

**Universidade Federal do Rio de Janeiro**  
**Instituto de Química**

Departamento de Química Inorgânica



**Desenvolvimento de um material avançado  
para aplicação como eletrólito de célula  
combustível do tipo PEM: Uma nova opção  
para o uso de gás.**

Felipe Augusto Moro Loureiro

UFRJ/ CCMN/ IQ/ DQI

Dezembro de 2005

# **Desenvolvimento de um material avançado para aplicação como eletrólito de célula combustível do tipo PEM: Uma nova opção para o uso de gás.**

Felipe Augusto Moro Loureiro

Orientadores

Ana Maria Rocco

Claudio José de Araújo Mota

Esse Trabalho de Conclusão de Curso  
foi realizado com o apoio financeiro da  
ANP - Agência Nacional do Petróleo,  
Gás Natural e Biocombustíveis.



Ministério da  
Ciência, Tecnologia  
e Inovação



Rio de Janeiro, dezembro de 2005

## *Agradecimentos:*

- ✓ A Deus por todas as graças alcançadas.
- ✓ A professora Ana Maria Rocco pela orientação, compreensão e paciência comigo nestes longos três anos de convívio.
- ✓ Ao Professor Cláudio J. Araújo Mota pela co-orientação concedida.
- ✓ Ao Dr. Robson Pacheco Pereira, pela ajuda prestada para o desenvolvimento do trabalho.
- ✓ A Leonice pelo auxílio prestado na operação do FTIR.
- ✓ Ao Grupo de Materiais Condutores de Energia.
- ✓ Aos meus todos meus amigos pelos vários momentos de descontração.
- ✓ A secretária Sônia por todas ajudas concedidas.
- ✓ Ao Instituto de Química sedimentação dos conhecimentos adquiridos.
- ✓ A Agência Nacional do Petróleo (ANP) pela bolsa.
- ✓ A FAPERJ, CNPq, FINEP e Petrobrás.
- ✓ Aos meus pais e irmãos, que conviverão nestes anos de dedicação e estudos na Universidade e nas maiorias das horas, principalmente pelas madrugadas para a realização do projeto final.

## RESUMO

### PROJETO DE CURSO

TÍTULO: DESENVOLVIMENTO DE UM MATERIAL AVANÇADO PARA APLICAÇÃO COMO ELETROLITO DE CÉLULA COMBUSTÍVEL DO TIPO PEM: UMA NOVA OPÇÃO PARA O USO DE GÁS.

ALUNO: Felipe Augusto Moro Loureiro.

ORIENTADORES: Ana Maria Rocco, DQI – Instituto de Química – UFRJ, Claudio Jose de Araújo Mota, DQO – Instituto de Química – UFRJ.

A tendência atual de grandes empresas da indústria de petróleo e gás é diversificar a aplicação de gás em poucos anos, utilizando-o como combustível em Pilhas de Células a Combustível (CC). É necessário avançar rapidamente no estudo de novos materiais inorgânicos e orgânicos com propriedades adequadas à aplicação em CC. Em decorrência desse interesse é importante desenvolver membranas condutoras protônicas termicamente estáveis acima de 100 °C<sup>[1]</sup>.

Neste trabalho apresenta-se os resultados do estudo dos nanocompósitos Zeólita Y/PBE e Zeólita Y/Nafion®, os quais foram obtidos filmes dos materiais compósitos macroscopicamente homogêneos. Ambos os sistemas apresentaram fortes interações intermoleculares entre as fases orgânica e inorgânica. A estabilidade térmica dos polímeros aumentou com a adição da zeólita. O PBE teve o início da sua temperatura de início de decomposição elevado para 180 °C e o Nafion para 290 °C. Os compósitos apresentaram propriedades térmicas e estabilidade eletroquímica melhores que as dos polímeros puros e, homogeneidade (pela microscopia óptica) favoráveis para a aplicação que se pretende. Variando-se a concentração do sólido inorgânico pretendeu-se estudar a sua interação com a matriz hospedeira determinando-se espectroscopicamente interações específicas responsáveis pela condutividade elétrica no sistema. Caracterizações térmicas e morfológicas auxiliaram na determinação do modelo de interação entre os componentes do ESP. O aumento da concentração da zeólita Y no compósito, propiciou maior resistência à degradação e maior retenção de água.

A condutividade do sistema Zeólita Y/Nafion® foi no máximo de uma ordem de grandeza maior que a da membrana Nafion®. O sistema Zeólita Y/PBE dopado com ácido fosfórico apresentou valores de condutividade uma ordem de grandeza maior que membrana Nafion® não hidratada.

## 1. Introdução

O princípio de funcionamento remonta à 1801, quando um gerador com célula a combustível usando uma pilha de zinco e oxigênio produzia o zincato de sódio (Sir Humphrey, Inglaterra). O conceito de células a combustível (CC) existe há mais de 150 anos, cuja paternidade é atribuída a Sir William Grove, que teve a idéia durante seus experimentos sobre a eletrólise de água, quando imaginou como seria o processo inverso, ou seja, a reação entre hidrogênio e oxigênio para gerar eletricidade. O termo célula a combustível surgiu então em 1839, criado por Ludwig Mond e Charles Langer. No final dos anos 50, a NASA necessitava de geradores de energia para missões espaciais, em especial, o projeto Apollo e as missões Space Shuttle fizeram uso de células a combustível.

As células a combustível (Figura 1) são unidades que convertem energia química (contida em um oxidante e um combustível) diretamente em energia elétrica e térmica, com a possibilidade de operação contínua graças a alimentação constante de um combustível. A conversão ocorre por meio de duas reações eletroquímicas em dois eletrodos separados por um eletrólito apropriado: a oxidação de um combustível no anodo e a redução de um oxidante no catodo. Em uma célula a combustível operando com hidrogênio como combustível e o oxigênio como oxidante, ocorre a formação de água, além da liberação de elétrons, que geram uma corrente contínua. Os prótons gerados na reação anódica são conduzidos pelo eletrólito até o catodo, onde participam da reação de redução do oxigênio ( $O_2$ ), formando água.

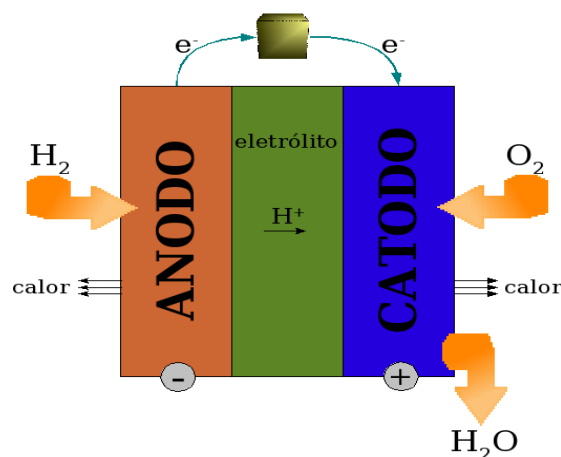


Figura 1. Representação de uma célula a combustível.

Diferentemente dos motores de combustão, que têm sua eficiência teórica (máxima) determinada pelo ciclo de Carnot, a eficiência teórica das células a combustível ( $\eta_{cc}$ ) é dada pelo quociente entre a energia livre da reação ( $\Delta G$ ) e a entalpia da reação ( $\Delta H$ ), segundo a equação:

$$\eta_{cc} = \Delta G / \Delta H$$

A eficiência dada pela equação acima tem uma fraca dependência com a temperatura quando comparada àquela dada pelo ciclo de Carnot. Assim, as células a combustível, mesmo e especialmente em baixas temperaturas, na prática, obtêm-se eficiências de 55% a 60%.

Existem vários tipos de células a combustível, classificadas segundo o tipo de eletrólito que utilizam e, conseqüentemente, a sua temperatura de operação.

### **Tipos, características e aplicações das células de combustível<sup>1</sup>:**

#### **PEMFC (proton exchange membran fuel cell – célula a combustível de membrana de troca de próton):**

Eletrólito: membrana polimérica de condução protônica;

Faixa de temperatura: 80°C-120°C;

Vantagens: alta densidade de potência, operação flexível, mobilidade;

Desvantagens: custo da membrana e catalisador, contaminação do catalisador com monóxido de carbono;

Aplicações: veículos automotores, espaçonaves, unidades estacionárias.

Na célula de membrana de troca protônica (**PEMFC**), o eletrólito consiste em uma membrana de polímero sólido que transporta os prótons entre os eletrodos. Operam em temperaturas bem mais baixas do que outras células (cerca de 90°C) devido às limitações impostas pelas propriedades térmicas da

membrana. As membranas em uso na maioria das células em operação hoje são produzidas pela Dow Chemicals, pela DuPont e pela Ballard.

**PAFC (phosphoric acid fuel cell – célula a combustível de ácido fosfórico):**

Eletrólito: solução de ácido fosfórico;

Faixa de temperatura: 160°C – 220°C;

Maior desenvolvimento tecnológico: tolerância a CO;

Desvantagens: controle de porosidade do eletrodo, eficiência limitada pela corrosão;

Aplicações: unidades estacionárias, geração de calor.

As células de ácido fosfórico (**PAFC**) são as de tecnologia mais antiga e mais desenvolvidas até o presente. Algumas centrais elétricas de demonstração já se encontram em operação no mundo. Operam em temperaturas de cerca de 200°C, não sendo adequadas para utilização do calor residual em aplicações de co-geração. Podem utilizar metanol ou gás hidrogênio como combustível, este após ser submetido ao processo de reforma para produção de gás rico em hidrogênio.

**MCFC (Molten carbonate fuel cell – célula a combustível de carbonato):**

Eletrólito: carbonatos fundidos;

Faixa de temperatura: 550°C - 660°C;

Vantagens: tolerância a CO e CO<sub>2</sub>, eletrodos de níquel;

Desvantagens: corrosão do catodo, interface trifásica de difícil controle;

Aplicações: unidades estacionárias, co-geração de eletricidade e calor.

As células de carbonato fundido (**MCFC**) utilizam como eletrólito uma mistura de carbonatos alcalinos fundidos. Operam em temperaturas em torno de 650°C, com eficiência máxima entre 55 e 60%. O catodo deve ser suprido com dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) que, reagindo com o oxigênio, libera elétrons e produz íons carbonato que serão transportados através do eletrólito. No anodo, estes íons

são consumidos na oxidação do hidrogênio, formando vapor d'água. O calor e o vapor d'água produzidos na reação podem ser reutilizados para o aquecimento da célula ou para aproveitamento externo ao sistema.

### **SOFC (solid oxide fuel cell – célula a combustível de óxido sólido):**

Eletrólito: zircônia (condutor de ânion oxigênio);

Faixa de temperatura: 850°C - 1000°C;

Vantagens: alta eficiência (cinética favorável);

Desvantagens: problemas de materiais, expansão térmica;

Aplicações: unidades estacionárias, cogeração de eletricidade e calor.

As células de óxido sólido (**SOFC**) utilizam eletrólitos cerâmicos à base de zircônio, e operam a cerca de 1000°C. Algumas unidades experimentais encontram-se em operação, e a expectativa é de que dentro de algum tempo seja possível a construção modular de centrais de grande porte com densidade energética de cerca de 1 MW/m<sup>3</sup> e eficiência de 50 a 60%. O calor produzido pode ser utilizado em aplicações de co-geração ou para acionar uma turbina a vapor, produzindo, assim, energia elétrica adicional àquela gerada com a reação química da célula. Podem ser usados diferentes tipos de combustível, desde o hidrogênio puro até o metano ou o monóxido de carbono, e a natureza das emissões varia conforme a mistura do combustível.

### **Hidrogênio:**

O hidrogênio é uma molécula com grande capacidade de gerar energia (na sua dissociação) e por este motivo sua utilização como fonte renovável vem sendo amplamente pesquisada. Se produzido a partir de fontes renováveis (etanol e água) ou tecnologias limpas, como as células fotovoltaicas, turbinas eólicas e turbinas de hidrelétricas, o hidrogênio torna-se um combustível renovável e ecologicamente correto. Quando queimado com oxigênio puro, os únicos produtos são calor e água. Quando queimado com ar, constituído por cerca de 68% de nitrogênio, alguns óxidos de nitrogênio (NO<sub>x</sub>) são formados. Ainda assim, a



queima de hidrogênio produz menos poluentes atmosféricos que os combustíveis fósseis.

Numa célula a combustível, a utilização do hidrogênio puro traz vantagens como por exemplo: não necessitar de reformadores (equipamento utilizado para extrair o hidrogênio de uma fonte, tal como o gás natural), diminuindo o tamanho e custo do sistema, além de não contaminar as membranas e eletrodos que são sensíveis a alguns compostos ou subprodutos reacionais.

### **Gás Natural:**

O gás natural é uma fonte de energia rica em hidrogênio, com a relação de um átomo de carbono para quatro de hidrogênio. É um dos combustíveis fósseis mais utilizados no mundo, com sua participação na matriz energética mundial de aproximadamente de 23%, atrás apenas do petróleo que está com 40%. Dentre os principais combustíveis fósseis, como o petróleo e o carvão, o gás natural é o que gera menores emissões de poluentes.

Hoje, aproximadamente a metade da produção de hidrogênio no mundo provém do gás natural, e a maior parte da produção em escala industrial é pelo processo de reforma a vapor, ou como um subproduto do refino de petróleo e produção de compostos químicos.

Para ser utilizado numa célula a combustível, o gás natural passa pelo processo de reforma para a obtenção do hidrogênio. A reforma a vapor do gás natural utiliza energia térmica e envolve a reação do gás natural com vapor d'água a alta temperatura em superfícies catalíticas (platina ou níquel). O processo extrai os átomos de hidrogênio, deixando o dióxido de carbono como subproduto.

