polymer electrolyte films based on PVB/LiClO₄ plasticized by PEG₂₀₀, PEG₄₀₀ and PEG₆₀₀**. Journal of Power Sources, V. 187, Issue 2, P. 305-311, 2009.

[83] TIGELAAR D.M., MEADOR M.A.B., BENNETT W.R. **Macromolecules**, 40 , pp. 4159-4164, 2007.

[84] HUGUENIN, Fritz et al.. **Impedance spectroscopy study of poly (ethylene oxide) sodium**. Solid State Ionics, n. 126, p. 259-267, 1999.

[85] CIUREANU, M. et al.. **PEM fuel cells as membrane reactors: kinetic analysis by impedance spectroscopy**. Catalysis Today, n. 82, p. 195-206, 2003.

[86] GARRIDO, Leoncio et al.. **Proton diffusion in polyelectrolytes based on hydrogenated polynorbornenes with imide side groups in the repeat unit as determined by NMR and impedance spectroscopies**. Journal of Membrane Science, n. 380, p. 199-207, 2011.

[87] MAITI, J., KAKATI, N., LEE, S. H., JEE, S. H., VISWANATHAN, B., YOON, Y.S., **Where do poly (vinyl alcohol) based membranes stand in relation to Nafion for direct methanol fuel cell applications**. Journal of Power Sources 216 48 e 66, 2012.

[88] YUAN, X., WANG,H., SUN, J. C., ZHANG J.; **AC impedance technique in PEM fuel cell diagnosis—A review**. International Journal of Hydrogen Energy, v.32, p.4365-4380, 2007.

[89] KIM, D. J.; CHOI, D. H.; PARK, C. H.; NAM, S. Y. **Characterization of sulfonated PEEK/sulfonated nanoparticles composite membrane for the fuel**

cell application. International Journal of Hydrogen Energy, [S.l.], v. 41, p. 5793-5802, 2016.

[90] GUPTA, D.; CHOUDHARY, V. **Non-fluorinated hybrid composite membranes based on polyethylene glycol functionalized polyhedral oligomeric silsesquioxane [PPOSS] and sulfonated poly (ether ether ketone) [SPEEK] for fuel cell applications.** Reactive and functional Polymers, [S.l.], v. 73, p. 1268 - 1280, 2013.

[91] DI VONA, M. L.; SGRECCIA, E.; DONNADIO, A.; CASCIOLA, M.; CHAILAN, J. F.; AUER, G.; KNAUTH, P. **Composite polymer electrolytes of sulfonated poly-ether-ether-ketone (SPEEK) with organically functionalized TiO₂.** Journal of Membrane Science, [S.l.], v. 369, p. 536-544, 2011.

[92] ETEN, E. A. V. et al.. **Polivinil álcool como dielétrico de porta para eletrônica orgânica.** 12º Congresso Brasileiro de Polímeros. Florianópolis – SC, 2013.

[93] CHOI, K.H., SAJID, M. AZIZ, S., YANG, B.S.; **Wide range high speed relative humidity sensor based on PEDOT: PSS–PVA composite on an IDT printed on piezoelectric substrate.** Sensors Act A Phys, 228, pp. 40-49, 2015.

[94] BRANDALISE, Rosmary Nichele. **Avaliação da degradação biótica e abiótica da mistura polimérica de polietileno de alta densidade com o poli(álcool vinílico).** Tese de Doutorado, UFRGS – Porto Alegre, 2008.

[95] SADAHIRA, C. M.; **Síntese, caracterização e avaliação do perfil de liberação in vitro de hidrogéis do álcool polivinílico pH sensitivos processados por métodos físico-químicos.** Dissertação de Mestrado, UFMG – Belo Horizonte, 2007.

[96] SANTOS, L. R. B.; CHARTIER, T.; PAGNOUX, C.; BAUMARD, J. F.; SANTILLI, C. V.; PULCINELLI, S. H.; LARBOT, A. **Tin oxide nanoparticle formation using a surface modifying agent.** Journal of the European Ceramic Society, [S.l.], v. 24, p. 3713- 3721, 2004.

