Wilner Valenzuela Barrientos

Estudo dos parâmetros operacionais de uma célula a combustível de glicerol direto utilizando uma membrana de polibencimidazol impregnada com ácido fosfórico (PBI/H₃PO₄) ou 1-hexil-3-metilimidazol trifluorometanosulfonato (PBI/HMI-Tf)

Dissertação apresentada ao Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos para a obtenção do título de mestre em ciências.

Área de concentração: Físico-Química

Orientador: Prof. Dr. Ernesto Rafael González

Exemplar revisado

O exemplar original encontra-se em
acervo reservado na Biblioteca do IQSC-USP

São Carlos

2015

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus pais, Francisco Valenzuela e a minha mãe Edith Ignacio pelo carinho e apoio, meus irmãos Luis Angel Valenzuela e Rodrigo Valenzuela, e minha namorada Vanessa Alva Saenz por todo o alento a pesar da distancia.

AGRADECIMENTOS

Eu gostaria de começar agradecendo ao Prof. Dr. Ernesto Rafael Gonzalez pela oportunidade de fazer parte do grupo de Eletroquímica como aluno de mestrado, além das orientações e os ensinamentos;

Ao funcionário Valdecir Paganin do grupo de Eletroquímica, por todas as ajudas brindadas durante a etapa de pesquisa do projeto de mestrado;

Ao Prof. Dr. José Joaquin Linares León da Universidade de Brasília, pela ajuda durante a etapa de pesquisa do projeto;

Ao Prof. Dr. Eder Tadeu Gomes Cavaleiro do grupo de Análise Térmica, Eletroanalítica e Química de Soluções do IQSC pela análise de Termogravimetria do filme de Polibencimidazol (PBI) impregnado com líquido iônico (PBI/HMI-Tf);

Aos funcionários Dr. Débora Terezia Balogh e Msc. Bruno Bassi Millan Torres do grupo de Polímeros do Instituto de Física do São Carlos, pelas orientações e ajuda na preparação dos filmes de Polibencimidazol (PBI) e impregnado com líquido iônico (PBI/HMI-Tf);

A todos os professores e funcionários do IQSC que direta ou indiretamente foram parte da minha formação profissional durante os estudos de mestrado;

A todos os colegas do laboratório, Thairo Rocha, Nathalia Abe, Patrícia Corradini, Ayaz Hassan, Rafael Marinho, Otávio Beruski, Gabriel Silva, Guilherme Sagliette, Martin Gonzalez;

A todos meus amigos peruanos, Carlos Gamarra, Edson E. Garambel, Max J. Carlos Salazar, Elisa Castañeda, Claudia Núñez, Miguel Luna, Norbil L. Córdova, Patricia Hilario, Paulo Seminario, pelos bons momentos compartilhados;

A todos meus amigos da Rep. Moi-Cana, Eder Carvalho, Werik Fachim, Agostinho Junior Santos, Geovani Corbellari, Vinicius Pimenta, Matheus Moreira Pavan, e Douglas Tallach, pela amizade, os bons momentos compartilhados na casa. Muito obrigado por ter me ensinado e corrigido meu português;

A CNPq pela bolsa de mestrado;

Ao Instituto de Química de São Carlos-USP, pelo espaço físico;

RESUMO

Com o aumento da população mundial, o desenvolvimento de novas fontes e conversores de energia tornou-se uma necessidade. As células a combustível mostram-se como uma alternativa viável devido principalmente a duas razões, sua alta eficiência e a utilização de combustíveis renováveis. No presente trabalho se estuda a influência da temperatura de operação e o conteúdo de álcali no combustível sobre a densidade de potência para uma célula a combustível de glicerol direto. Como combustível foi utilizado uma solução de glicerol:KOH (1M:xM, $x=0, 1, 3, 5$), como membranas foram utilizados filmes de polibencimidazol impregnado com ácido fosfórico (PBI/H₃PO₄, relação molar 1:11) ou 1-hexil-3-metilimidazol trifluorometanosulfonato (PBI/HMI-Tf relação molar 1:1,5), e finalmente, nano partículas de Pt suportadas em carbono (60% w/w) como catalisador no ânodo e no cátodo. Em geral, o incremento da temperatura e conteúdo de álcali no combustível mostra um efeito favorável na densidade de potência do sistema. Em uma célula a combustível unitária de glicerol direto utilizando membranas de PBI/H₃PO₄ e PBI/HMI-Tf foram obtidas densidades de potência de 0.54mW.cm^{-2} a 175°C e 0.599mW.cm^{-2} a 130°C , respectivamente, para uma solução de glicerol de (1M); enquanto que, para uma solução com um conteúdo maior de álcali, glicerol:KOH (1M:5M), foram obtidas densidades de potência maiores, 44.1mW.cm^{-2} a 175°C e 29mW.cm^{-2} a 130°C , respectivamente. O efeito combinado do incremento da temperatura e concentração de álcali no combustível mostra um efeito maior em relação ao efeito de apenas a temperatura.

ABSTRACT

With the increasing world population, the development of new energy sources or energy converters has become a necessity. Fuel cells show up as a viable alternative due mainly to two reasons, their high efficiency and the use of renewable fuels. In the present work we study the influence of operating temperature and alkali content in the fuel on the power density for a direct glycerol fuel cell. A glycerol:KOH (1M: xM, x = 0, 1, 3, 5) solution was used as fuels, as membranes were used polibenzimidazol films impregnated with phosphoric acid (PBI/H₃PO₄, molar ratio of 1:11) or 1-hexyl-3-methylimidazolium trifluoromethanesulfonate (PBI/HMI-Tf), and finally, Pt nanoparticles supported on carbon (60% w / w) as catalyst in the anode and cathode. In general, increasing the temperature and alkali content in the fuel shows a favorable effect in the system power density. In a direct glycerol fuel cell using PBI/H₃PO₄ and PBI /HMI-Tf membranes were obtained power density of 0.54mW.cm⁻² at 175°C and 0.599mW.cm⁻² at 130°C, respectively, for a 1M glycerol solution; while for a glycerol solution with a higher content of alkali, glycerol:KOH (1M: 5M), were obtained higher power densities, 44.1mW.cm⁻² at 175 ° C and 29mW.cm⁻² at 130 ° C, respectively. The combined effect of increased temperature and alkali concentration in the fuel shows a greater effect compared to the effect of temperature only.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1-	Porcentagens das diferentes fontes geradoras de energia elétrica no mundo.....	13
Figura 2-	Porcentagens das diferentes fontes geradoras de energia elétrica no Brasil.....	15
Figura 3-	Produção de biodiesel, reação de transesterificação.....	17
Figura 4-	Projeção mundial da produção e dos preços do glicerol.....	17
Figura 5-	Representação de uma célula a combustível.....	20
Figura 6-	Secção transversal de uma célula a combustível de eletrólito polimérico.....	27
Figura 7-	Estrutura do polímero	28
Figura 8-	Principais cátions e ânions que conformam os líquidos iônicos.	30
Figura 9-	Célula a combustível de glicerol direto	33
Figura 10-	Membranas de PBI/HMI-Tf preparadas no laboratório. A: Membrana de PBI comercial; B: Membrana de PBI/HMI-Tf (1:0,5 mol); C: PBI/HMI-Tf (1:1); D: PBI/HMI-Tf (1:1,5); E: PBI/HMI-Tf (1:2); F: PBI/HMI-Tf (1:2,5).	40
Figura 11-	Espectros Infravermelho do filme de PBI comercial e o filme de PBI feito no laboratório.....	42
Figura 12-	Espectros Infravermelho dos filmes de PBI impregnado com 1-hexil-3-metilimidazol trifluorometanosulfonato (HMI-Tf).	43
Figura 13-	Estrutura química do m-polibencimidazol e do 1-hexil-3-metilimidazol trifluorometanosulfonato (HMI-Tf).....	43
Figura 14-	Estabilidade térmica dos filmes de PBI impregnado com 1-hexil-3-metilimidazol trifluorometanosulfonato (HMI-Tf).	44