Este processo realiza-se em duas etapas: (i) A reação decompõe o combustível em água e monóxido de carbono; (ii) O monóxido de carbono e a água são convertidos em dióxido de carbono e hidrogênio.

Estas reações ocorrem em temperaturas de 200°C ou maiores. Em células a combustível de óxido sólido (SOFC) ou carbonato fundido (MCFC), a reforma a vapor ocorre internamente devido à alta temperatura – entre 600°C e 1000°C. O catalisador a esta temperatura pode ser o níquel, mais barato que a platina, pois nesta temperatura as reações de catálise ocorrem mais facilmente dispensando um catalisador de altíssima taxa de reações e caro como a platina.

Este sistema para produção de hidrogênio não é considerado ecologicamente correto, devido às emissões de CO<sub>2</sub>, que contribuem para o aumento do efeito estufa.

### **Metanol:**

A tecnologia conhecida como metanol direto (DMFC) é uma variação da tecnologia PEMFC na qual faz uso do metanol diretamente sem a necessidade de reforma do combustível para se ter o hidrogênio puro. O metanol é convertido em dióxido de carbono e hidrogênio no anodo. Os prótons gerados na oxidação do metanol atravessam a membrana até reagir com o oxigênio para formar água, seguindo uma reação semelhante àquela que ocorre em uma PEMFC.

As DMFC não tem muitos dos problemas de armazenamento típicos de outras tecnologias, pois o metanol tem uma densidade de energia aproveitável maior que a do hidrogênio, embora menor que a da gasolina ou diesel. O metanol também é mais fácil de transportar e fornecer para o mercado, pois pode utilizar a corrente infra-estrutura por ser um combustível líquido, como a gasolina.

Estas células operam em temperaturas entre 120 e 130°C e atingem uma eficiência de aproximadamente 40%. A desvantagem é que a baixa temperatura de conversão do metanol para hidrogênio e dióxido de carbono precisa de uma quantidade maior de platina como catalisador do que na PEMFC, o que aumenta o custo de produção. O aumento no custo é, entretanto, compensado pela praticidade de utilizar um combustível líquido e de não necessitar de um reformador. A tecnologia existente nas DMFCs ainda está em início de

desenvolvimento mas já têm demonstrado sucesso em aplicações em telefones celulares e laptops, mercados potenciais para esta tecnologia.

### **Membranas Poliméricas:**

As membranas de troca iônica podem ser aniônicas ou catiônicas. As aniônicas vão realizar o transporte de ânions e as catiônicas, de cátions. Este transporte de cátions que ocorre na membrana é devido a grupos presentes na cadeia polimérica. Na maioria das membranas de condução protônica, para ocorrer o transporte de íons, é preciso que esta esteja umedecida, uma vez que moléculas de água vão permitir a movimentação desses cátions ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ).

Uma membrana de troca iônica deve possuir algumas propriedades fundamentais para seu bom funcionamento. Não pode ser permeável a gases e deve promover o transporte de íons. Além disso, é preciso que tenham boa resistência mecânica (para que suportem as condições da célula), estabilidade dimensional (não deve inchar nem encolher, independentemente das condições) e estabilidade química, que devem suportar meios na faixa de pH de operação, assim como agentes oxidantes.

### **Nafion:**

O bom desempenho de PEMFC depende fortemente de uma membrana de troca iônica eficiente. A membrana mais utilizada nestas células é o Nafion®, que se caracteriza por ter uma estrutura altamente estável com boa condutividade iônica. A estrutura molecular do Nafion®[1] encontra-se na Figura 2 e uma representação de sua nanoestrutura na Figura 3.

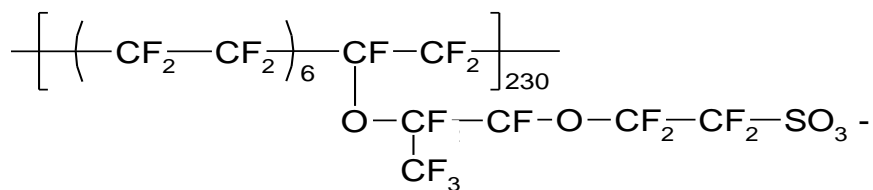


Figura 2. Estrutura molecular do Nafion®.<sup>2</sup>

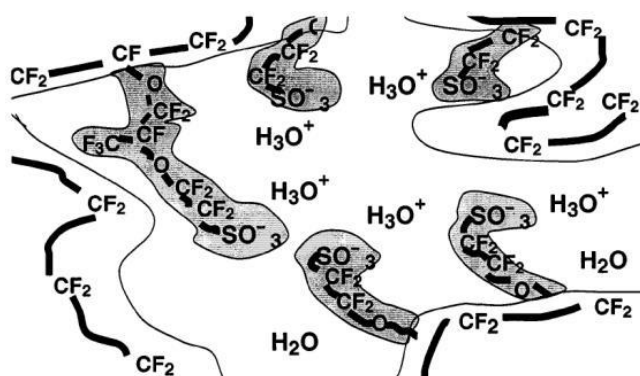


Figura 3. Representação da nanoestrutura do Nafion®.<sup>2</sup>

A aplicabilidade do Nafion® em larga escala é restrita, porém, pelo seu alto custo. Vários trabalhos têm sido desenvolvidos na intenção de obter membranas de condução protônica eficientes e de baixo custo. Alguns destes trabalhos resultaram em materiais como o polibenzimidazol<sup>3</sup> e copolímeros de imidazol<sup>4</sup> dopados com ácido fosfórico.

#### **Poli(bisfenol A-co-epicloridrina):**

O poli(bisfenol A-co-epicloridrina) (PBE) é uma resina epóxi contendo grupos éter que podem coordenar cátions (Figura 4). Apresenta início de decomposição térmica em 180 °C e, em decorrência de suas propriedades adesivas, já foi utilizada como matriz hospedeira para a formulação de eletrólitos sólidos poliméricos condutores de Li<sup>+</sup>. Nesses trabalhos Rocco e colaboradores<sup>5, 6</sup>, filmes de blendas poliméricas contendo PBE, dopados com 10% em massa de LiClO<sub>4</sub>, mostraram em câmara seca condutividade de 10<sup>-5</sup> S/cm e janela de

estabilidade eletroquímica maior que 5 V. Portanto, o PBE apresenta características térmicas e de estabilidade eletroquímica adequadas para ser testado como membrana condutora protônica.

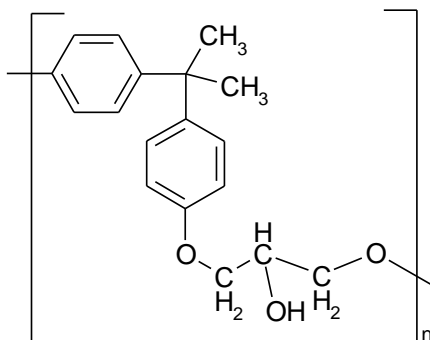


Figura 4. Estrutura molecular do PBE.

### Compósitos e nanocompósitos

Os avanços da Química de Materiais permitiram a síntese de materiais bem definidos em escala nanométrica com alta reprodutibilidade. Esta família de materiais, que apresentam ordem estrutural na faixa de nanômetros, pode ser chamada de nanopartículas.

Os compostos mais utilizados são as zeólitas e os óxidos micro ou mesoporosos, pois estes são formados por ligações interatômicas fortes e possuem retículo cristalino bem definido com canais, poros e cavidades de dimensões nanométricas<sup>7</sup>.

Compósitos ou nanocompósitos são obtidos, em casos onde a matriz utilizada na síntese não é dissolvida (*template*), pois as dimensões da fase polimérica sintetizada estarão delimitadas pelas dimensões dos espaços vazios das matrizes hospedeiras, geralmente na faixa de nanômetros. Os (nano) compósitos apresentam comportamento híbrido do polímero e da matriz, com propriedades que diferem daquelas de seus componentes individuais, podendo apresentar melhores propriedades mecânicas, térmicas, químicas, elétricas, entre outras<sup>8</sup>.

As células que utilizam H<sub>2</sub> e Nafion® como eletrólito, perdem água a temperaturas próximas a 100 °C e perdem sua eficiência com a perda de água.

Células de metanol direto (DMFCs) baseadas em membranas poliméricas com propriedades de condução protônica, são candidatas promissoras para aplicações como fontes de energia portáteis e móveis<sup>9, 10, 11</sup>. Atualmente existem dois problemas maiores impedindo a comercialização desses dispositivos: (i) a cinética de oxidação do metanol lenta e (ii) a permeação do metanol através da membrana. Neste segundo tipo de célula a atividade de pesquisa concentra-se em aumentar a velocidade de oxidação do metanol através da busca de um eletrocatalisador apropriado e estudar membranas poliméricas de alta condutividade protônica e baixo *cross-over*<sup>12, 13</sup>.

O aumento da temperatura de operação da célula reduz o envenenamento do catalisador por CO em células com hidrogênio, e do anodo pelos resíduos metanólicos adsorvidos em células a metanol. Uma maior temperatura de operação da célula aumentaria a velocidade da reação de oxidação do metanol e diminuiria o envenenamento do eletrocatalisador por CO (para o combustível H<sub>2</sub>). Sendo assim, a introdução de membranas compósitas possibilita a operação a temperaturas maiores que as membrana de Nafion® permitem sem diminuir o seu tempo de operacionalidade. Uma das possibilidades consiste na inclusão de preenchedores sólidos inorgânicos higroscópicos na matriz do Nafion® para aumentar a sua temperatura de operação, como tem sido proposto em alguns trabalhos<sup>14</sup>. Baglio e colaboradores<sup>15</sup> prepararam com sucesso duas membranas compósitas incluindo duas zeólitas naturais, a chabazita e a clinoptilotita na matriz do Nafion®. Aumentaram a condutividade protônica e a retenção de água do eletrólito a temperaturas de operação da célula de 150 °C. Na verdade, os preenchedores possuem tanto propriedade de condução protônica como propriedades higroscópicas nessas temperaturas<sup>16</sup>.

## 2. Objetivos

O objetivo deste projeto é obter e caracterizar eletrólitos sólidos compósitos de alta condutividade protônica, que sejam termicamente estáveis a temperaturas maiores que 100 °C e retenham água a essa temperatura. Pretende-se testar duas matrizes poliméricas compósitas: Zeólita Y/PBE (polibisfenol A-co-epicloridrina) (polímero altamente aderente utilizado em colas) e Zeólita Y/NAFION® (membrana comercial da DuPont). A Zeólita Y apresenta baixa condutividade protônica, porém, pode conferir maior estabilidade térmica ao sistema e auxiliar na retenção de água estrutural até 400°C. Essa retenção poderá viabilizar a utilização da membrana condutora protônica a maiores temperaturas, o que aumenta a eficiência das CCs.

### 3. Parte experimental

#### 3.1. Materiais

Em zeólitas onde os cátions de compensação de carga são prótons, aparecem grupos hidroxilas ponte em cada sítio  $\text{AlO}_4^-$ , isto é, sítios ácidos de Bronsted. As energias de ativação,  $E_a$ , para o processo de deslocamento de prótons de um sítio oxigênio para outro sítio oxigênio ao redor do centro alumínio, a qual reflete a barreira de energia para a transferência de próton de um oxigênio de um sítio ácido para um outro oxigênio do mesmo sítio, são 45, 54 e 61  $\text{kJmol}^{-1}$  para a H-ZSM-5, H-mordenita e HY, respectivamente. Neste trabalho, optou-se pela Zeólita Y, que apesar de apresentar maior  $E_a$ , possui canais mais largos para a inserção de polímeros nos mesmos, possibilitando a formação de nanocompósitos<sup>17</sup>.

#### Zeólita

A zeólita Y, cuja estrutura encontra-se representada na Figura 5, foi doada pela PETROBRAS e possui área de 728  $\text{m}^2/\text{g}$ , com a seguinte composição:  $\text{SiO}_2 = 65,9\%$ ;  $\text{Al}_2\text{O}_3: 20\%$ ,  $\text{Na}_2\text{O}: 13,1\%$  (razão Si/Al molar: 2,8).

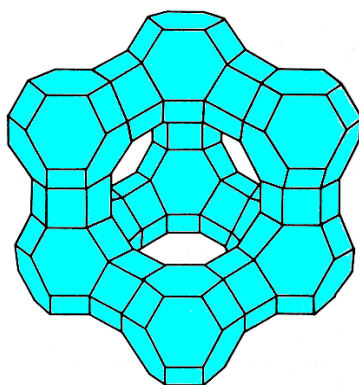


Figura 5. Representação da estrutura da zeólita Y.

#### PBE

O PBE (800-950  $\text{g.eq}^{-1}$ ) empregado neste trabalho foi doado pela Shell Chemical, sendo utilizado como recebido.



## Nafion

Foi utilizada a resina Nafion® trocadora de íons, perfluorinada, 5% em massa e água(45%)/isopropanol (Aldrich).

### 3.2. Métodos

#### Preparação da zeólita

A Zeólita Y foi trocada com amônio adicionando-se uma solução de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  0,1M à mesma e submetendo-se a mistura a aquecimento e agitação por 6h. Após esse tempo, a suspensão foi filtrada e o sólido foi lavado com água por repetidas vezes, para garantir a troca com amônia. Nesta primeira etapa a zeólita trocada com amônio foi calcinada a 600 °C e armazenada sob vácuo constante, em ambiente seco.