[97] MANJULA, P.; SATYANARAYANA, L.; SWARNALATHA, Y.; MANORAMA, S. V. **Raman and MASNMR studies to support the mechanism of low temperature hydrogen sensing by Pd doped mesoporous SnO₂.** Sensors and actuators B: Chemical, [S.l.], v. 138, p. 28 - 34, 2009.

[98] KAWAGUTI, C. A. **Influência da modificação da superfície de nanopartículas de SnO₂ por tensoativos na formação e estabilidade de suspensões coloidais e de filmes suportados.** 2006. 190 p. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, São Paulo, 2006.

[99] GONZÁLEZ-GUISASOLA, C., RIBES-GREUS, A.; **Dielectric relaxations and conductivity of cross-linked PVA/SSA/GO composite membranes for fuel cells.** *Polymer Testing* 67, 55–67, 2018.

[100] SHRESTHA, B.K., *et al.* **High-performance glucose biosensor based on chitosan-glucose oxidase immobilized polypyrrole/Nafion/functionalized multi-walled carbon nanotubes bio-nanohybrid film.** *J Colloid Interface Sci*, 482, pp. 39-47. 2016

[101] YUN Y., LEE C., KIM Y., YOON S.; **Preparation of chitosan/polyvinyl alcohol blended films containing sulfosuccinic acid as the crosslinking agent using UV curing process.** *Food Res Int.*, p. 377-386. Epub. 2017.

[102] AREZOU, B., MOHSEN G.; **Thermal stability enhancement of modified carboxymethyl cellulose films using SnO₂ nanoparticles.** *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 86, P. 901-906, 2016.

[103] JI, Y. *et al.*; **A high-strength polyvinyl alcohol hydrogel membrane crosslinked by sulfosuccinic acid for strontium removal via filtration.** *Journal of Environmental Chemical Engineering*, V. 7, Issue 1, 2019.

[104] FAIZAH, A. *et al.*; **Proton conductivity and methanol permeability study of polymer electrolyte membranes with range of functionalized clay content for fuel cell application.** *European Polymer Journal*. V. 110, January, 2019.

[105] TSAI, C.-E., LIN, C.-W., HWANG, B.-J.; **A novel crosslinking strategy for preparing poly(vinyl alcohol)-based proton-conducting membranes with high sulfonation,** *J. Power Sources*, 195, pp. 2166-2173, 2010.

[106] GUERRERO, G. M.; *et al.* **Investigation of amino and amidino functionalized Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes (POSS®) nanoparticles in PVA-based hybrid membranes for CO₂/N₂ separation.** *J. Membr. Sci.* 2017.

[107] CHEN, Y., *et al.* **Effects of montmorillonite on the properties of cross-linked poly (vinyl alcohol)/boric acid films** *Prog. Chem. Org. Nat. Prod. Org. Coat.*, 112, pp. 66-74, 2017.

[108] BOROGLU, M.S., CELIK, S.U., BOZKURT, A., BOZ, I.; **The synthesis and characterization of anhydrous proton conducting membranes based on sulfonated poly(vinyl alcohol) and imidazole.** J. Memb. Sci., 375, pp. 157-164, 2011.

[109] PENG, Zheng; KONG, Ling Xue. **A thermal degradation mechanism of polyvinyl alcohol/silica nanocomposites.** Polymer Degradation and Stability, n. 92, p. 1061-1071, 2007.

[110] MERLE G., WESSLING M., NIJMEIJER K.; **Anion exchange membranes for alkaline fuel cells: a review.** Journal of Membrane Science, 377, pp. 1-35, 2011.

[111] KIM, D. J.; CHOI, D. H.; PARK, C. H.; NAM, S. Y. **Characterization of sulfonated PEEK/sulfonated nanoparticles composite membrane for the fuel cell application.** International Journal of Hydrogen Energy, [S.I.], v. 41, p. 5793-5802, 2016.

[112] PANG J., ZHANG H., LI X., REN D., **Low water swelling and high proton conducting sulfonated poly(arylene ether) with pendant sulfoalkyl groups for proton exchange membranes.** Macromolecular Rapid Communications, 28, pp. 2332-2338, 2007.