Figura 15-	Curvas de polarização e densidade de potência da célula a combustível de glicerol direto. Ânodo: Pt/C, glicerol:KOH (1M:5M) 1mL.min ⁻¹ ; Cátodo: Pt/C, Oxigênio 80mL.min ⁻¹ ; Membrana: PBI/HMI-Tf (1:3).....	45
Figura 16-	Reatividade do anel imidazol em meio alcalino	46
Figura 17-	Curvas de polarização e densidade de potência da célula a combustível de glicerol direto. Ânodo: Pt/C, glicerol:KOH (1M:5M) 1mL.min ⁻¹ ; Cátodo: Pt/C, Oxigênio 80mL.min ⁻¹ ; Membrana: PBI/HMI-Tf; Temperatura: 130°C.	47
Figura 18-	Curvas de polarização e densidade de potência da célula a combustível. Ânodo: Pt/C, Hidrogênio, 120mL.min ⁻¹ ; Cátodo: Pt/C, Oxigênio 80mL.min ⁻¹ ; Membrana: PBI/H ₃ PO ₄ (1:11).....	49
Figura 19-	Curvas de polarização e densidade de potência da célula a combustível de glicerol direto. Ânodo: Pt/C, glicerol (1M) 1mL.min ⁻¹ ; Cátodo: Pt/C, Oxigênio 80mL.min ⁻¹ ; Membrana: PBI/H ₃ PO ₄ (1:11).	50
Figura 20-	Mecanismo de oxidação do glicerol em meio ácido.....	51
Figura 21-	Curvas de polarização e densidade de potência da célula a combustível de glicerol direto. Ânodo: Pt/C, Hidrogênio 120mL.min ⁻¹ ; Cátodo: Pt/C, Oxigênio 80mL.min ⁻¹ ; Membrana: PBI/H ₃ PO ₄ (1:11); Temperatura: 130°C.....	52
Figura 22-	Principais produtos de oxidação do glicerol em meio ácido	53
Figura 23-	Curvas de polarização e densidade de potência da célula a combustível. Ânodo: Pt/C, Hidrogênio, 120mL.min ⁻¹ ; Cátodo: Pt/C, Oxigênio 80mL.min ⁻¹ ; Membrana: PBI/HMI-Tf (1:1,5).	54
Figura 24-	Curvas de polarização e densidade de potência da célula a combustível de glicerol direto. Ânodo: Pt/C, glicerol (1M) 1mL.min ⁻¹ ; Cátodo: Pt/C, Oxigênio 80mL.min ⁻¹ ; Membrana: PBI/HMI-Tf.	55
Figura 25-	Curvas de polarização e densidade de potência da célula a combustível de glicerol direto. Ânodo: Pt/C, glicerol:KOH (1M:xM, x=1, 3, 5) 1mL.min ⁻¹ ; Cátodo: Pt/C, Oxigênio 80mL.min ⁻¹ ; Membrana: PBI/H ₃ PO ₄ (1:11), PBI/HMI-Tf (1:1,5).	58
Figura 26-	Mecanismo de oxidação do glicerol em meio alcalino.....	60

Figura 27- Principais produtos da oxidação do glicerol em médio alcalino 62

Figura 28- Valores de densidade de potência máxima obtidas para a célula a combustível de glicerol direto. A: membrana de PBI/H₃PO₄ (1:11); B: membrana de PBI/HMI-Tf (1:1,5). 63

LISTA DE TABELAS

Tabela 1-	Consumo e reservas de combustíveis fósseis.	14
Tabela 2-	Comparação da participação das principais fontes de energia entre Brasil e o mundo.....	15
Tabela 3-	Características dos principais tipos de células a combustível	21
Tabela 4-	Parâmetros de qualidade de diferentes categorias de glicerol.	32
Tabela 5-	Concentração da solução do PBI em DMAc.	37
Tabela 6-	Espessura das membranas de PBI e PBI/HMI-Tf	41
Tabela 7-	Estabilidade dos filmes PBI/HMI-Tf.....	44
Tabela 8-	Densidade de potência das células a combustível alimentadas com hidrogênio como combustível e oxigênio como comburente. Membranas de PBI/H ₃ PO ₄ e PBI/HMI-Tf.....	56
Tabela 9-	Densidade de potência das células a combustível alimentadas com uma solução de glicerol 1M como combustível e oxigênio como comburente. Membranas de PBI/H ₃ PO ₄ e PBI/HMI-Tf.	57

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
1.1	Células a combustível.....	18
1.1.1	Tipos de células a combustível	20
1.2	Células a Combustível de Membrana Eletrolítica Polimérica (PEMFC – Proton Exchange Membrane Fuel Cell)	22
1.2.1	Células a Combustível de Membrana Eletrolítica Polimérica de Altas Temperaturas (HT-PEMFC – High Temperature Proton Exchange Membrane Fuel Cell).....	22
1.3	Componentes de uma célula unitária	24
1.3.1	Placas terminais.....	24
1.3.2	Placa bipolar	24
1.3.3	MEA (Conjunto Membrana/Eletrodos)	24
1.4	Membranas de Polibencimidazol (PBI)	27
1.4.1	Polibencimidazol impregnado com Acido fosfórico (PBI/H ₃ PO ₄)	28
1.4.2	Polibencimidazol impregnado com Líquido iônico (PBI/HMI-Tf)	29
1.5	Células a combustível de Glicerol direto (DGFC).....	31
2	OBJETIVOS	35
3	METODOLOGIA.....	36
3.1	Acondicionamento da membrana de PBI.....	36
3.1.1	Impregnação da membrana de PBI com ácido fosfórico (PBI/H ₃ PO ₄)	36
3.1.2	Preparação da membrana de Polibencimidazol (PBI) impregnada com líquido iônico	36
3.2	Caracterização da membrana de PBI/HMI-Tf	37
3.2.1	Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR).....	37
3.2.2	Análise de Termogravimetria	38
3.3	Célula a combustível unitária	38
3.3.1	Preparação dos eletrodos.....	38
3.3.2	Montagem do conjunto membrana-eletrodos (MEA)	39

3.3.3	Montagem da célula a combustível unitária	39
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	40
4.1	Caracterização das membranas de Polibencimidazol e 1-hexil-3-metilimidazol trifluorometanosulfonato (HMI-Tf). PBI/HMI-Tf	40
4.1.1	Medidas de espessura dos filmes.....	40
4.1.2	Caracterização dos filmes por espectroscopia de FTIR	42
4.1.3	Caracterização dos filmes por Termogravimetria	44
4.1.4	Otimização das condições de operação dos filmes.....	45
4.2	Medidas de Polarização	48
4.2.1	Solução de glicerol (1M) como combustível.	48
4.2.2	Solução de glicerol:hidróxido de potássio (1M:xM, x=1,3,5) como combustível.	57
5	CONCLUSÕES.....	65
6	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	66

1 INTRODUÇÃO

Atualmente com o crescimento da população mundial, a necessidade de energia é maior e como consequência a procura de novas fontes de energia torna-se uma prioridade. No mundo, as principais fontes de energia são o petróleo em primeiro lugar contribuindo com 35% da energia total gerada, em segundo lugar fica o carvão com 26%, em terceiro o gás natural com 21%, em quarto as fontes renováveis com 10%, em quinto a energia nuclear com 6% e finalmente a hidrelétrica com 2%¹.

Figura 1- Porcentagens das diferentes fontes geradoras de energia elétrica no mundo.

Os principais combustíveis utilizados na geração de energia são o petróleo, o gás natural e o carvão, os conhecidos como combustíveis fósseis. Estes suprem aproximadamente 80% da energia do mundo. Esta porcentagem alta mostra uma dependência energética em base a recursos naturais não renováveis o qual tem sido uma fonte de preocupação no mundo devido às reservas mundiais destes combustíveis.