Nesta etapa, foi realizada uma separação por tamanho de partículas da zeólita HY, para a qual foi feita uma suspensão desta em isopropanol a temperatura ambiente (25°C) e aplicado ultrassom durante 2h. A suspensão foi então deixada em repouso por 15 min e separado o sobrenadante (que contém as partículas menores), e evaporado o solvente sob vácuo. O mesmo procedimento foi aplicado ao precipitado, obtendo-se mais duas faixas de tamanho de partícula.

#### Preparação dos compósitos

Prepararam-se a quente suspensões de zeólita (de menor faixa de tamanho de partícula) em 4 ml de solvente (acetona: zeólita/PBE e isopropanol: zeólita/Nafion®). As proporções mássicas de zeólita utilizadas foram 2, 10, 20, 30 e 40% m/m (zeólita/PBE); e 2, 5, 10, 15 e 20% (zeólita/Nafion®).

As amostras dos compósitos foram preparadas adicionando-se sob agitação à solução de PBE ou Nafion®, a suspensão de zeólita. Os filmes foram obtidos por *casting* sobre lâminas de microscópio e placas de Petry de Teflon por evaporação do solvente sob vácuo até massa constante.

## Dopagem do compósito PBE/zeólita com $\text{H}_3\text{PO}_4$

A partir da amostra do compósito PBE/zeólita contendo 40% em massa de zeólita (a qual apresentou o maior valor de condutividade da série), foram realizadas dopagens em concentrações diferentes de 1, 5, 10, 15% em m/m de  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

### 3.3. *Espectroscopia vibracional no infravermelho*

Os espectros de FTIR foram obtidos em um espectrômetro Nicolet 760 Magna-IR com resolução de  $1\text{ cm}^{-1}$  para todas as amostras e com pastilhas de CsI. Foi aplicado um procedimento de deconvolução em funções primitivas lorentzianas para avaliação do comportamento espectroscópico do grupo hidroxila. As áreas obtidas foram normalizadas e as contribuições relativas das diferentes formas associadas a estas.

### 3.4. *Calorimetria diferencial de varredura*

As medidas de calorimetria diferencial de varredura (DSC) foram realizadas em um equipamento DSC2910 TA Instruments. Para a calibração do equipamento foi utilizado um padrão de In sob atmosfera seca de nitrogênio. Para a realização das medidas de DSC, foi utilizado o seguinte programa térmico: aquecimento de  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  até  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ , seguido de uma isoterma de 5 min nesta temperatura; resfriamento até  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  e isoterma de 5 min nesta temperatura. Durante as varreduras, manteve-se a taxa de aquecimento e resfriamento constantes:  $10\text{ }^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ .

### 3.5. *Análise termogravimétrica*

As amostras de TGA foram realizadas no aparelho Perkin-Elmer da DuPont-7 com taxa de aquecimento de  $10\text{ }^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$  sob atmosfera de  $\text{N}_2$  com vazão de  $10\text{ mL}.\text{min}^{-1}$  até a temperatura de  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ , utilizando panelas de alumina. Foram

pesadas amostras de aproximadamente 7 mg e as curvas de TGA foram normalizadas pela massa das amostras para o estudo dos dados.

### *3.6. Microscopia óptica*

Os filmes dos materiais obtidos sobre lâminas de microscópio foram analisados em um microscópio Olympus BX-50 sob luz polarizada (PLOM). Uma ampliação de 100x foi utilizada para todas as fotomicrografias, obtidas em filme fotográfico e digitalizadas com resolução de 1200 dpi.

### *3.7. Microscopia eletrônica de varredura*

As análises de MEV foram realizadas no aparelho Zeiss DSM 940 A.

As amostras de zeólita obtidas por sonicação foram preparadas para o estudo por microscopia eletrônica de varredura pela dispersão das mesmas em álcool isopropílico por sonicação por 10 minutos. Gotas dessa dispersão foram colocadas em um porta amostra de alumínio, secas a vácuo e metalizadas com ouro.

### *3.8. Espectroscopia de impedância eletroquímica*

Os espectros de impedância eletroquímica (EIS) foram obtidos em um equipamento AUTOLAB PGSTAT30/FRA, na faixa de frequências entre  $10^6$  a  $10^{-2}$  Hz. Foram utilizados eletrodos bloqueantes de aço inox de área  $1 \text{ cm}^2$  e filmes das amostras montados entre estes na célula como mostrado na Figura 6. Os espectros de impedância eletroquímica foram obtidos para todas as amostras secas e imersas em água por 2, 4, 6 e 8 horas.

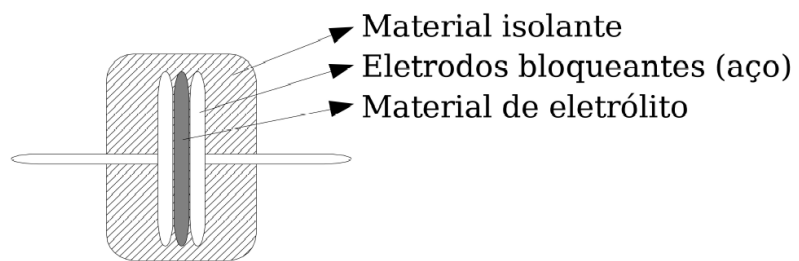


Figura 6. Célula utilizada na obtenção dos espectros de impedância eletroquímica.

## 4. Resultados e Discussão

### 4.1. Separação da zeólita Y por tamanho de partícula

Na Figura 7 encontram-se as fotomicrografias eletrônicas de varredura (MEV) de zeólita Y separadas por tamanho de partícula. A partir da análise das fotomicrografias MEV, obteve-se os tamanhos de partícula de (a)  $532\pm22$  (b)  $588\pm26$  e (c)  $618\pm26$  nm. Para a preparação dos compósitos e nanocompósitos foi utilizada a zeólita com tamanho de partícula de  $532\pm22$  nm.

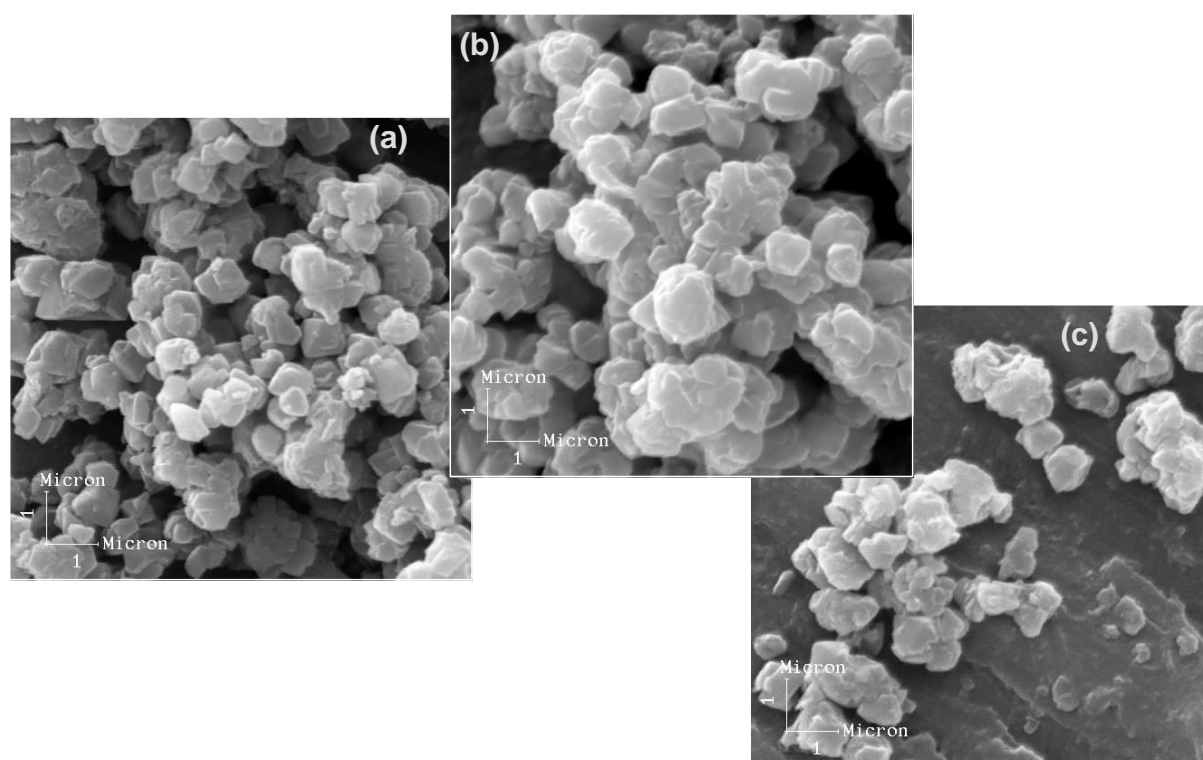


Figura 7. Fotomicrografias eletrônicas de varredura (MEV) das frações de zeólita.

## 4.2. Compósitos PBE/Zeólita Y

### 4.2.1. Espectroscopia vibracional no infravermelho

Na Figura 8 são mostrados os espectros vibracionais no infravermelho na região do estiramento OH, de 3800 a 3100  $\text{cm}^{-1}$  para o PBE e para os compósitos PBE/zeólita ( $\text{NH}_4\text{Y}$ ) para as diferentes composições de  $\text{NH}_4\text{Y}$  no filme. Na Figura 9 são mostrados os resultados da decomposição em funções primitivas lorentzianas para a banda do estiramento OH. Foram consideradas duas contribuições para essa banda, uma da forma “ligada”, em interação dipolo-dipolo e outra da forma “livre”. Assume-se que quantitativamente, caso ocorra a presença de umidade na zeólita, a relação de água/zeólita é constante e a contribuição desta no espectro é proporcional à concentração da zeólita no compósito. Portanto, a análise dos modos vibracionais da banda relativa ao grupo hidroxila e de sua dependência com a concentração de zeólita são válidas. Observa-se um aumento da fração espectroscópica da forma livre do grupo OH, concomitante ao aumento da composição da zeólita no filme. A observação das duas figuras indica que o PBE puro, que apresenta um grande número de espécies dimerizadas, passa a interagir com a zeólita, liberando uma considerável fração dos grupos OH, o que induz o aumento da fração espectroscopicamente livre desse grupo. À medida que a zeólita é adicionada, ocorre interação superficial das cadeias poliméricas com as partículas e/ou inserção polimérica dentro dos canais zeolíticos. Em ambos os casos espera-se um “estiramento da cadeia polimérica” com conseqüente diminuição das interações PBE-PBE, e liberação de grupos hidroxilas, anteriormente interagindo por ligação hidrogênio.

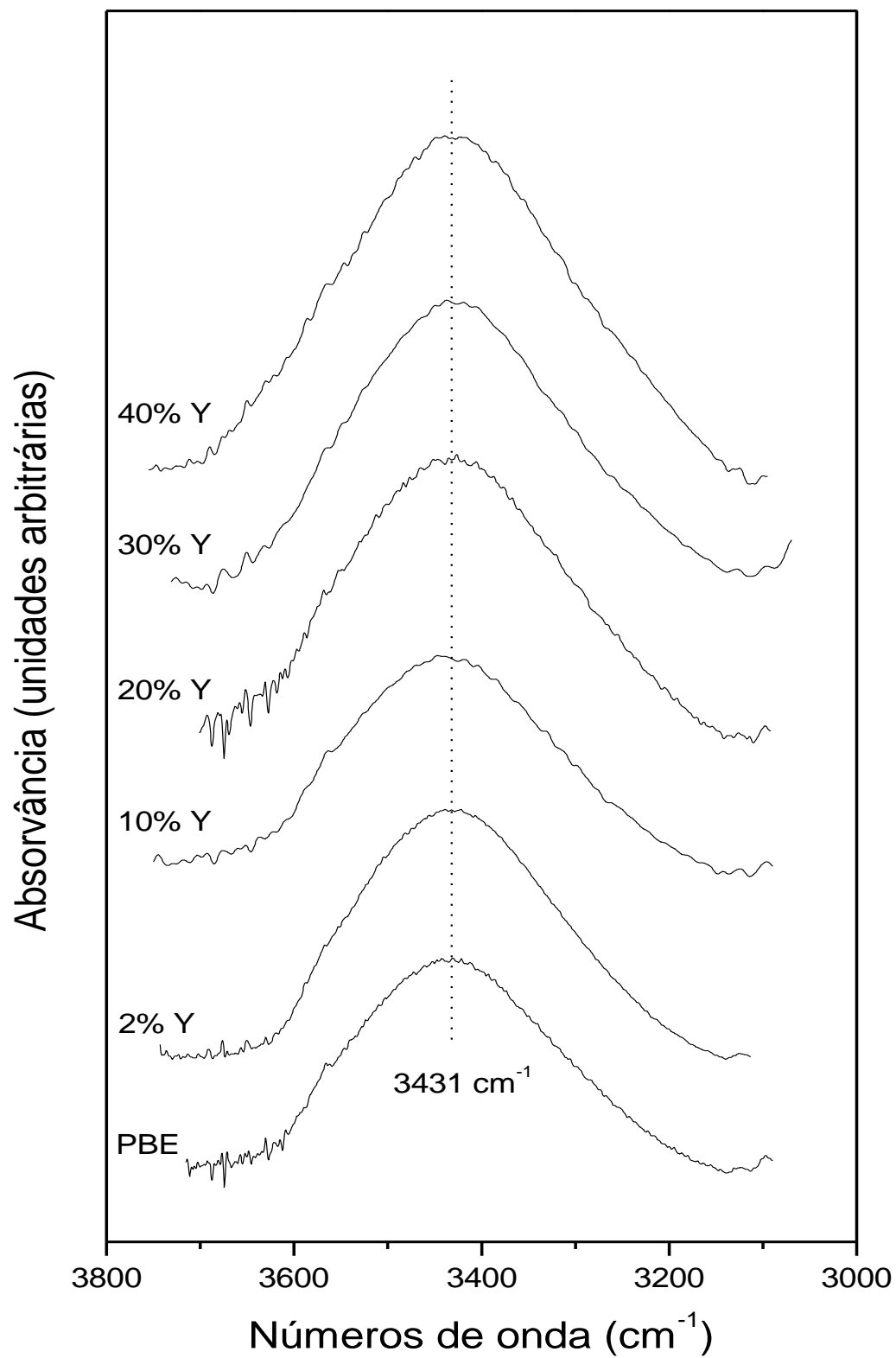


Figura 8. FTIR na região do estiramento OH para os compósitos PBE/zeólita.