[113] ZHOU J., et al.; **Crosslinked, epoxy-based anion conductive membranes for alkaline membrane fuel cells.** Journal of Membrane Science, 350, pp. 286-292, 2010.

[114] GUPTA, D.; CHOUDHARY, V. **Non-fluorinated hybrid composite membranes based on polyethylene glycol functionalized polyhedral oligomeric silsesquioxane [PPOSS] and sulfonated poly(ether ether ketone) [SPEEK] for fuel cell applications.** Reactive and functional Polymers, [S.I.], v. 73, p. 1268 - 1280, 2013.

[115] SANTOS, B. dos et al.; **Efeito da reticulação do PVA nas propriedades de membranas de polímero eletrólito/PVA.** I Congresso de Iniciação Científica e Pós-Graduação, UFRGS – Porto Alegre, 2010.

[116] SALGADO, J. R.; **Eletochim. Acta.** n. 52, p. 3766, 2007.

[117] RINALDO, M.; **Prog. Polym Sci.** n. 31, p. 603, 2006.

[118] HUANG, Y. J. et al.. **Synthesis and characterization of new sulfonated polytriazole proton exchange membrane by click reaction for direct methanol**

fuel cells (DMCCs). International Journal of hydrogen energy, n. 36, p.15333-15343, 2011.

[119] SOLANKI, J.N., MISHRA, P.S., MURTHY, Z.V.P.; **In situ prepared TiO₂ nanoparticles cross-linked sulfonated PVA membranes with high proton conductivity for DMCC.** Química Nova., 39 (6), pp. 704-711, 2016.

[120] LIU, Ying-Ling. **Developments of highly proton-conductive sulfonated polymers for proton exchange membrane fuel cells.** Polymer Chemistry, n. 3, p. 1373-1383, 2012.

[121] CHIKH, Linda et al.. **(Semi-)Interpenetrating polymer networks as fuel cell membranes.** Journal of Membrane Science, n. 368, p. 1-17, 2011.

[122] SOMAYEH, F. MOHSEN A. M., JOHANN F. G.; **Advanced nanocomposite membranes for fuel cell applications: a comprehensive review.** Bio Fuel Research Journal. V. 3, Issue 4, Page 483-495, 2016.

[123] Calixto, L.; **Fotodegradação de polímeros solúveis em água e moléculas modelo via processos oxidativos avançados.** Tese de Doutorado, UFSCAR – 2008.

[124] de AGUIAR et al., **Membranas híbridas catiônicas de PVA e dióxido de estanho modificado com sal de fenol reticuladas com mistura de ácidos.** CIEEMAT, Angra dos Reis – RJ, 2018.

[125] RUSS, J. C. **Fundamentals of energy dispersive X-ray analysis.** London: Butterworths & Co. (Publishers) Ltd., p. 308, 1984.

[126] ARAUJO, M. R. **Obtenção e caracterização de dióxido de estanho nanoestruturado pelo método de síntese contínua por combustão em solução.** 2012. 101p. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Rio Grande do Norte, 2012.

[127] YANG C.C., LIN S.J.; **Preparation of composite alkaline polymer electrolyte.** Mater. Lett., 57, p. 873, 2002.

[128] YANG C.C., LIN S.J.; **Preparation of alkaline PVA-based polymer electrolytes for Ni–MH and Zn-air batteries.** J. Appl. Electrochem., 33, p. 777, 2003.

[129] RAKHI, N., NEERAJ K., SHUKLA A.; **Optical and structural properties of Se₈₀Te₁₅Bi₅/PVA nanocomposite films.** Journal of Molecular Structure V. 1177, P. 323-330, 2019.

[130] ZHANG, J; GAO, L. **Synthesis and characterization of nanocrystalline tin oxide by sol - gel method.** Journal of Solid State Chemistry, [S.I.], v. 177, p. 1425 – 1430, 2007.

[131] CHUN-CHEN, Y.; **Synthesis and characterization of the cross-linked PVA/TiO₂ composite polymer membrane for alkaline DMCC.** Journal of Membrane Science. V. 288, Issues 1–2, 1 February, 2007.

[132] MEHTA, N.; HIRANKUMARHIRAN, G., **Effect of incorporation of different plasticizers on structural and ion transport properties of PVA-LiClO₄ based electrolytes.** V. 4, Issue 12, 2018.