Considerando o consumo anual do ano 2006, as reservas do petróleo, gás natural e carvão têm um tempo de vida de aproximadamente 41, 63 e 147 anos. A tabela 1 mostra o consumo e as reservas mundiais de combustíveis fósseis².

Tabela 1- Consumo e reservas de combustíveis fósseis.

Combustíveis	Consumo (EJ)			Reservas comprovadas (EJ) final 2006	Tempo de vida das reservas comprovadas (anos) pelo consumo atual
	1860-1998	1999-2006	2006		
Petróleo	5141	1239	164	6888	41
Gás natural	2377	785	109	7014	63
Carvão	5989	878	130	19404	147

EJ: Exajoules, (10^{18} joules).

No caso do Brasil, o anuário estatístico do Balanço Energético Nacional (BEN) elaborado pela Empresa de Pesquisa Energética (EPE) e publicado pelo Ministério de Minas e Energia (MME) relata que a maior fonte de energia é o petróleo e derivados contribuindo com 37%, seguida pela biomassa com 31%, a hidráulica com 15%, o gás natural com 9%¹. A figura 2 mostra as diferentes fontes geradoras de energia no Brasil.

Figura 2- Porcentagens das diferentes fontes geradoras de energia elétrica no Brasil.

Na tabela 2 temos uma comparação em relação aos principais combustíveis entre o Brasil e o mundo.

Tabela 2- Comparação da participação das principais fontes de energia entre Brasil e o mundo.

Fonte	Brasil	Mundo
Petróleo (%)	37,4	35
Gás natural (%)	9,3	20,7
Carvão (%)	6,0	25,3
Biomassa (%)	31,1	10,5

Nota-se que tanto no Brasil como no mundo, uma das principais fontes de energia é o petróleo. O esgotamento deste recurso não renovável (possivelmente para o ano 2050)

poderia ocasionar crises económicas terríveis para o Brasil e o mundo, e além disso, se tem a crescente preocupação em relação ao impacto negativo no ambiente com a utilização de carvão e gás natural.

No Brasil, a segunda fonte de energia mais importante é a biomassa. Desde o primeiro de janeiro do ano 2008 é obrigatória à adição de 2% em volume de biodiesel no diesel. Esta inclusão foi estabelecida pela Lei 11097 de 13 de janeiro do ano 2005. Na lei foi estabelecido que do ano 2005 até 2008 não fosse obrigatória à mistura de biodiesel com o diesel comum; do ano 2008 até 2010 a mistura de 2% de biodiesel em diesel fosse obrigatória; e desde o ano 2010, esta porcentagem fosse incrementada a 5% ³.

O processo predominante para a produção de biodiesel no Brasil inclui a etapa de transesterificação, que consiste de uma reação química entre azeite vegetal ou gordura animal, um álcool (metanol ou etanol) em presença de um catalisador. Esta reação tem como principal subproduto o glicerol, considerado uma matéria prima não refinada, figura 3.

Em geral, 10 kg de glicerol são gerados como subproduto por cada 100 kg de biodiesel produzidos. No ano 2010, o consumo de diesel no Brasil foi 12% maior que em 2009. O consumo foi aproximadamente de 2,4 bilhões de litros de biodiesel, o qual gera 240 milhões de litros de glicerol³. A produção do bioetanol, também gera glicerol como um subproduto, até 10% do peso do açúcar consumido.

Figura 3- Produção de biodiesel, reação de transesterificação.

A produção inevitável de glicerol como subproduto faz com que o valor comercial deste álcool seja baixo, e com uma tendência a baixa. Só entre os anos 2001 e 2011 a produção mundial de glicerol duplicou e como consequência o preço foi reduzido em até 50% ⁴.

Figura 4- Projeção mundial da produção e dos preços do glicerol.

Fonte: Adaptação de QUISPE, C. A. G. et al., 2013, p. 478.

A crescente produção de biodiesel vai levar para grandes excedentes de glicerol. Embora o glicerol seja uma matéria prima para mais de 2000 usos industriais a incessante produção de biodiesel está levando o glicerol a ser tratado como um produto residual⁵.

Neste contexto, o possível esgotamento dos combustíveis fósseis e a sobre produção de glicerol, o estudo de novos sistemas de geração de energia que utilizem combustíveis renováveis e de baixo custo, tais como o glicerol, torna-se um aspecto importante. As células a combustível de glicerol direto mostram-se como uma alternativa de solução já que são sistemas capazes de converter a energia química do combustível em energia elétrica mediante uma reação de combustão. Em comparação aos motores de combustão, as células a combustível são sistemas com uma eficiência maior, são sistemas que não geram poluição sonora devido à não existência de partes móveis, e finalmente, o combustível pode ser um composto biodegradável, não tóxico e renovável.

1.1 Células a combustível

No século XIX W. R. Grove inventou o sistema de conversão de energia, chamado de célula a combustível. Na época, as fontes de energia, carvão, petróleo e derivados, gás natural, eram abundantes e com a vantagem de serem baratas. Por outro lado, as células a combustível utilizavam metais nobres como a platina, fazendo que o custo destes sistemas seja muito maior em comparação a outros sistemas existentes na época; portanto, não existiam forças motivadoras para um desenvolvimento significativo das células a combustível. Já no começo do século XX, com o aumento do uso da eletricidade e os problemas ambientais gerados pelos motores a combustão, a conversão de energia química em energia elétrica de uma forma eficiente tornou-se importante, mas, somente na segunda metade do século XX apareceram aplicações práticas das células a combustível. Ao início do século XXI observou-se um aumento do interesse no desenvolvimento das células a combustível, já que são dispositivos de conversão de energia limpos e podem ajudar na redução das emissões de poluentes na atmosfera ⁶.

As células a combustível são sistemas eletroquímicos capazes de produzir energia elétrica a partir de energia química, como é o caso das pilhas e baterias em geral. A

diferença entre estes sistemas é que nas pilhas e baterias os reagentes estão contidos no interior do sistema, no caso das células a combustível, os reagentes são armazenados externamente. As células a combustível produzem energia elétrica à medida que os reagentes são introduzidos no sistema num fluxo contínuo. A reação na célula é uma reação de combustão, na qual, o combustível é oxidado continuamente no ânodo enquanto o oxigênio, usualmente do ar, é reduzido continuamente no cátodo. Os dois compartimentos onde se encontram o ânodo e o cátodo são separados por um eletrólito que permite a passagem dos íons. A reação completa-se com a circulação dos elétrons no circuito externo, que realiza o trabalho elétrico ^{6,7}.

Uma generalização das reações que acontecem na célula a combustível pode-se representar pela equação 1.

Separando a célula a combustível por compartimentos, no ânodo acontece a reação de oxidação e no cátodo a reação de redução, equações 2 e 3.

Uma representação esquemática dos processos que ocorrem na célula a combustível mostra-se na figura 5.

Figura 5- Representação de uma célula a combustível.

1.1.1 Tipos de células a combustível

A classificação mais fácil para as células a combustível se obtém utilizando o critério da natureza do eletrólito utilizado. Nesta classificação, os tipos de células a combustível são ⁸⁻¹²:

- Células a Combustível de Membrana Eletrolítica Polimérica (PEMFC – Proton Exchange Membrane Fuel Cell);
- Células a Combustível Alcalinas (AFC – Alkaline Fuel Cell);
- Células a Combustível de Ácido Fosfórico (PAFC – Phosphoric Acid Fuel Cell);
- Células a Combustível de Carbonato Fundido (MCFC – Molten Carbonate Fuel Cell);

- Células a Combustível de Óxido Sólido (SOFC – Solid Oxide Fuel Cell).

Existe outra classificação das células a combustível, em função à temperatura de operação.