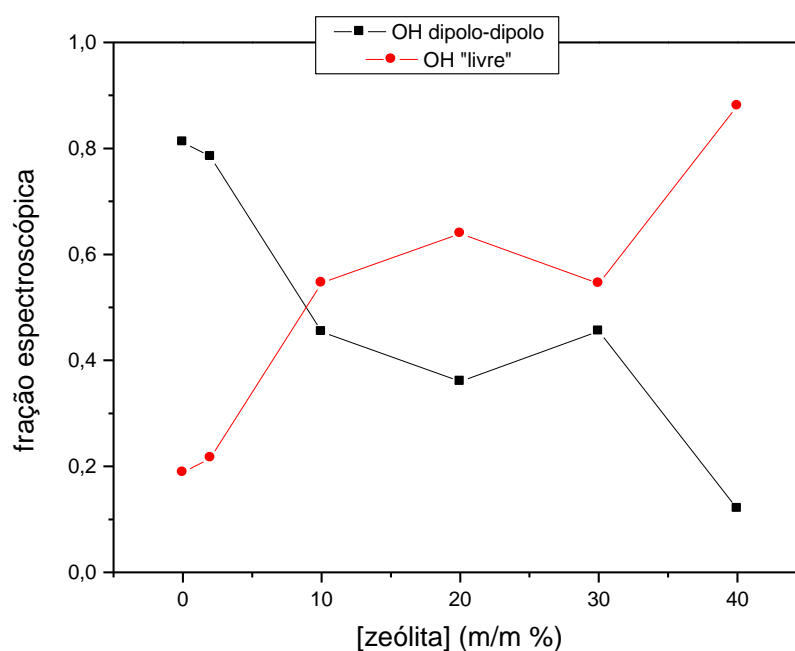


Figura 9. Variação das frações espectroscópicas da hidroxila (livre e dipolo-dipolo) em função da concentração de zeólita.

Na Figura 10 são mostrados os espectros far-FTIR para as mesmas amostras. As vibrações dos cátions na zeólita participam na faixa espectral de 20 a  $250\text{ cm}^{-1}$  para todos os sítios dos cátions e acoplam com os movimentos do retículo a baixa frequência<sup>18</sup>. Dois picos com máximos em  $210$  e  $230\text{ cm}^{-1}$  aparecem na amostra analisada. Quando a zeólita na composição 2% em massa é adicionada ao PBE, o pico a  $230\text{ cm}^{-1}$  diminui de intensidade, consideravelmente em comparação ao presente a  $210\text{ cm}^{-1}$  e, para concentrações maiores ambos os picos têm sua intensidade equiparada novamente e aparentemente de intensidade menor. Para concentrações maiores que 10 % de zeólita estes picos não são mais observados. Este comportamento corrobora com o observado anteriormente e pode ser originado da substituição do cátion no retículo, deslocado pela inserção e interação do polímero em um sítio preferencial.



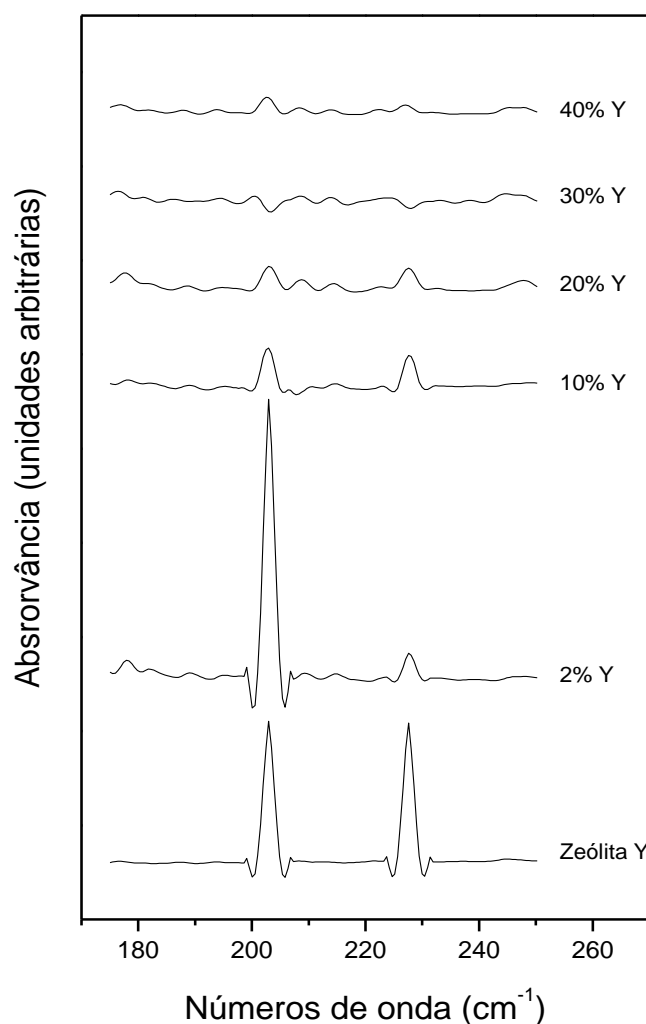
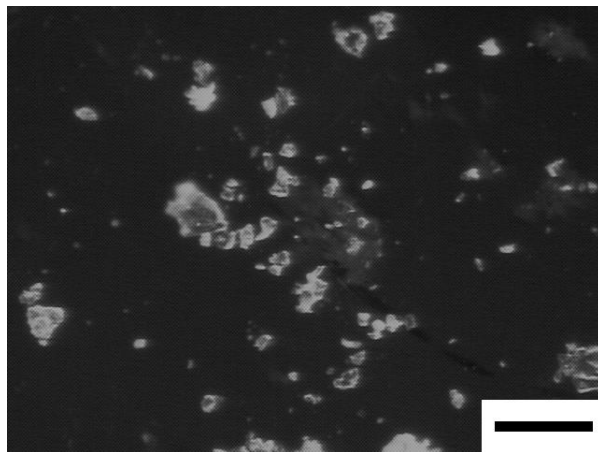


Figura 10. Espectros vibracionais na região entre 180 e 250  $\text{cm}^{-1}$  para a zeólita HY e filmes compósitos PBE/zeólitaY.

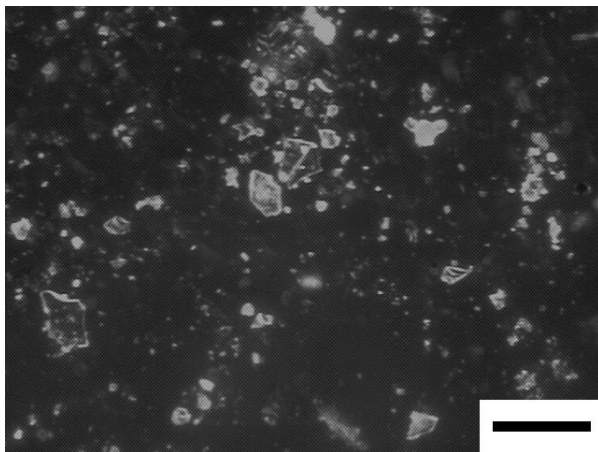
As alterações nos espectros tanto do PBE quanto da zeólita indicam que fortes interações entre a fase orgânica e inorgânica devem ocorrer nas amostras, uma vez que deslocamentos e alterações nas intensidades dos picos são decorrentes da alteração do ambiente químico.

#### 4.2.2. Microscopia óptica sob luz polarizada (PLOM)

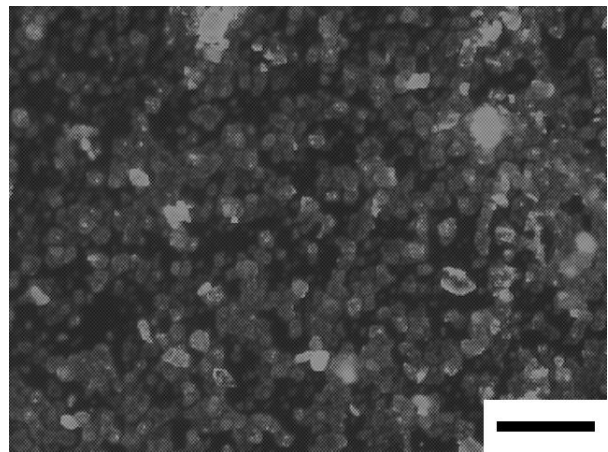
As fotomicrografias ópticas dos compósitos PBE/zeólita Y encontram-se na Figura 11, nas quais é possível verificar a presença de agregados de partículas de material zeolítico dispersas na matriz polimérica.



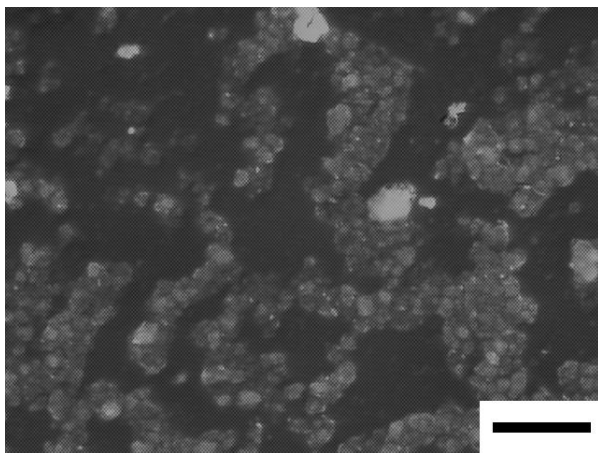
PBE/2% zeólita Y



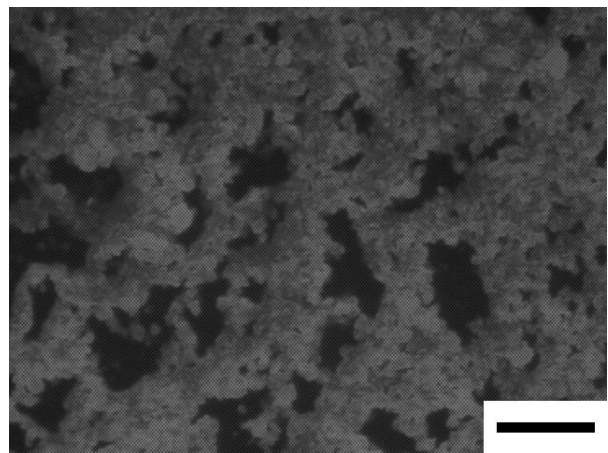
PBE/10% zeólita Y



PBE/20% zeólita Y



PBE/30% zeólita Y



PBE/40% zeólita Y

Figura 11. Fotomicrografias ópticas dos compósitos PBE/zeólita Y  
(Barra = 0,1 mm).

Com o aumento da concentração de material zeolítico, formam-se estruturas ordenadas deste, disperso em uma matriz contínua polimérica, em especial para os compósitos contendo 20 % em massa de zeólita Y ou mais. O compósito contendo 40 % em massa de zeólita Y apresenta uma estrutura particularmente ordenada, formada por uma fase ordenada de material zeolítico disperso na matriz polimérica não cristalina.