[133] TOONY, M.M.EL. ABDEL-HADY, E.E., KELSH, N.A.; **Casting of Poly Hydroxybutarate/Poly (vinyl alcohol)Membranes for Proton Exchange Fuel Cells.** Electrochimica Acta, V. 150, P. 290-297, 2014.

[134] MUSTAFA E., et al.; **Anhydrous proton conducting poly(vinyl alcohol) (PVA)/ poly(2-acrylamido-2-methylpropane sulfonic acid) (PAMPS)/1,2,4-triazole composite membrane.** International Journal of Hydrogen Energy. V. 41, Issue 26, P. 11321-11330, 2016.

[135] AL-MARRI, M. MASOUD, M. NASSAR, A. ZAGHO, M. KHADER, M.; **Synthesis and characterization of poly(vinyl alcohol): Cloisite® 20A nanocomposites.** J. Vinyl Addit. Technol. 2015.

[136] THANGANATHAN, U. MASAYUKI, N.; **Investigations on effects of the incorporation of various ionic liquids on PVA based hybrid membranes for proton exchange membrane fuel cells.** International Journal of Hydrogen Energy, V. 40, Issue 4, P. 1935-1944, 2015.

[137] MURAT, A. **Review study of electrochemical impedance spectroscopy and equivalent electrical circuits of conducting polymers on carbon surfaces.** Progress in Organic Coatings, 71(1): p. 1-10. 2011.

[138] CONTI, F.; **Qui Quadrado.** Disponível em: <www.cultura.ufpa.br/dicas/>. Acesso em 30 ago. 2017.

[139] FARID, M.; BASHA, M.A.F., ZAKI, A.H.; **Nanocomposite system of simultaneously-thiolated graphene oxide and polyaniline nanofibers for energy storage applications.** *Electrochimica Acta*, V. 300, P. 1-8, 2019.

[139] PATIL D.S. et al. **Chemical synthesis of highly stable PVA/PANI films for supercapacitor application.** *Materials Chemistry and Physics*, V. 128, Issue 3, P. 449-455, 2011.

[140] CHIAM-WEN L., RAMESH S., AROF A.K.; **Characterization of ionic liquid added poly(vinyl alcohol)-based proton conducting polymer electrolytes and electrochemical studies on the supercapacitors.** *International Journal of Hydrogen Energy*. V. 40, Issue 1, P. 852-862, 2015.

[141] MONROY-BARRETO, M.; **Novel semi-interpenetrating polymer network hybrid membranes for proton conduction.** *Journal of Membrane Science*, **344**(1-2): p. 92-100, 2009.

[142] SILVA, L. M.; **Introdução a análise de sistemas eletroquímicos no domínio da frequência.** Apostila, UFVJM – Diamantina, 2013.

[143] RHIM, J.W.; et al. **Cross-linked poly(vinyl alcohol) membranes containing sulfonic acid group: proton and methanol transport through membranes,** *J. Membr. Sci.* 238 (12) 143–151, 2004.

[144] GEISE, Geoffrey M. et al.. **Fundamental water and salt transport properties of polymeric materials.** *Progress in Polymer Science*, n. 39, p. 1-42, 2014.

[145] MEHRI-SADDAT E. K., ATENA N., FATEMEH D.; **Pt nanoparticles supported on a novel electrospun polyvinyl alcohol-CuO—Co₃O₄/chitosan based on Sesbania sesban plant as an electrocatalyst for direct methanol fuel cells.** *International Journal of Hydrogen Energy*, V. 44, Issue 3, P. 1671-1685, 2019.

[146] BASAVARAJESHWARI, M.B., BLAISE, L.; **Microstructure of Cadmium Chloride Doped PVA/PVP Blend Films.** *Materials Today: Proceedings*, V. 5, Issue 1, Part 3, P. 3036-3043, 2018.

[147] SOBOLEVA, T.; et al.. **Investigation of the through-plane impedance technique for evaluation of anisotropy of proton conducting polymer membranes.** *Journal of Electroanalytical Chemistry*, n. 622, p. 145-152, 2008.