- Células a combustível de baixa temperatura: Este tipo de células a combustível são aquelas operam a temperaturas menores que 120°C. Neste grupo estão as células a combustível tipo PEMFC, AFC.
- Células a combustível de alta temperatura: Este tipo de células a combustível são aquelas operam em uma faixa de temperaturas de 200 a 1000°C. Neste grupo estão as células a combustível tipo PAFC, MCFC e SOFC.

Na tabela 3 mostram-se as principais características de cada tipo de célula a combustível

Tabela 3- Características dos principais tipos de células a combustível

	Células a combustível de baixa temperatura		Células a combustível de alta temperatura		
Tipo de célula a combustível	Proton Exchange Membrane (PEMFC)	Alcalinas (AFC)	Ácido Fosfórico (PAFC)	Carbonato Fundido (MCFC)	Óxido Sólido (SOFC)
Eletrólito	Membrana de troca iônica	KOH imobilizado em amianto	Ácido fosfórico imobilizado em uma matriz de SiC	Carbonato fundido imobilizado em uma matriz de LiAlO ₂	Perovsquitas (cerâmicas)
Catalisador	Platina ou ligas de platina	Platina	Platina	Níquel e óxidos de níquel	Perovsquitas/metal
Portadores de carga	H ⁺	OH ⁻	H ⁺	CO ₃ ²⁻	O ²⁻

Temperatura de operação, (°C)	60-90 (200)*	60-90	160-220	600-800	600-1000
-------------------------------	--------------	-------	---------	---------	----------

*Geralmente este tipo de células a combustível utilizam membranas poliméricas que não podem trabalhar a uma temperatura maior que 120°C, mas na atualidade existem membranas poliméricas com uma maior estabilidade térmica.

1.2 Células a Combustível de Membrana Eletrolítica Polimérica (PEMFC – Proton Exchange Membrane Fuel Cell)

As células a combustível tipo PEMFC são umas das mais promissoras tecnologias de produção de energia limpa. PEMFC são sistemas amplamente estudados para futuras aplicações em plantas estacionárias e veículos automotores graças às membranas poliméricas altamente eficientes tais como Nafion®, desenvolvida pela Dupont em 1962. O Nafion® é um copolímero perfluorado que leva grupos laterais de ácidos sulfônicos. Este tipo de membrana exibe uma elevada condutividade iônica e boa resistência química. No entanto, apresenta um alto custo (US\$ 400 a 600 por m²), uma elevada permeabilidade aos álcoois e ela precisa da presença de uma quantidade de água para a condutividade dos prótons pelo que não pode trabalhar a temperaturas maiores que 80°C, o que origina um fácil envenenamento do catalisador com teores baixos de CO no combustível (~10ppm de CO) ^{13,14}.

1.2.1 Células a Combustível de Membrana Eletrolítica Polimérica de Altas Temperaturas (HT-PEMFC – High Temperature Proton Exchange Membrane Fuel Cell)

Células a combustível de Membrana Eletrolítica Polimérica de Altas Temperaturas (HT-PEM) são sistemas que operam até uma temperatura de 200°C. Este tipo de células a combustível são consideradas como potenciais soluções para os problemas técnicos enfrentados durante a operação das células a combustível de baixas temperaturas. Entre as principais vantagens estão:

Uma maior tolerância ao monóxido de carbono gerado na célula a combustível. Para uma célula a combustível operando a 80°C a tolerância ao monóxido de carbono é de 20ppm, a 130°C a tolerância é 1000ppm, e a 200°C a tolerância é 30000ppm¹⁴.

A gestão da água. Quando a célula a combustível opera a temperaturas menores que 80°C sob pressão atmosférica, está presente uma dupla fase de água (líquida-gasosa). Ao trabalhar em uma temperatura maior a 100°C, a água está em fase gasosa garantindo que os poros do catalisador não sejam bloqueados, nem os canais das placas bipolares, nem os canais de evacuação da água fora da célula a combustível¹⁵.

A cinética das reações é aumentada. No caso de uma célula a combustível que utiliza hidrogênio como combustível e operando a baixas temperaturas (<80°C), a reação de redução de oxigênio (RRO) tem a cinética eletroquímica mais lenta e, por tanto, é o fator determinante da velocidade de reação global. Como resultado da cinética de reação lenta, o sobrepotencial no cátodo é responsável pelas perdas do potencial da célula a baixas temperaturas. Ao mudar para temperaturas mais altas, a velocidade de reação da ORR é aumentada de forma significativa, melhorando assim o desempenho da célula como um todo¹⁵.

Gestão de calor. Durante a operação a baixa temperatura, a principal desvantagem da PEM é a refrigeração do sistema. Uma PEM operando a 80°C, com uma eficiência de 40-50% pode produzir uma grande quantidade de calor que tem que ser removido do sistema para manter a temperatura de trabalho. Para uma operação a altas temperaturas, o calor em excesso pode ser recuperado na forma de vapor, que por sua vez poder ser usado para o aquecimento direto do combustível. Desta forma, a eficiência global do sistema em operação de alta temperatura pode ser aumentada significativamente, o que é essencial em aplicações de transporte¹⁶.

Diminuição dos custos. Contar com uma faixa de temperatura de trabalho maior permite a procura de novos materiais de bom desempenho e menor custo. Além disso, com o aumento da temperatura de operação e melhora das cinéticas de oxidação e redução na célula a combustível, é possível reduzir a quantidade de platina nos eletrodos¹⁶.

O uso de combustíveis alternativos. Com a melhora da cinética de reação se abre a possibilidade de trabalhar com combustíveis de oxidação mais lenta, tais como os álcoois.

1.3 Componentes de uma célula unitária

1.3.1 Placas terminais

Elas estão situadas nos extremos da célula a combustível cumprindo a função de terminais elétricos e, além disso, contribuem no empacotamento apropriado da célula.

1.3.2 Placa bipolar

A placa bipolar é o elemento que delimita uma célula unitária. Os materiais propostos para a fabricação das placas bipolares devem apresentar propriedades como resistência à corrosão, baixo custo, boa condutividade elétrica, impermeabilidade aos gases, ser de fácil fabricação, de material estável, e apresentar boa condutividade térmica. Existem muitos materiais propostos que cumprem esses requerimentos e podem ser utilizados na fabricação de placas bipolares. Entre os principais materiais estão o grafito não poroso, uma variedade de metais revestidos (Alumínio, aço inoxidável, titânio, níquel revestidos com metais nobres, polímeros condutores ou grafito) e um número de matérias compostos (grafito poroso, policarbonato acero inoxidável). As funções da placa bipolar são principalmente¹⁷:

- Servir como área de entrada e distribuição do combustível e o oxidante dentro da célula a combustível.
- Servir como área de saída do combustível que não reage e do(s) produto(s) gerados no ânodo e no cátodo.
- É o elemento sobre o qual se realizam as conexões do circuito elétrico externo.

1.3.3 MEA (Conjunto Membrana/Eletrodos)

A MEA está formada pelos eletrodos e a membrana. Por sua vez os eletrodos estão formados por uma camada difusora e uma camada catalisadora. A camada difusora tem uma relação direta com a eficiência do sistema, a camada difusora é responsável pela distribuição uniforme e homogênea do combustível e o comburente para a camada catalítica. A camada catalisadora é responsável por estimular cada semi reação. A

membrana polimérica é a barreira que separa as semi reações de oxidação e redução que acontecem na célula a combustível. A membrana também permite a passagem dos prótons do ânodo para o cátodo, enquanto os elétrons são forçados a passar por um circuito externo, assim completando a reação global.