Na Figura 12 encontram-se as fotomicrografias ópticas dos compósitos PBE/40% zeólita Y dopados com  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

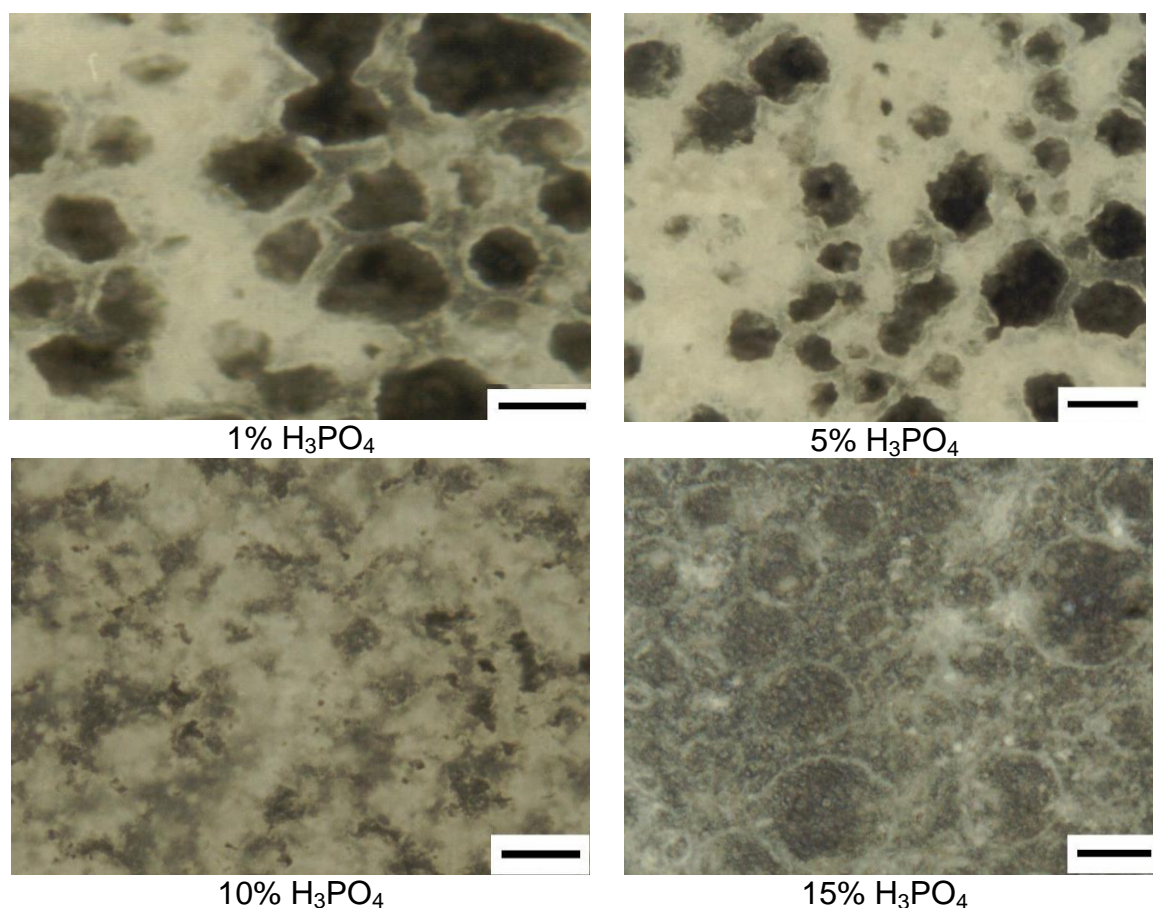


Figura 12. Fotomicrografias ópticas dos compósitos PBE/40% zeólita Y dopados com 1, 5, 10 e 15 %  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

Pode-se perceber, a partir das fotomicrografias, que a presença do ácido induz modificação na morfologia da membrana. Quando presente em baixas

concentrações observa-se que o filme apresenta maior segregação superficial entre fase orgânica (escura) e inorgânica (clara). A maiores concentrações os filmes apresentam-se mais homogêneos formando fase contínua da fase inorgânica.

#### 4.2.3. Análise Térmica (TGA e DSC)

Na Figura 13 são mostradas as curvas de TGA do PBE puro e dos filmes compósitos em diversas composições. Na primeira etapa de degradação, que se inicia próximo a 100 °C, ocorre uma pequena perda de massa. Essa é atribuída à perda de água adsorvida, uma vez que a manipulação das amostras para a análise de TGA foi realizada ao ambiente, embora as amostras tenham sido armazenadas em atmosfera seca. A decomposição térmica se inicia nos compósitos, por volta de 190 °C, independentemente da composição da zeólita. Essa temperatura é cerca de 8 °C maior que a temperatura do início de decomposição do PBE. A presença da zeólita aumenta a estabilidade térmica do compósito, porém, a variação da composição da mesma não afeta muito a temperatura do *onset* da primeira etapa de decomposição do PBE. A segunda e terceira etapa de perda de massa são coerentes com a massa de polímero presente na amostra e correspondem à degradação do mesmo. A zeólita possui *onset* mais alto. O aumento do *onset* corresponde à presença de fortes interações intermoleculares entre fase orgânica e inorgânica. As amostras com 2 e 40 % de zeólita apresentaram ainda um quarto processo de perda de massa.

Nas curvas de DSC, mostradas na Figura 14, a temperatura de transição vítrea do PBE e dos compósitos pode ser observada, e encontram-se também listadas na Tabela 1. Observa-se, com o aumento da concentração da zeólita, um aumento na Tg, devido, provavelmente, à diminuição da mobilidade das cadeias poliméricas, induzida pelas interações específicas tipo íon-dipolo e dipolo-dipolo entre a matriz polimérica e a zeólita.

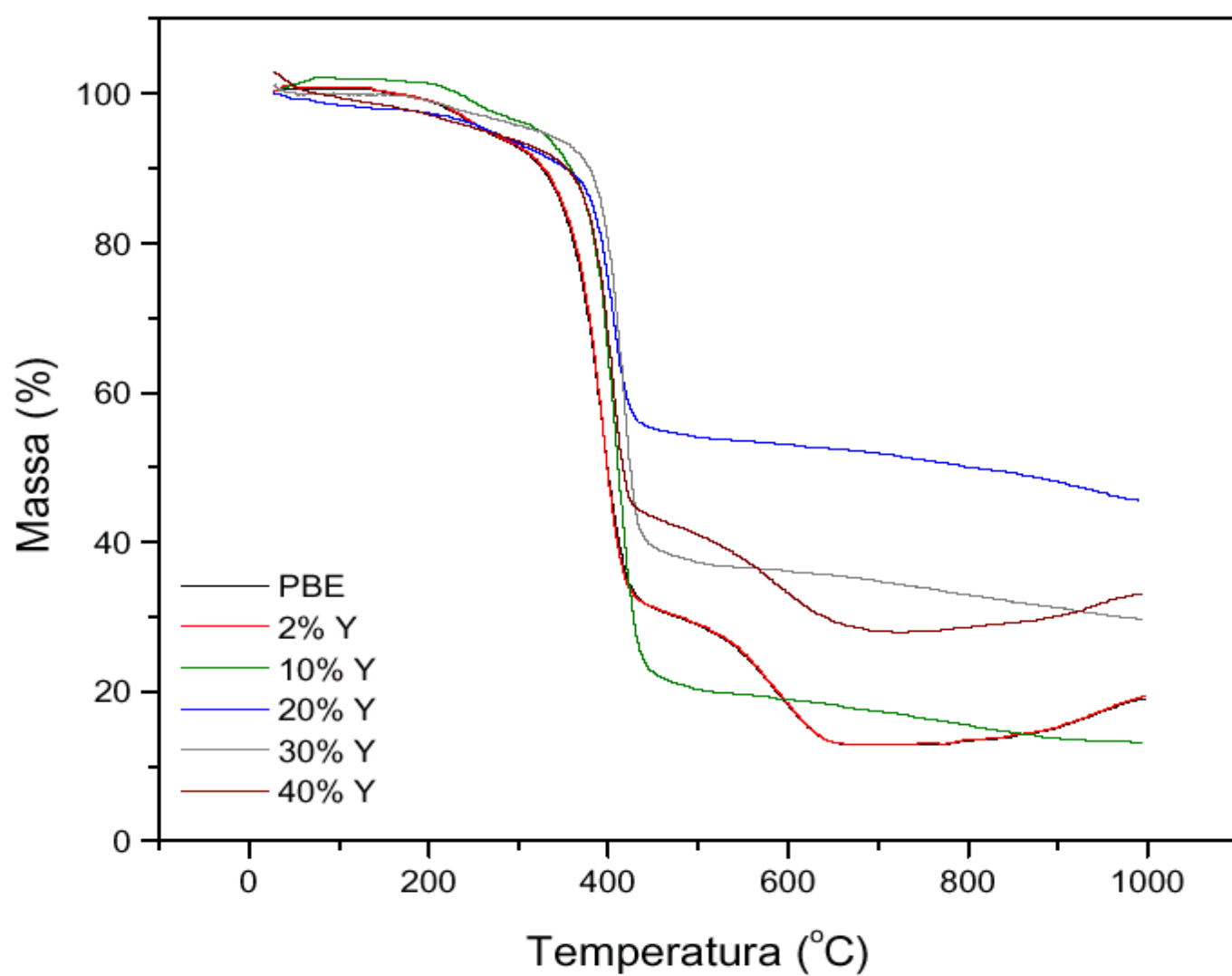


Figura 13. Curvas de TGA para os compósitos PBE/zeólita Y.

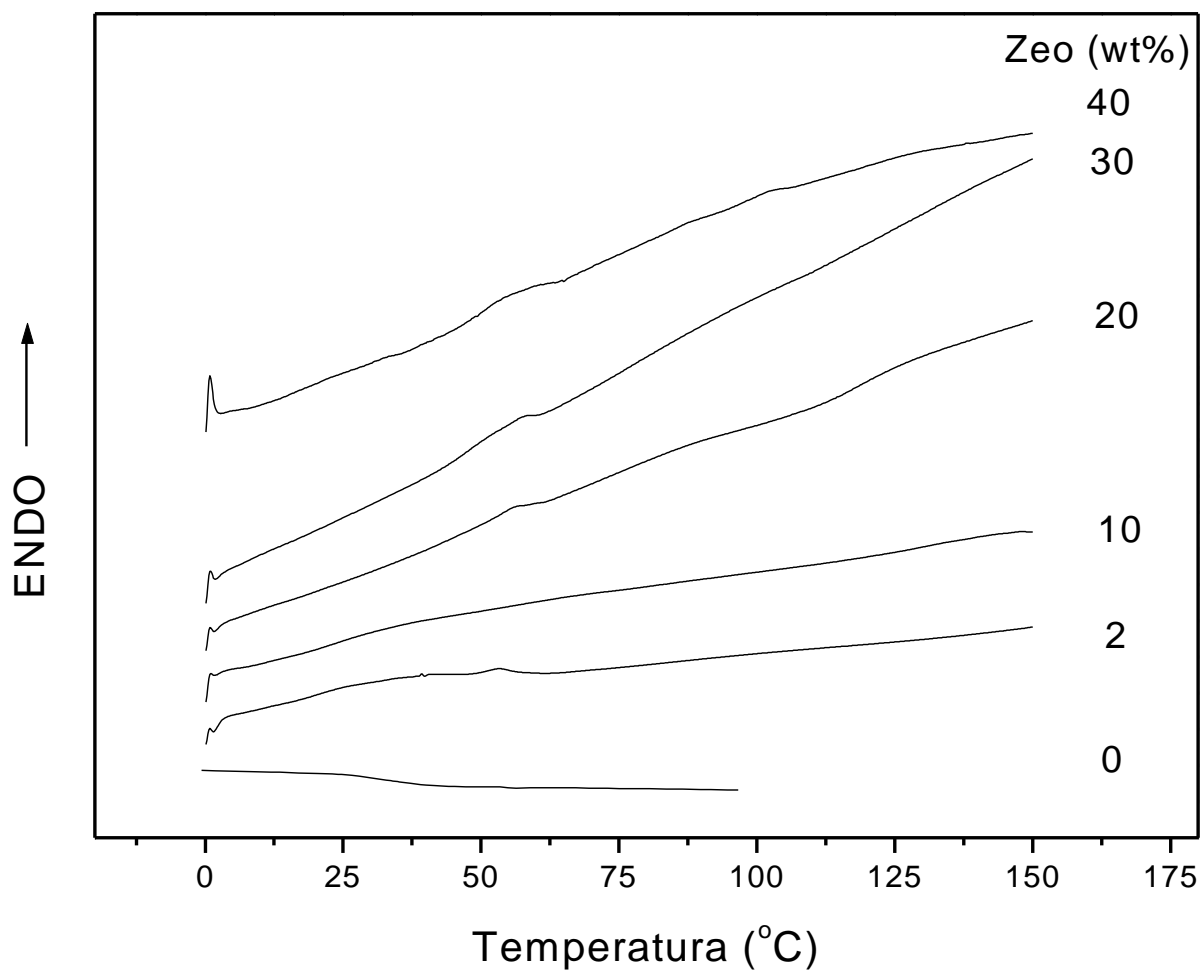


Figura 14. Curvas de DSC do PBE e dos compósitos PBE/zeólita Y.

Tabela 1. Dados da decomposição térmica e valores de  $T_g$  para o PBE e para os compósitos PBE/zeólita Y.

Amostra	$T_i - T_f$ (1 <sup>a</sup> )	$T_i - T_f$ (2 <sup>a</sup> )	$\Delta m$ (1 <sup>a</sup> , %)	$\Delta m$ (2 <sup>a</sup> , %)	$T_g$
PBE	--	--	--	--	35
PBE/2% Y	146 - 242	528 - 770	71,9	12,52	36
PBE/10% Y	354 - 436	555 - 698	57,59	14,82	40
PBE/20% Y	340 - 450	560 - 886	53,66	14,21	57
PBE/30% Y	353 - 445	-	51,46	-	61
PBE/40% Y	311 - 426	517 - 751	28,12	14,84	65

#### 4.2.4. Impedância Eletroquímica

A análise das amostras por impedância eletroquímica mostrou que apenas a amostra 40% zeólitaY apresentou comportamento resistivo, enquanto as demais apresentaram comportamento puramente capacitivo. Esta amostra foi escolhida para ser dopada com  $H_3PO_4$ , e, na Figura 15, encontra-se o espectro de impedância eletroquímica para as amostras do nanocompósito puro com 40% zeólitaY e filmes deste dopados com diferentes concentrações de ácido. O valor da condutividade ( $\sigma$ ) foi calculado a partir da resistência ( $R$ ) obtida na interseção do semicírculo com o eixo real ( $Z'$ ) utilizando-se a equação abaixo:

$$\sigma = \frac{L}{A.R}$$

onde L é a espessura e A a área da amostra.