Camada difusora

A camada difusora é um dos componentes do conjunto membrana-eletrodo (MEA) de grande importância para o bom funcionamento da célula. Usualmente é feita com materiais porosos e eletricamente condutores tais como o papel de carbono ou tecido de carbono poroso, de uma espessura entre 100 e 300µm. As camadas difusoras são localizadas uma do lado do ânodo e outra do lado do cátodo. A natureza porosa da camada difusora garante uma efetiva difusão dos reagentes para a camada catalítica. Entre as principais funções da camada difusora estão¹⁷:

- Distribuir os gases reagentes;
- Facilitar a remoção de produtos;
- Conectar a camada catalisadora aos circuitos elétricos externos e finalmente;
- Servir de suporte mecânico ao eletrodo.

Em uma revisão da literatura, não foi possível encontrar informação com o objetivo específico de mostrar a melhor opção para o uso de papel de carbono e tecido de carbono poroso em células a combustível. Estudos mostram que algumas vantagens no uso do tecido de carbono são: apresenta uma melhor propriedade de transporte de massa derivado a uma eficiente gestão da água e uma boa difusão do oxigênio no cátodo. Além disso, a porosidade da superfície e a hidrofobicidade do substrato de tecido são mais favoráveis para a passagem da água líquida¹⁷.

Camada catalisadora

A camada catalisadora está em contato direto com a membrana e a camada difusora. Ela também é referida como a camada ativa. Tanto no ânodo quanto no cátodo, a camada catalisadora é o local da reação de semi-célula em uma célula a combustível de eletrólito polimérico. A camada catalisadora pode ser aplicada tanto sobre a membrana quanto sobre

a camada difusora. Em ambos os casos, o objetivo é colocar as partículas catalisadoras, platina ou ligas de platina, o mais próximo possível da membrana¹⁸.

Membrana polimérica

Em geral as membranas condutoras de íons das células a combustível podem ser consideradas como sistemas de duas fases. Uma primeira fase formada principalmente pela cadeia polimérica e algum material/composto que possa melhorar as propriedades da membrana. Uma segunda fase impregnada sobre a membrana polimérica que é a responsável pela condutividade iônica. Geralmente esta segunda fase é a água ou um meio iônico tal como o ácido fosfórico ou um líquido iônico tal como 1-hexil-3-metilimidazol trifluorometanosulfonato (HMI-Tf) . As principais propriedades que deve apresentar uma membrana polimérica são¹⁵:

- Ser bom condutor iônico,
- Não ser condutor elétrico,
- Ser impermeável às substâncias reativas em cada um dos eletrodos,
- Ser uma membrana com estabilidade química, térmica e mecânica nas suas condições de operação.

A figura 6 mostra um desenho da secção transversal de uma célula unitária do tipo PEM. Na estrutura básica da célula de combustível, a membrana eletrolítica está em contato direto com a camada catalisadora do anodo (lado esquerdo) e com a camada catalisadora do cátodo (lado direito), e cada camada catalisadora está em contato com as correspondentes camadas difusoras. A membrana, as camadas catalisadoras e as camadas difusoras constituem o chamado conjunto membrana-eletrodos (MEA).

Figura 6- Secção transversal de uma célula a combustível de eletrólito polimérico

1.4 Membranas de Polibencimidazol (PBI)

As membranas de polibencimidazol (PBI) são as habitualmente utilizadas no cenário de células a combustível de altas temperaturas. O termo PBI é hoje usado de duas maneiras. Uma definição ampla de PBI refere-se a uma grande família de polímeros heterocíclicos aromáticos contendo unidades de bencimidazoles. PBI com diferentes estruturas pode ser sintetizado a partir de centenas de combinações de tetraaminas e diácidos. De um modo específico PBI refere-se ao produto comercial sob a marca registrada Celazole[®], poli 2,2-m-(fenileno)-5,5-bibencimidazol (Figura 7). No contexto de PBI com estruturas diferentes, este PBI específico também é denominado como mPBI porque o anel de fenileno é meta-coordenado. Como um polímero termoplástico amorfo, os núcleos aromáticos de PBI proporcionam ao polímero uma alta estabilidade térmica (temperatura de transição vítrea, T_g 425-436°C)^{14, 19}, excelente resistência química tanto

em ambientes oxidantes e redutores, ponto de fusão de até 600°C. Além disso, o polímero é comercialmente disponível a um custo relativamente baixo (150-220€/Kg)²⁰.

Figura 7- Estrutura do polímero

Como a maioria dos polímeros, o PBI também é um isolante iônico e eletrônico. O valor de condutividade relatado nos trabalhos é da ordem de $10^{-12} - 10^{-14} \text{ S.cm}^{-1}$. Nos últimos anos têm sido feitas muitas tentativas para melhorar a condutividade iônica dos polímeros, mais especificamente do PBI para aplicações em células a combustível. Com a finalidade de melhorar a condutividade do PBI, já foram feitos estudos de impregnação de PBI com ácidos tais como ácido clorídrico, ácido sulfúrico, ácido fosfórico e recentemente, com líquidos iônicos^{16, 19, 21}.

1.4.1 Polibencimidazol impregnado com Acido fosfórico (PBI/H₃PO₄)

Desde que as membranas de PBI impregnadas com ácido fosfórico foram desenvolvidas com sucesso, a primeira patente foi proposta pelo professor R. F. Savinell da Universidade Case Western Research em 1995^{19, 22}.

O PBI é um polímero aromático heterocíclico com grupos bencimidazol os quais conferem um caráter básico ($pK_a=5,5$), permitindo a sua impregnação com ácidos fortes. Normalmente o PBI é impregnado com ácidos tais como o H₂SO₄, H₃PO₄, HClO₄, HCl, HBr, aproveitando o caráter básico do anel bencimidazol. O processo de impregnação de ácido em uma membrana de PBI pode ser feito só submergindo a membrana em uma solução de ácido. A condutividade protônica da membrana depende do tipo de ácido com que é impregnada. Estudos nesta área relatam que a ordem de condutividade é

Em outras palavras, as membranas de PBI impregnadas com ácido sulfúrico apresentam uma melhor condutividade protônica que aquelas que são impregnadas com ácido fosfórico. Embora o ácido sulfúrico seja o ácido que confere uma maior condutividade protônica na membrana, o ácido fosfórico é o ácido mais frequentemente utilizado devido principalmente aos sérios problemas de degradação química da membrana com um alto conteúdo do ácido sulfúrico. Outros fatores que afetam diretamente a condutividade protônica são a temperatura, a pressão, a humidade relativa da atmosfera na qual se encontra o eletrólito e o número de moléculas de ácido absorvidas por unidade repetitiva do polímero²².

As membranas de PBI impregnadas com ácido fosfórico apresentam boa estabilidade química e boa condutividade protônica até temperaturas de operação de 175°C, principalmente devido à boa estabilidade térmica e baixa pressão de vapor do ácido fosfórico. Além disso, o número de arraste eletro-osmótico é quase nulo, o que significa que o transporte de prótons a través da membrana apenas implica transporte de água^{19, 22}.

1.4.2 Polibencimidazol impregnado com Líquido iônico (PBI/HMI-Tf)

Os líquidos iônicos são conhecidos como sais que são líquidos a temperatura ambiente ou próximo a ela, e estão constituídos geralmente por um cátion orgânico combinado com um ânion inorgânico. A figura 8 mostra os cátions e ânions mais usuais.

As principais vantagens dos líquidos iônicos são que apresentam boa estabilidade química e térmica. Análises de termogravimetria indicam uma alta estabilidade térmica para muitos dos LIs, alcançando temperaturas de até 300°C; uma pressão de vapor muito baixa, para o líquido iônico 1-butil-3-metilimidazol hexafluorofosfato [bmim][PF₆] a 298,15K a pressão de vapor foi de 10⁻¹¹Pa; apresentam a habilidade de dissolver compostos orgânicos, inorgânicos e organometálicos; são compostos muito polares; são imiscíveis com muitos solventes orgânicos. Por todas as propriedades antes mencionadas, os líquidos iônicos são chamados de “solventes verdes” porque a diferença destes, os compostos orgânicos voláteis (COV’s) apresentam pressões de vapor altas, gerando vapores altamente

tóxicos e causando problemas de poluição do ar. Os LIs também têm uma característica muito especial, suas propriedades físicas e químicas podem ser variadas facilmente, só é preciso mudar o tamanho da cadeia dos grupos alquila do cátion ou do ânion; pelo que também são conhecidos como solventes de desenho^{23, 24}.

Figura 8- Principais cátions e ânions que conformam os líquidos iônicos.

Recentemente os líquidos iônicos (LIs) estão recebendo uma grande aceitação devido a suas possíveis aplicações em sensores, capacitores, fluidos térmicos, solventes, catalisadores, baterias e em células a combustível, só para citar algumas. O número de pesquisas sobre líquidos iônicos e suas possíveis aplicações está se incrementando rapidamente. No ano 1980 só existiam umas poucas patentes para líquidos iônicos, para o ano 2000, o número de patentes se incrementou a 100, e finalmente para o ano 2004, havia mais de 800²⁴.

No caso das células a combustível, os líquidos iônicos podem ser um novo tipo de eletrólito para células tipo PEM devido a sua boa estabilidade térmica e elevada condutividade iônica, permitindo trabalhar a temperaturas de até 300°C.

1.5 Células a combustível de Glicerol direto (DGFC)

Em comparação com células a combustível de hidrogênio, células a combustível de álcool direto (DAFCs) têm atraído grande atenção devido à produção, purificação e armazenamento simples dos combustíveis líquidos. Entre todos os álcoois, a eletrooxidação de metanol e etanol tem sido amplamente investigadas devido aos seus mecanismos de reação e alta densidade de energia relativa (para o metanol, líquido puro 4,047kWhL⁻¹ e para o etanol líquido puro 5,442kWhL⁻¹), no entanto, a toxicidade do metanol e alta volatilidade do etanol, juntamente com os seus pontos de inflamação baixos continuam a ser questões críticas em condições práticas. O glicerol é uma molécula não-tóxica, não-volátil, não-inflamável e com uma densidade de energia relativa mais elevada (para o glicerol, líquido puro 6,260 kWhL⁻¹) tornando-o um combustível muito atraente²⁵.

O glicerol é conhecido comercialmente como glicerina, trihidroxipropano, álcool glicídico ou também como 1,2,3-propanotriol de acordo com a IUPAC. A palavra “glicerina” geralmente se aplica ao produto comercialmente purificado que contenha mais de 95% de glicerol. Ademais, o glicerol pode ser classificado principalmente em três tipos, isto é, glicerol bruto, glicerol purificado e glicerol refinado. As principais diferenças entre estes três tipos de glicerol são mostradas na tabela 4. Fica claro a partir de esta tabela que as

diferenças entre o glicerol refinado e o purificado são menores, enquanto grandes diferenças podem ser encontradas entre o glicerol bruto e o glicerol purificado⁵.

Tabela 4- Parâmetros de qualidade de diferentes categorias de glicerol.

Parâmetro	Glicerol bruto	Glicerol purificado	Glicerol refinado
Conteúdo de glicerol (%)	60 – 80	99,1 – 99,8	99,2 – 99,98
Conteúdo de umidade (%)	1,5 – 6,5	0,11 – 0,8	0,14 – 0,29
Cinza (%)	1,5 – 2,5	0,054	<0,002
Cor (APHA)	Escuro	34 – 45	1,8 – 10,3

A viabilidade da utilização do glicerol em células a combustível depende da melhora do rendimento energético da reação de oxidação do glicerol. Os principais problemas que dificultam a aplicação do glicerol em células a combustível são dois: A primeira dificuldade é a ruptura das ligações C-C-C, e como consequência, levando à formação de produtos parcialmente oxidados e CO₂. No caso da oxidação completa, o processo envolve 14 elétrons por molécula de glicerol (Eq. 4 – Eq. 5). A formação de produtos parcialmente oxidados envolve um número menor de elétrons, pelo que a eficiência total do sistema diminui²⁶.

Reação anódica:

Reação catódica:

Reação global:

Por outra parte, poderiam ser de grande interesse a geração específica de produtos parcialmente oxidados, tais como gliceraldeído, ácido glicérico, ácido tartrônico, dihidroxiacetona, etileno glicol que apresentam um preço de mercado maior (em comparação ao glicerol) ou são utilizados como matérias primas para a fabricação de diferentes produtos industriais. Neste sentido, um dos maiores problemas na oxidação do glicerol é o controle da seletividade dos produtos parcialmente oxidados, uma vez que a célula a combustível de glicerol direto esteja operando²⁶.

Figura 9- Célula a combustível de glicerol direto

A segunda dificuldade é a formação de espécies intermediárias que se adsorvem e bloqueiam a superfície catalítica a baixos potenciais, espécies tais como o CO.

Para superar estas dificuldades é muito importante relacionar os produtos de oxidação e as espécies intermediárias adsorvidas no catalisador com o tipo do eletrodo, a

concentração do glicerol e as condições de operação. Neste trabalho de pesquisa o foco será o estudo das condições de operação (temperatura, solução eletrolítica) e sua relação com a densidade de potência da célula a combustível de glicerol direto.

2 OBJETIVOS

O objetivo geral do trabalho é avaliar os parâmetros operacionais de uma célula a combustível de glicerol direto e sua relação com a densidade de potência utilizando membranas de polibencimidazol impregnadas com ácido fosfórico (PBI/H₃PO₄ 1:11) e membranas de polibencimidazol impregnadas com 1-hexil-3-metilimidazol trifluorometanosulfonato (PBI/HMI-Tf 1:1,5)

Objetivos específicos

- Estudar o efeito da temperatura de operação sobre a densidade de potência para uma célula a combustível de glicerol direto utilizando membranas de PBI/H₃PO₄ e PBI/HMI-Tf.
- Estudar o efeito combinado que tem o conteúdo do álcali na solução de combustível e a temperatura sobre a densidade de potência para uma célula a combustível de glicerol direto utilizando membranas de PBI/H₃PO₄ e PBI/HMI-Tf.

3 METODOLOGIA

3.1 Acondicionamento da membrana de PBI

3.1.1 Impregnação da membrana de PBI com ácido fosfórico (PBI/H₃PO₄)

Uma porção de membrana de PBI (Dapossy, Denmark) de aproximadamente 10x10cm foi imersa em 1 litro de água fervente durante uma hora. Este procedimento foi repetido três vezes a modo de remover certas impurezas que pode conter a membrana; em seguida, foi imersa em uma solução de 85% de ácido fosfórico durante um período mínimo de três dias para promover a adsorção do ácido sobre os poros da membrana de PBI.

3.1.2 Preparação da membrana de Polibencimidazol (PBI) impregnada com líquido iônico

O pó de PBI foi dissolvido em N,N-dimetilacetamida (DMAc) a uma temperatura de 130 °C sob agitação constante por 72 horas, para formar uma solução de um teor teórico de 50 mg de PBI/mL de solução. Após 72 horas, a solução foi decantada para separar os resíduos não solúveis de PBI.

Com o objetivo de conhecer o teor real de PBI na solução foram espalhados 2 mL da solução de PBI sobre uma placa de vidro (com uma área de 25 cm²; 5x5 cm), em seguida, a placa de vidro foi aquecida a 60 °C por um período de 20 horas para evaporar lentamente o solvente. Após a evaporação do solvente, o filme de PBI obtido foi pesado em uma balança analítica. Ao substituir a massa do filme de PBI e o volume da solução espalhada na equação 7, foi obtido o teor real de PBI na solução. Este procedimento foi repetido três vezes, tabela 5.

$$\frac{mgPBI}{mL\ de\ solução} = \frac{massa\ do\ filme\ de\ PBI\ (mg)}{volumen\ da\ solução\ (mL)} \quad Eq. 7$$

Tabela 5- Concentração da solução do PBI em DMAc.