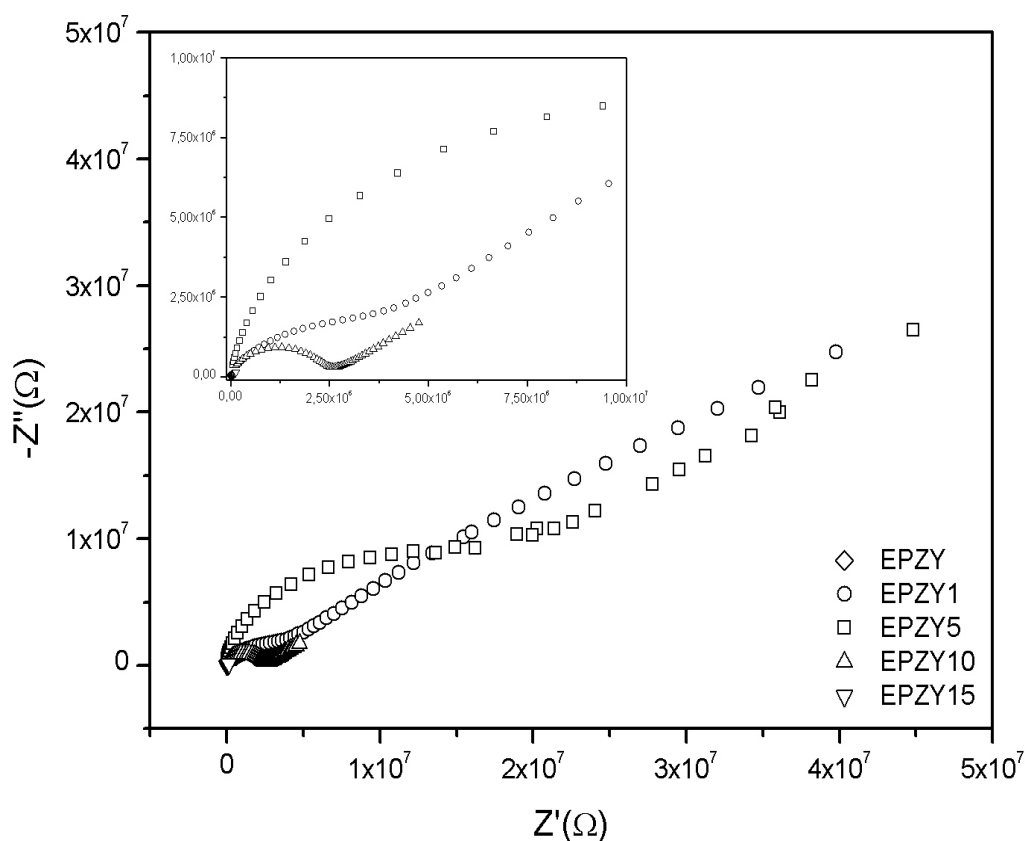


Figura 15. Espectros de impedância eletroquímica das amostras dos compósitos PBE/zeólita Y (40 % m/m zeólita Y), dopados com 1, 5, 10 e 15 % em massa de  $H_3PO_4$ .

A dependência da condutividade com a concentração de ácido na matriz encontra-se representada na Figura 16. Os valores apresentados são média de três medidas e são acompanhados pela barra de erro.

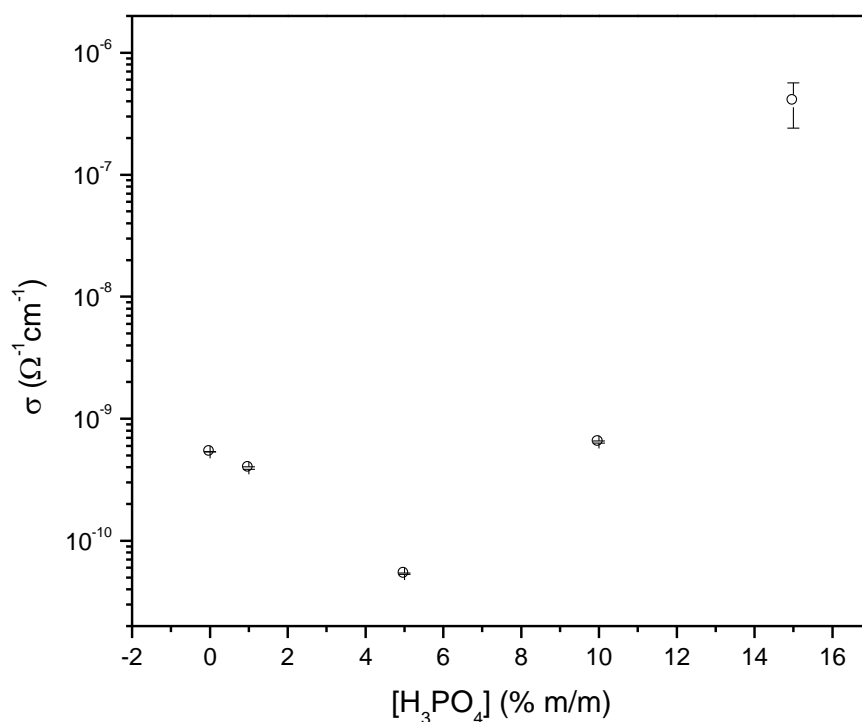


Figura 16. Condutividade em função da concentração do ácido fosfórico à temperatura ambiente.

Os valores de condutividade obtidos para amostras dopadas com até 10% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> não apresentam um aumento apreciável, o que ocorre, no entanto, para o compósito contendo 15% em massa do ácido. O ácido introduzido no compósito até 10 % encontra-se provavelmente ligado estruturalmente à matriz zeolítica ou polimérica, o que não acarreta em um aumento de condutividade. Já o compósito contendo 15% em massa do ácido, apresenta um excesso de prótons dissociados em condições estruturais adequadas para o transporte de carga via íons hidrônio (H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>).

Na Figura 17 encontram-se os valores de condutividade em função do potencial aplicado (estabilidade eletroquímica) para a amostra contendo 10 % de ácido fosfórico.



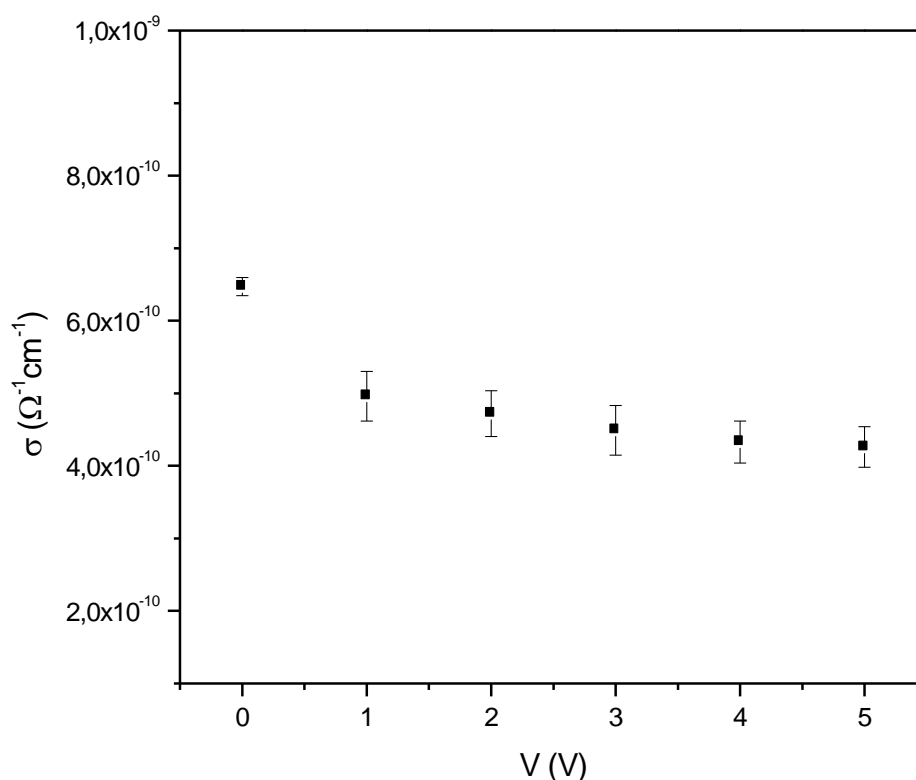


Figura 17. Condutividade em função do potencial aplicado (estabilidade eletroquímica) para a amostra contendo 10 % de ácido fosfórico.

Avaliando-se a dependência da condutividade com o potencial aplicado, pode-se perceber apenas uma ligeira diminuição em torno de 1 V, seguida de valores aproximadamente constantes. Este comportamento evidencia a estabilidade eletroquímica do material, que pode ser considerada alta (até, pelo menos 5V), o que indica que o compósito dopado pode ser apropriado para a aplicação como material de eletrólito em células a combustível do tipo PEM. Lembrando-se que o PBE por suas propriedades adesivas é um bom candidato a membrana, já que diminuiria problemas de interface ocasionados por perda de contato entre os materiais de eletrodo e os eletrólitos sólidos.

### 4.3. Compósitos Nafion®/zeólita Y

#### 4.3.1. Espectroscopia vibracional

Os espectros vibracionais no infravermelho para o zeólita Y e os compósitos Nafion®/zeólita Y na região entre 1800 e 400  $\text{cm}^{-1}$  encontram-se na Figura 18.

As atribuições de algumas bandas selecionadas dos espectros encontram-se listadas na Tabela 2.

Tabela 2. Atribuições espectroscópicas para algumas bandas.

Nº de onda	Atribuição
800	Estiramento assimétrico Si-O-Si (zeólita Y)
980	Estiramento C-O-C
1052	Estiramento Grupo $\text{SO}_3^-$
1080	Estiramento Cíclico Si-O-Si (zeólita Y)
1202-1144	Estiramento C-F

Nesta região espectroscópica, a maioria das bandas encontradas nos espectros são associadas a modos vibracionais do Nafion® [4, 8]. São atribuídas nesta região, ao todo, três contribuições do Nafion® e duas contribuições relativas a estrutura da zeólita Y. O estiramento vibracional C-F pode ser observado entre 1202 e 1144  $\text{cm}^{-1}$ . As bandas centradas em 1052 e 980  $\text{cm}^{-1}$ , são atribuídas ao estiramento dos grupos  $\text{SO}_3^-$  e C-O-C, respectivamente. A banda a 1052  $\text{cm}^{-1}$  não pode ser observada com clareza já que existe sobreposição de vários modos de absorção na faixa do espectro de 1200 a 1000  $\text{cm}^{-1}$ . As bandas relativas a zeólita Y são observadas com máximos em 1080 e 800  $\text{cm}^{-1}$ , estas relativas ao estiramento vibracional do Si-O-Si (cíclico e assimétrico, respectivamente) [3]. Pode-se observar que, com o aumento da concentração de zeólita Y no compósito, há uma alteração na forma, na sua intensidade relativa e possivelmente na posição das bandas do polímero, indicando que não ocorre simplesmente uma soma de contribuições espectroscópicas das duas fases relacionadas (polímero e sólido inorgânico), mas fortes interações entre as mesmas que originam essas alterações. Nota-se o aumento da intensidade da banda a 1080  $\text{cm}^{-1}$ , atribuída à zeólita, com o aumento da concentração da mesma

nas amostras. A banda atribuída ao estiramento COC perde definição e é sobreposta pelo modo de absorção a  $1080\text{ cm}^{-1}$ .

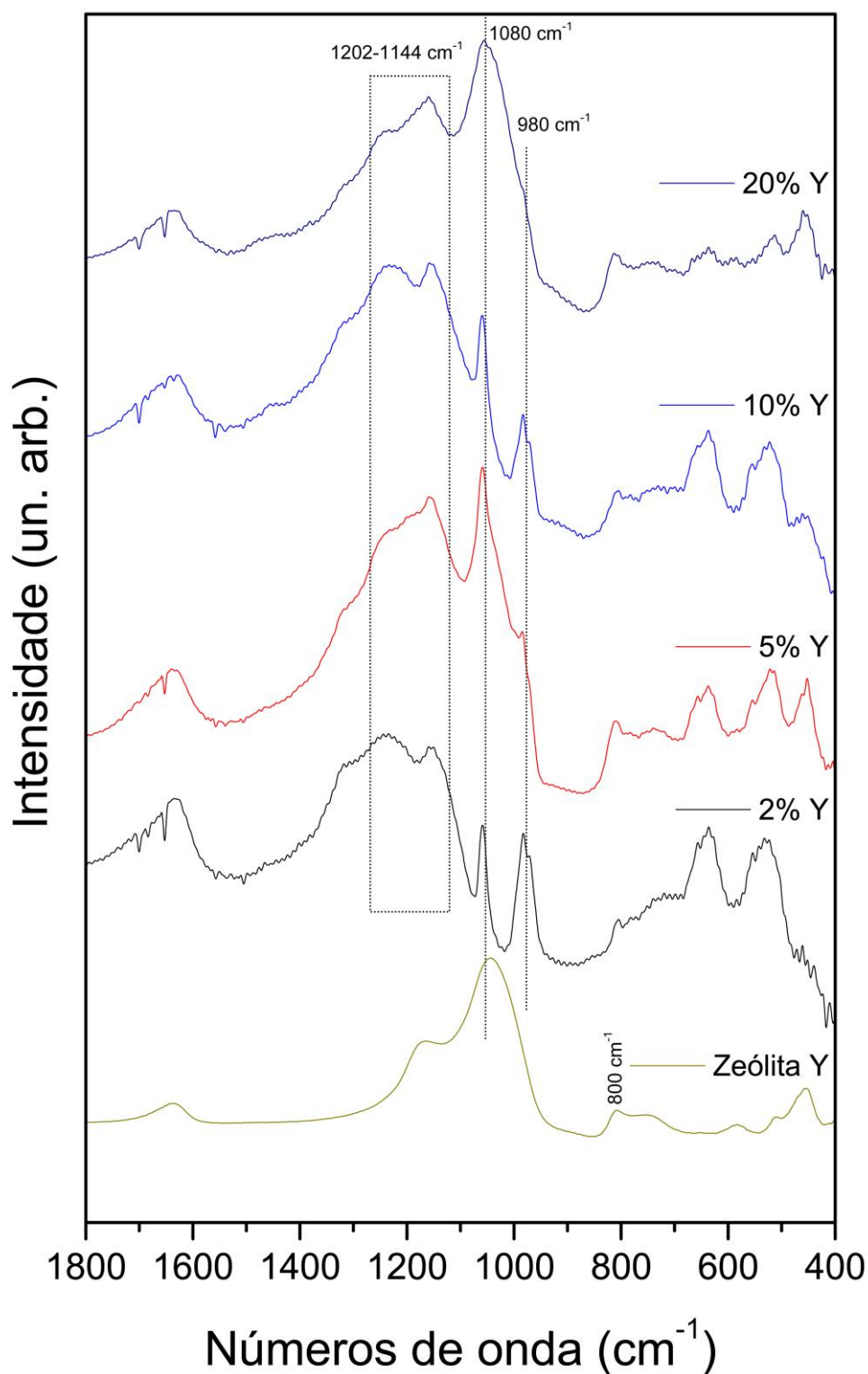


Figura 18. Espectros vibracionais no infravermelho para a zeólita Y e os compósitos Nafion®/zeólita Y na região entre 1800 e  $400\text{ cm}^{-1}$ .

#### 4.3.2. Análise térmica (TGA e DSC)

Na Figura 19 encontram-se as curvas de TGA para o Nafion® e compósitos contendo 2, 5, 10, 15 e 20% em massa de zeólita Y. Valores de temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) e dados da decomposição térmica, como temperatura de início e final da decomposição ( $T_i$  e  $T_f$ , respectivamente), e variação de massa ( $\Delta m$ ) encontram-se listados na Tabela 3.

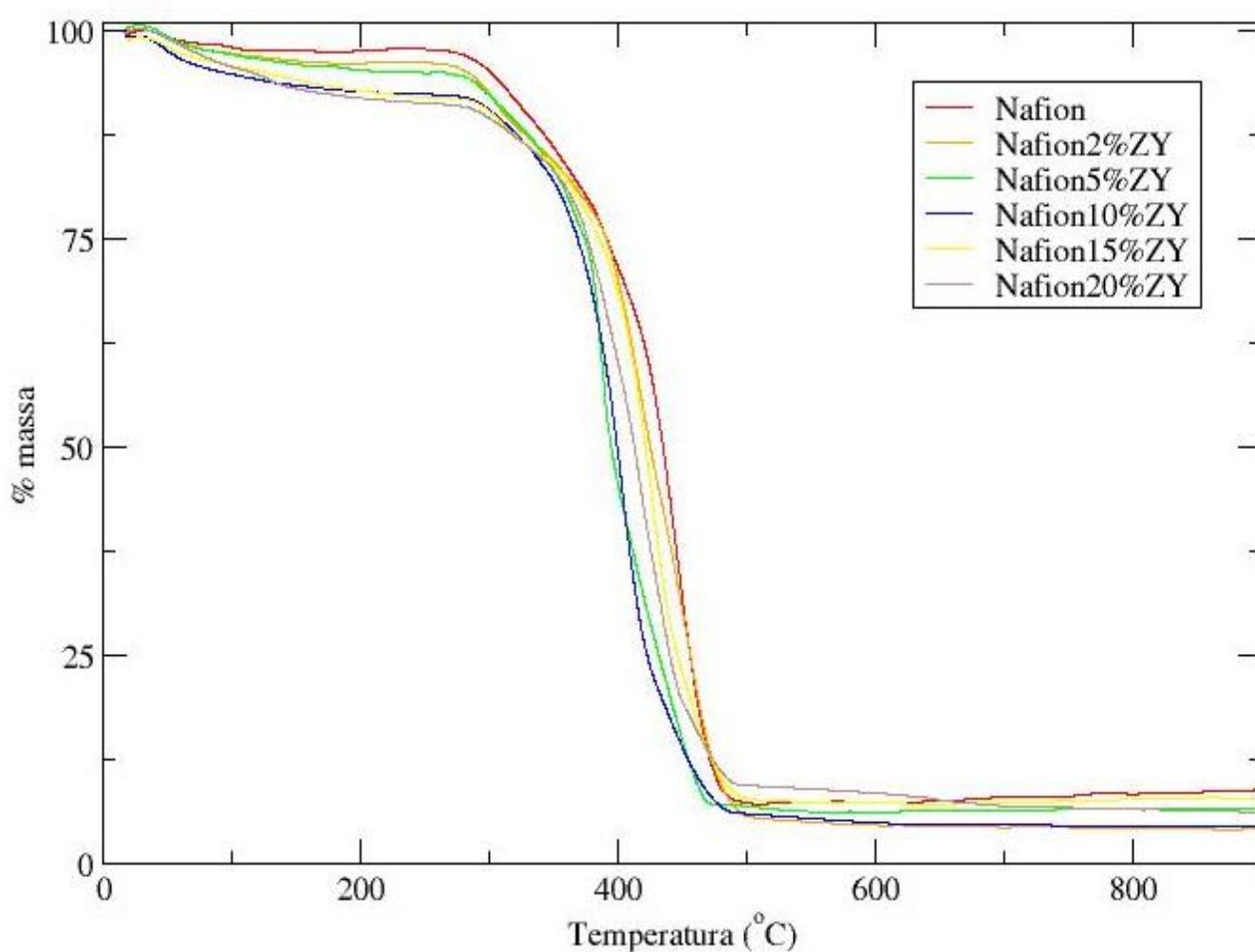


Figura 19. Curvas de TGA para o Nafion® e compósitos Nafion®/zeólita Y.

Tabela 3. Dados da decomposição térmica e valores de  $T_g$  obtidos de curvas de DSC do Nafion® e compósitos Nafion®/zeólita Y.

Amostra	$T_i - T_f$	$\Delta m$ (%)	$T_g$
Nafion®	269 – 496	90,4	168
Nafion®/2% Y	275 – 503	90,4	170
Nafion®/5% Y	286 – 476	87,7	180
Nafion®/10% Y	292 – 492	86,7	218
Nafion®/15% Y	292 – 505	84,9	225
Nafion®/20% Y	297 – 494	82,0	223

Nas curvas da Figura 19, observa-se em todas as amostras, uma primeira etapa de perda de massa, a aproximadamente 100 °C, associada à saída da água contida na amostra, e a decomposição térmica do polímero inicia-se em torno de 270 °C. Observa-se que todos os compósitos apresentam uma temperatura de início de decomposição maior que a membrana de Nafion® pura. Esta apresenta uma  $T_i$  de 269 °C, enquanto os compósitos apresentam sua decomposição iniciando-se a temperaturas superiores à 275 °C. Na Figura 20 encontram-se as derivadas primeiras das curvas de decomposição térmica (TGA) do Nafion® e do compósito Nafion®/15% zeólita Y.

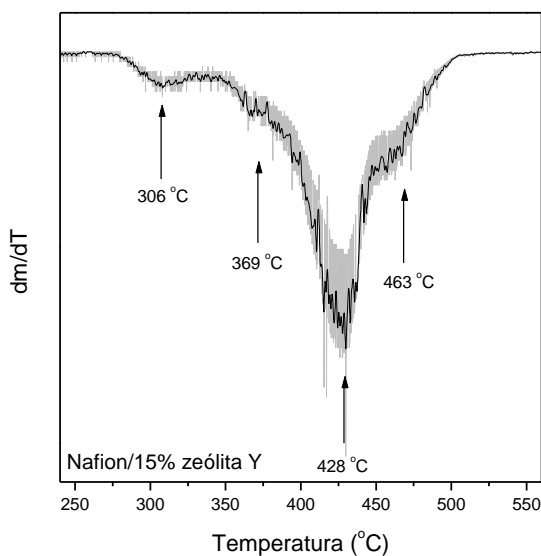


Figura 20. Derivadas primeiras das curvas de decomposição térmica (TGA) do Nafion® e do compósito Nafion®/15% zeólita Y na faixa de 250 a 550 °C.

A partir da curva derivada da decomposição térmica do Nafion®, pode-se separar três etapas de decomposição na faixa de 250 a 550 °C, com picos em 321, 393 e 448 °C sendo que estas não são distinguíveis na curva integral, a qual apresenta uma perda entre 269 e 496 °C. A primeira etapa de perda de massa é atribuída à saída do grupo ácido sulfônico (321 °C), que inicia a rápida perda de massa da membrana. As duas etapas subsequentes são associadas à decomposição da cadeia polimérica do Nafion®<sup>19, 20</sup>.

Os nanocompósitos apresentam, em geral, uma etapa de perda de massa adicional, em uma temperatura próxima a 463 °C, como evidenciado na derivada primeira da curva de TGA do compósito contendo 15% em massa de zeólita Y. Esta etapa de perda de massa é atribuída a saída de água estrutural da zeólita a temperaturas maiores que 450 °C. Este comportamento era o esperado, já que a utilização da zeólita neste trabalho, teve como um dos objetivos justamente reter água no sistema a temperaturas maiores que 100 °C, para aumentar a eficiência da célula a combustível. O Nafion® perde água a essa temperatura e, portanto, para operar uma célula utilizando essa membrana deve-se manter o sistema umidificado, o que aumenta a necessidade de espaço nos veículos e dificulta a operação da CC.

Pela análise das curvas de DSC obtém-se os valores da temperatura de transição vítrea (Tabela 3). Na tabela é observado que ocorre um aumento monotônico da Tg do Nafion puro de 168 °C a 223 °C para o compósito com 20% de m/m do sólido inorgânico. Os dados de DSC corroboram as conclusões anteriormente obtidas, indicando fortes interações entre as matrizes orgânica e a inorgânica, a qual pode exercer um efeito “reticulante” na matriz polimérica.

#### *4.3.3. Espectroscopia de impedância eletroquímica*

Os espectros de impedância eletroquímica para o Nafion® e os compósitos Nafion®/zeólita Y com 2, 5, 10, 15 e 20% de zeólita encontram-se nas Figuras 21 (na região de altas frequências) e 22 (na região de baixas frequências). Os

valores de condutividade obtidos em triplicatas das amostras encontram-se na Tabela 4.

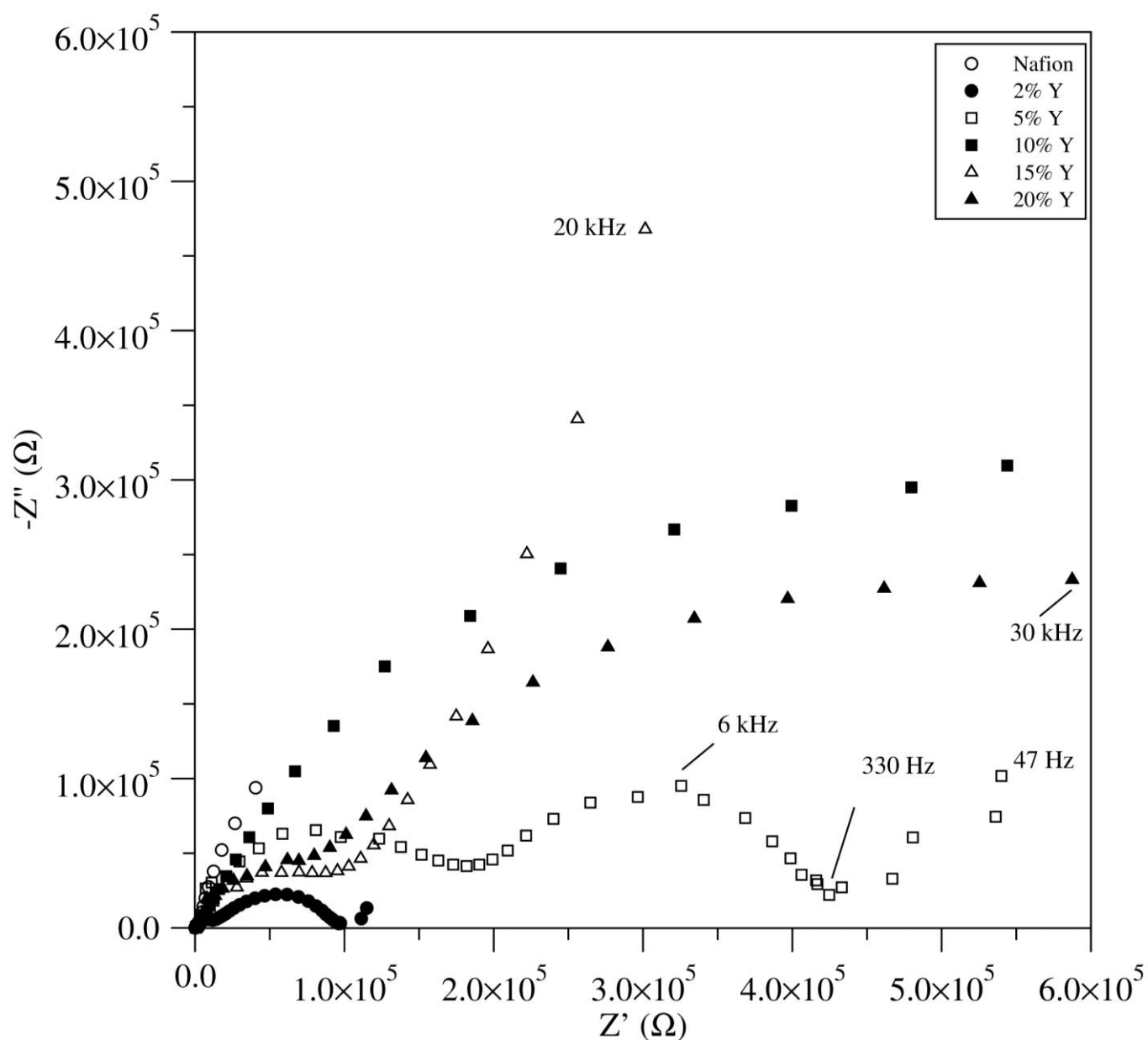


Figura 21. Espectros de impedância eletroquímica para o Nafion® e os compósitos Nafion®/zeólita Y na região de altas frequências.