Amostra	Concentração (mgPBI/mL de solução)
M1	46
M2	45
M3	48
Média	46

Uma vez conhecida a concentração real de PBI em DMAc, para 2 mL da solução (92mg de PBI) foram agregados 141,7 mg de 1-hexil-3-metilimidazol trifluorometanosulfonato (HMI-Tf) (Membrana de PBI/HMI-Tf relação molar de 1:1,5). A mistura foi vigorosamente agitada com ajuda do ultrassom durante 10 minutos à temperatura ambiente para formar uma solução. Em seguida, a solução foi espalhada em uma placa de vidro com uma área de 25 cm² (5x5 cm) que previamente foi limpa com água e álcool isopropílico. A placa foi aquecida até 60 °C para evaporar lentamente o solvente e deixada nestas condições por um período de 20 horas.

Do mesmo jeito foram preparadas membranas de PBI e PBI/HMI-Tf (relação molar de 1:0,5; 1:1; 1:2; 1:2,5; 1:3) a partir da solução de PBI em dimetil acetamida (DMAc), 46 mg.mL⁻¹, e 1-hexil-3-metilimidazol trifluorometanosulfonato (HMI-Tf).

3.2 Caracterização da membrana de PBI/HMI-Tf

3.2.1 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)

Esta técnica espectroscópica é muito útil para conhecer a estrutura química de um composto químico específico. O princípio físico desta técnica é baseado na interação entre uma radiação eletromagnética, neste caso radiação na região infravermelha (IR), com a amostra em estudo. Esta interação origina transições nos estados vibracionais e rotacionais do polímero, os quais se podem ver no espectro de IR como bandas associadas a grupos funcionais presentes na amostra²⁷.

Para este trabalho, o uso desta técnica espectroscópica foi com a finalidade de confirmar a impregnação do líquido iônico na membrana de PBI. Para isto, foram feitas

varreduras em uma faixa de 400 a 4000 cm^{-1} para o filme de PBI comercial, o filme de PBI preparado no laboratório e os filmes de PBI impregnado com líquido iônico, e finalmente comparar os espectros obtidos.

3.2.2 Análise de Termogravimetria

A termogravimetria é uma técnica utilizada para conhecer a estabilidade térmica de uma amostra. Para este tipo de análise, existem dois tipos de medidas. A primeira, conhecida como de varredura, a amostra é aquecida progressivamente com uma gradiente de temperatura constante em uma atmosfera inerte ou reativa; neste tipo de medida se mantem fixas uma temperatura inicial e uma temperatura final. A segunda, a amostra é mantida em condições isotérmicas por um período de tempo, este tipo de análise é conhecido como saltos de temperatura. Em ambos os casos, as análises de termogravimetria relacionam o efeito da temperatura no peso da amostra²⁸.

Neste trabalho é importante conhecer a estabilidade térmica dos filmes de PBI e PBI impregnado com líquido iônico, pelo que são feitos análises de varredura. Qualquer variação de massa em função da temperatura implicará um processo físico (dessorção, evaporação) o químico (reação química) da amostra. Ademais, poderá se conhecer a temperatura na qual acontecem estes processos.

3.3 Célula a combustível unitária

3.3.1 Preparação dos eletrodos

Os eletrodos que são utilizados na montagem da célula a combustível são constituídos por duas camadas, uma primeira camada chamada de camada difusora e uma segunda camada chamada de camada catalisadora. A camada difusora está formada por uma porção de tecido de carbono (PWB-3, Stackpole) de 2,15x2,15cm impregnada com uma suspensão de pó de carbono (Vulcan XC-72R) e politetrafluoretileno (PTFE) em água. Esta camada é submetida a um tratamento térmico a 220 °C durante 30 minutos e a 330 °C durante mais 30 minutos²⁹.

A camada catalisadora é suportada sobre a primeira camada. A camada catalisadora é preparada a partir de uma mistura de nano-partículas de platina (30,8 mg de Pt/C ao 60% w/w), duas gotas de água, teflon a 10% w/w e 3 gotas de álcool isopropílico. Para uma melhor homogeneização, a mistura é levada a um ultrassom por aproximadamente 10min, logo depois, é adicionado mais algumas gotas de álcool isopropílico com o objetivo de gerar uma textura de tinta. A tinta é depositada só sobre uma das faces da camada difusora com ajuda de um pincel. Finalmente, o eletrodo feito deste jeito é colocado num forno de atmosfera inerte (corrente de argônio, 20 mL.min⁻¹) a 120 °C durante 120 minutos. Os eletrodos utilizados no ânodo e no cátodo da célula a combustível foram preparados seguindo o procedimento descrito anteriormente. O conteúdo de Pt é de 4 mg.cm⁻².

3.3.2 Montagem do conjunto membrana-eletrodos (MEA)

Para montagem do conjunto membrana-eletrodos, também conhecido como MEA do inglês *Membrane Electrode Assembly*, é preciso colocar o conjunto espaçador-catalisador de cada um dos lados da membrana, mantendo a orientação da camada catalisadora na direção da membrana em ambos os lados. Finalmente, o conjunto espaçador-catalisador-membrana é prensado a quente (150 °C, 1000 kgf.cm⁻²) durante 5 minutos. O objetivo dos espaçadores é compensar o excesso de volume originado pelos eletrodos, e assim evitar vazamentos após montagem da célula unitária.

3.3.3 Montagem da célula a combustível unitária

Após a montagem do conjunto membrana-eletrodos (MEA), este é colocado entre duas placas de grafite as quais têm pequenos buracos para a entrada e saída, além de passagens internas que foram projetadas para permitir a passagem do combustível. Estas placas contem um termopar para o controle da temperatura. Por sua vez, este conjunto é colocado entre duas placas de alumínio que servem para compactar e aquecer o sistema.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Caracterização das membranas de Polibencimidazol e 1-hexil-3-metilimidazol trifluorometanosulfonato (HMI-Tf). PBI/HMI-Tf

4.1.1 Medidas de espessura dos filmes

Na figura 10 pode-se observar que os filmes de PBI/HMI-Tf com um baixo conteúdo de líquido iônico (relação molar 1:0,5 – 1:1,5) mostram-se como filmes homogêneos. Para filmes com um conteúdo maior de líquido iônico (relação molar 1:2,5 Figura 10 F) pode-se observar um excesso do líquido iônico na superfície da membrana, além disso, mostra-se como um filme mais delicado e quebradiço em comparação com os filmes com baixo conteúdo de líquido iônico.

Figura 10- Membranas de PBI/HMI-Tf preparadas no laboratório. A: Membrana de PBI comercial; B: Membrana de PBI/HMI-Tf (1:0,5 mol); C: PBI/HMI-Tf (1:1); D: PBI/HMI-Tf (1:1,5); E: PBI/HMI-Tf (1:2); F: PBI/HMI-Tf (1:2,5).

Foram feitas medidas da espessura de cada uma das membranas utilizando um micrômetro.

Tabela 6- Espessura das membranas de PBI e PBI/HMI-Tf

Membrana	Espessura (μm)
PBI Comercial	60
PBI Lab	50
PBI/HMI-Tf (1:0,5)	52
PBI/HMI-Tf (1:1)	65
PBI/HMI-Tf (1:1,5)	82
PBI/HMI-Tf (1:2)	95
PBI/HMI-Tf (1:2,5)	110
PBI/HMI-Tf (1:3)	130

Da tabela 6 pode-se observar uma relação direta entre o conteúdo do líquido iônico (HMI-Tf) e a espessura da membrana, a maior conteúdo do líquido iônico se tem uma maior espessura do filme.

4.1.2 Caracterização dos filmes por espectroscopia de FTIR

As membranas preparadas foram caracterizadas por espectroscopia de infravermelho.