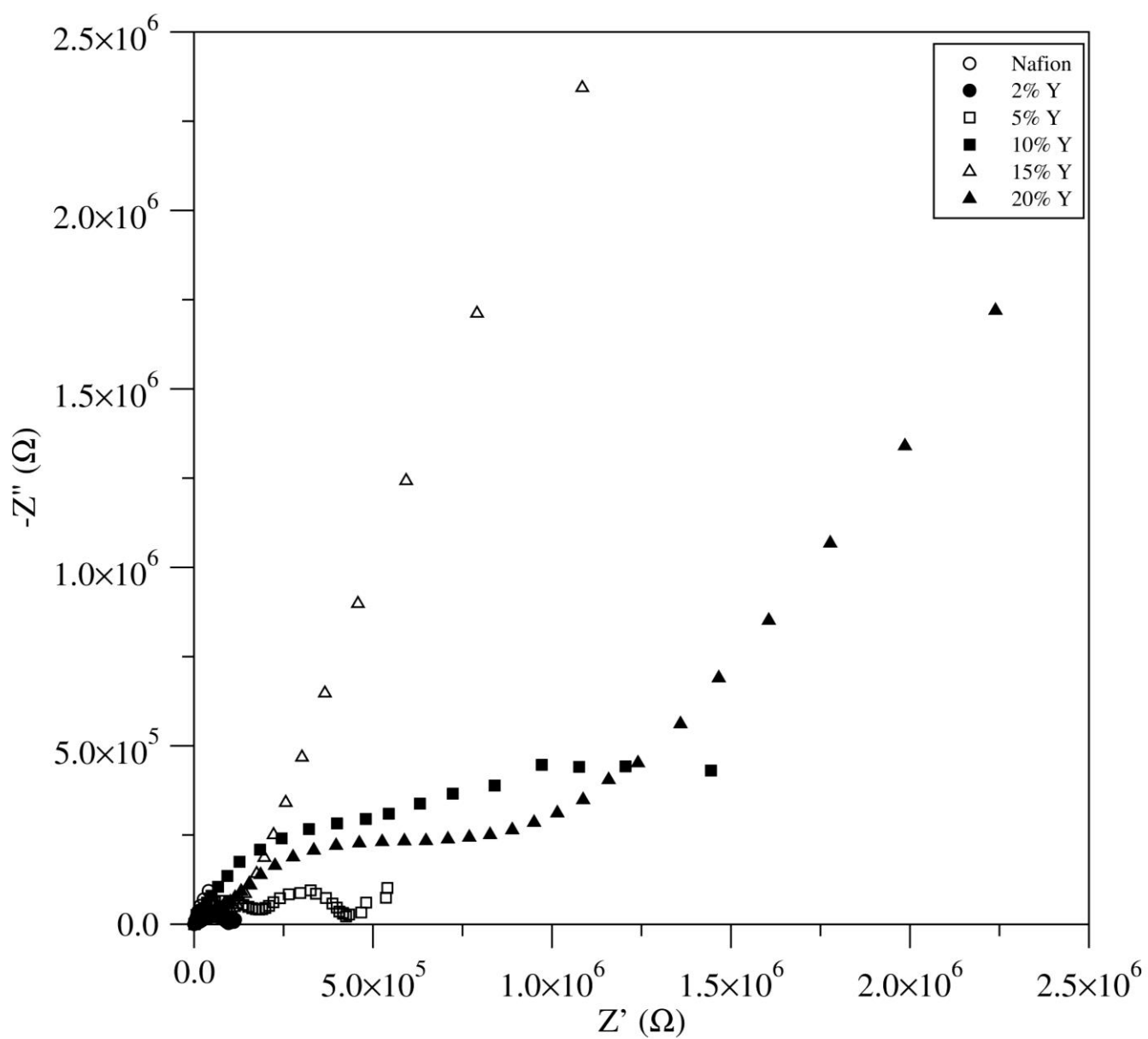


Figura 22. Espectros de impedância eletroquímica para o Nafion® e os compósitos Nafion®/zeólita Y na região de baixas frequências.



**Tabela 4** –Valores de condutividade,  $\sigma$  ( $\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$ ), para as amostras de zeólita e dos compósitos zeólitaY/Nafion® com zeólitaY variando entre 0 e 20 % m/m, a seco e em diferentes tempos de imersão em água.

Primeiro Processo de Condução ( $\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$ )					
(%) Zeólita Y	0	2	5	10	20
Tempo em H <sub>2</sub> O					
0h	$(8,75 \pm 0,9) 10^{-8}$	$(7,66 \pm 0,6) 10^{-9}$	$(8,19 \pm 0,7) 10^{-9}$	$(1,17 \pm 0,1) 10^{-7}$	$(2,17 \pm 0,1) 10^{-8}$
2h	$(5,38 \pm 0,5) 10^{-4}$	$(1,96 \pm 0,1) 10^{-4}$	$(1,58 \pm 0,1) 10^{-4}$	$(2,44 \pm 0,1) 10^{-4}$	$(4,51 \pm 0,2) 10^{-4}$
4h	$(1,93 \pm 0,1) 10^{-4}$	$(1,63 \pm 0,1) 10^{-4}$	$(1,27 \pm 0,1) 10^{-4}$	$(4,35 \pm 0,2) 10^{-4}$	$(4,77 \pm 0,2) 10^{-4}$
8h	$(8,45 \pm 0,6) 10^{-4}$	$(1,16 \pm 0,1) 10^{-3}$	$(9,76 \pm 0,4) 10^{-5}$	$(3,11 \pm 0,2) 10^{-4}$	$(9,35 \pm 0,8) 10^{-5}$

Segundo Processo de Condução ( $\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$ )					
(%) Zeólita Y	0	2	5	10	20
Tempo em H <sub>2</sub> O					
0h	-	-	$(7,11 \pm 0,5) 10^{-9}$	-	$(6,10 \pm 0,3) 10^{-9}$
2h	-	-	$(3,54 \pm 0,2) 10^{-9}$	$(1,29 \pm 0,1) 10^{-8}$	$(6,25 \pm 0,4) 10^{-8}$
4h	-	-	$(4,61 \pm 0,3) 10^{-10}$	$(1,01 \pm 0,1) 10^{-8}$	$(2,85 \pm 0,2) 10^{-8}$
8h	-	-	$(3,24 \pm 0,2) 10^{-8}$	$(8,93 \pm 0,6) 10^{-8}$	$(6,27 \pm 0,4) 10^{-8}$

Nos espectros das Figuras 21 e 22 podem ser encontrados dois arcos de círculo, o primeiro na região de mais alta frequência, o segundo a frequências maiores. Esses arcos são associados à resistência ao transporte de carga pelo eletrólito. Segue-se uma reta na região de mais baixa frequência. A utilização de eletrodos bloqueantes para a obtenção dos espectros de impedância resulta em um fenômeno de polarização no interior do ESP, uma vez que não há fonte ou drenagem de íons, o que é indicado pela presença de uma reta na região de baixas frequências.

Como são observados dois semi-círculos para a maioria dos compósitos, conclui-se que haja dois regimes de condução na membrana condutora protônica

(ESP). O primeiro regime de condução é atribuído ao arco na região de alta frequência estando associado aos valores de baixa resistividade da resina polimérica. O segundo regime de condução é observado para algumas amostras do compósito (5, 10 e 20 % em m/m de zeólita Y) na região de frequências intermediárias. A este regime de condução (menor condutividade) pode-se associar a maior resistividade do sólido inorgânico. Na zeólita, o processo de condução do próton requer maior energia que para a condução na membrana polimérica.

A condução protônica em membranas baseadas no Nafion® ocorre pela migração do próton descrito pelo mecanismo de Grothuss<sup>21</sup>. Neste mecanismo, o próton na forma de íon hidrônio ( $H_3O^+$ ) migra para pares de elétrons isolados adjacentes de moléculas de água. Mesmo assim, espera-se uma diferença de energia de ativação considerável para o deslocamento do próton na membrana e dentro da zeólita.

Os valores de condutividade para as amostras aumentam com o tempo de umidificação para todas as composições. Para amostras com maiores concentrações de zeólita Y, os valores de condutividade são semelhantes aos do Nafion. Atribui-se esse fato à grande dimensão das partículas da zeólita, que diminuem a resistência mecânica, podendo ocasionar fissuras na estrutura do compósito, o qual perde contato nas interfaces da fase orgânica e inorgânica, resultando numa diminuição no valor de condutividade.

Na tabela 4 observa-se que a amostra 2% m/m de zeólita apresentou a maior condutividade, da ordem de  $10^{-3} \Omega \text{ cm}^{-1}$ , após 8 horas de imersão em água. Este valor de condutividade foi maior do que o do Nafion® puro. Atribui-se esse aumento de condutividade na menor concentração de zeólita, à manutenção da integridade mecânica do filme e ao aumento da absorção de  $H_2O$  pela membrana.

## 5. Conclusões

Para o sistema PBE/Zeólita Y foi obtido um compósito macroscopicamente homogêneo que, de acordo com os estudos por FTIR, apresenta fortes interações intermoleculares entre fase orgânica e inorgânica. As alterações ocorridas no FTIR-far sugerem o encapsulamento de polímero nas cavidades da zeólita. A estabilidade térmica do polímero aumentou com a adição da zeólita, o que corrobora com as conclusões do estudo por FTIR. A matriz apresenta propriedades térmicas e homogeneidade (pela microscopia óptica) favoráveis para a aplicação que se pretende.

Para o compósito Nafion®/zeólita Y fortes interações entre a Zeólita Y e a matriz polimérica são indicadas pelo aumento de Tg concomitante ao aumento da temperatura de início da decomposição.

O compósito com 2% m/m de zeólita Y apresentou condutividade maior que a observada para membranas de Nafion®, da ordem de  $10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}^{-1}$  (membranas hidratadas).

O aumento da estabilidade térmica associada à boa condutividade e maior absorção de água pela membrana compósita fazem desse sistema um bom candidato para aplicação em células a combustível.

## 6. Referências

- 
- 1 L. Carrette, K.A. Friedrich, U. Stimming, *Fuel Cells*, **1** (2001) 5.
  - 2 H.-G. Haubold, Th. Vad, H. Jungbluth, P. Hiller, *Eletrochimica Acta*, **46** (2001) 1559.
  - 3 L.X. Xiao , H.F. Zhang , E. Scanlon , L.S. Ramanathan , E.W. Choe , D. Rogers , T. Apple , B.C..Benicewicz, *Chemistry of Materials*, **17** (2005 ) 5328.
  - 4 I. Fischbach , H.W. Spiess, K. Saalwachter, *Journal of Physical Chemistry B*, **108** (2004) 18500.
  - 5 A.M. Rocco , D.P. Moreira , R.P. Pereira, *European Polymer Journal*, **39** (2003) 1925.
  - 6 A.M. Rocco, C.M.P. Fonseca , F.A.M. Loureiro, R. P. Pereira, *Solid State Ionics*, **166** (2004) 115.
  - 7 U. Simon, M.E. Franke, *Microporous and Mesoporous Materials*, **41** (2000) 1.
  - 8 E.P. Ganelis, *Advanced Materials*, **8** (1996) 29.
  - 9 S. Wasmus and A. Kuver, *J. Electroanal. Chem.* **40** (1999) 150.
  - 10 M.K. Ravikumar and A.K. Shukla, *J. Electrochem. Soc.*, **143** (1996), 2601.
  - 11 R. Dillon, S. Srinivasan, A.S. Aricò and V. Antonucci, *J. Power Sources*, **127** (2004) 112.
  - 12 K.D. Kreuer, *J. Membr. Sci.*, **185** (2001) 29.
  - 13 J. Kerres, W. Zhang, L. Jorissen and V. Gogel, *J. New Mater. Electrochem. Syst.*, **5** (2002) 97.
  - 14 Tricoli V., Nannetti F., Zeolite, *Electrochimica Acta*, **48** (2003) 2625.
  - 15 V. Baglio, A. Di Blasia, A.S. Aricò, V. Antonucci, P.L. Antonucci, F. Nannetti and V. Tricoli, *Electrochimica Acta*, **50** (2005) 5181.
  - 16 B. Libby, W.H. Smyrl and E.L. Cussler, *Electrochem. Solid State Lett.*, **4** (2001) A197.
  - 17 U. Simon, M.E. Franke, *Microporous and Mesoporous Materials*, **41** (2000) 1.
  - 18 K. Krause, E. Geidel, J. Kindler, H. Forster, K.S. Smirnov, *Vibr. Spectr.*, **12** (1996) 45.
  - 19 Ludvigsson M., Lindgren J., Tegenfeldt J., *Electrochimica Acta*, **45** (2000) 2267.
  - 20 K.T. Adjemian, S.J. Lee, S. Srinivasan, J. Benziger, A.B. Bocarsly, *J. Electrochem. Soc.*, **149** (2002) 256.
  - 21 Z.-G. Shao, P. Joghee, I-M. Hsing, *Journal of Membrane Science*, **229** (2004) 43.