Figura 11- Espectros Infravermelho do filme de PBI comercial e o filme de PBI feito no laboratório

Da figura 11, os filmes de “PBI comercial” e o “PBI Lab” mostram um perfil similar, além disso, ambos os espectros mostram uma banda característica de absorção a 1634cm⁻¹ devido às vibrações de alongamento C=N.

Figura 12- Espectros Infravermelho dos filmes de PBI impregnado com 1-hexil-3-metilimidazol trifluorometanosulfonato (HMI-Tf).

Figura 13- Estrutura química do m-polibencimidazol e do 1-hexil-3-metilimidazol trifluorometanosulfonato (HMI-Tf).

A: Estrutura química do PBI

B: Estrutura química do líquido iônico.

Os filmes de PBI/HMI-Tf mostram vibrações de alongamento simétrica dos grupos sulfonato a 1031cm^{-1} . Na faixa de $2960 - 2850\text{cm}^{-1}$ pode-se observar picos atribuídos às

vibrações de alongamento simétrico C-H dos grupos alquila do líquido iônico¹⁴, figura 12. Estes resultados confirmam a presença de líquido iônico na membrana.

4.1.3 Caracterização dos filmes por Termogravimetria

A estabilidade térmica das membranas foi estudada utilizando a técnica de termogravimetria.

Figura 14- Estabilidade térmica dos filmes de PBI impregnado com 1-hexil-3-metilimidazol trifluorometanosulfonato (HMI-Tf).

Tabela 7- Estabilidade dos filmes PBI/HMI-Tf

Membrana	Temperatura de início de decomposição (°C)
PBI/HMI-Tf 1:0,5	253,1
PBI/HMI-Tf 1:1,5	226,4
PBI/HMI-Tf 1:3	227,4

Da tabela 7 pode-se observar que os filmes de PBI impregnado com líquido iônico apresentam uma boa estabilidade térmica até uma temperatura de 220°C. Com estes

resultados podemos garantir que as membranas PBI/HMI-Tf podem trabalhar até temperaturas de 200°C.

4.1.4 Otimização das condições de operação dos filmes

Para estudar a estabilidade da célula a combustível que utiliza membranas de PBI/HMI-Tf, foram feitas curvas de polarização em uma célula a combustível alimentada com uma solução de glicerol:KOH (1:5M), e variando a temperatura.

Figura 15- Curvas de polarização e densidade de potência da célula a combustível de glicerol direto. Ânodo: Pt/C, glicerol:KOH (1M:5M) 1mL.min⁻¹; Cátodo: Pt/C, Oxigênio 80mL.min⁻¹; Membrana: PBI/HMI-Tf (1:3).

Na figura 15 pode-se observar que para as temperaturas de operação de 130°C e 150°C foram obtidas densidades de potência máxima de 28,5mW.cm⁻² e 70mW.cm⁻², respectivamente. Também pode-se observar que a 150°C, para densidades de corrente maiores que 0,14 A.cm⁻² o potencial da célula cai rapidamente, o qual não acontece a 130°C. Para conferir esses resultados foi repetida a experiência a 150°C baixo as mesmas condições de operação, obtendo uma densidade de potência de 14,4mW.cm⁻². Este

resultado mostra que o sistema apresenta pouca estabilidade a temperaturas maiores que 150°C o qual se observa como perdas na condutividade do sistema.

Estas perdas podem estar associadas com a reatividade do líquido iônico em meio alcalino. Estudos de reatividade de líquidos iônicos que contem imidazol como cátion orgânico, relatam que o hidrogênio ligado ao átomo de carbono 2 (C2) apresenta um caráter ácido^{30, 31}.

Figura 16- Reatividade do anel imidazol em meio alcalino

S. Chowdhury et al. relatam que o pKa do hidrogênio ácido do carbono 2 (C2) de um cátion imidazol está no intervalo de 21- 24, utilizando água como solvente. Além disso, a acidez deste hidrogênio é muito mais pronunciada a temperaturas altas³².

Também foram feitas curvas de polarização utilizando membranas de PBI/HMI-Tf com três diferentes níveis de impregnação de líquido iônico (PBI/HMI-Tf 1:0,5; 1:1,5; 1:3) para conhecer a relação entre o nível de impregnação de líquido iônico na membrana e o desempenho do sistema. Para isto, a célula a combustível foi alimentada com uma solução de glicerol:KOH (1:5M) como combustível, oxigênio como comburente e uma temperatura de operação constante, 130°C.

Figura 17- Curvas de polarização e densidade de potência da célula a combustível de glicerol direto. Ânodo: Pt/C, glicerol:KOH (1M:5M) 1mL.min⁻¹; Cátodo: Pt/C, Oxigênio 80mL.min⁻¹; Membrana: PBI/HMI-Tf; Temperatura: 130°C.

Na figura 17 pode-se observar uma relação direta entre o nível de impregnação do líquido iônico e a densidade de potência da célula a combustível. Para a membrana PBI/HMI-Tf (1:0,5) foi obtida uma densidade de potência máxima de 2mW.cm⁻². Em comparação a esta membrana, a membrana de PBI/HMI-Tf (1:1,5) com um conteúdo de líquido iônico três vezes maior, foi obtida uma densidade de potência máxima sete vezes maior, 14mW.cm⁻²; e finalmente, para a membrana PBI/HMI-Tf (1:3) com um conteúdo de líquido iônico seis vezes maior, foi obtida uma densidade de potência de 29mW.cm⁻².

4.2 Medidas de Polarização

Embora a membrana de PBI/HMI-Tf (1:3) apresente o melhor desempenho, ela mostra-se como um filme frágil e quebradiço pelo que seria pouco viável o seu uso para o estudo em células a combustível de glicerol direto. Para as futuras medidas de polarização serão utilizadas membranas de PBI/HMI-Tf (1:1,5), as quais apresentam uma melhor resistência mecânica e um melhor desempenho em comparação a membrana PBI/HMI-Tf (1:0,5).

Com o objetivo de avaliar o desempenho da célula a combustível, foram feitos ensaios de polarização usando soluções de glicerol (1M) e glicerol:hidróxido de potássio (1M:xM, onde $x=1, 3, 5$) como combustível. A fim de comparar, também foram feitos ensaios de polarização usando hidrogênio como combustível.

4.2.1 Solução de glicerol (1M) como combustível.

Foram feitas medidas de polarização para células a combustível alimentadas com solução de glicerol (1M) a um fluxo de $1\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ como combustível, oxigênio a um fluxo de $80\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ como comburente, Pt/C (60% w/w) como catalisador no ânodo e no cátodo, e finalmente, PBI/ H_3PO_4 (1:11) como membranas trocadoras de íons H^+ . A temperatura de trabalho do sistema foi variada na faixa de 130 até 200°C . A fim de comparar, também foram feitos ensaios de polarização usando hidrogênio como combustível a um fluxo de $120\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$.

Figura 18- Curvas de polarização e densidade de potência da célula a combustível. Ânodo: Pt/C, Hidrogênio, 120mL.min⁻¹; Cátodo: Pt/C, Oxigênio 80mL.min⁻¹; Membrana: PBI/H₃PO₄ (1:11).

A figura 18 mostra as curvas de polarização de uma célula a combustível alimentada com hidrogênio como combustível, oxigênio como comburente e PBI impregnada com ácido fosfórico como membrana. Na figura pode-se observar uma relação direta entre a densidade de potência e a temperatura de operação da célula a combustível, alcançando um valor máximo de densidade de potência de 708mW.cm⁻² a 175°C. A 200°C o desempenho da célula a combustível foi menor em comparação ao alcançado a 175°C, isto como consequência das reações de desidratação do ácido fosfórico que acontecem a temperaturas maiores que 180°C, e que por sua vez geram uma diminuição da condutividade de íons H⁺ na membrana polimérica^{19, 22, 33}.

As reações de desidratação do ácido fosfórico:

Reação de formação do ácido pirofosfórico:

Reação de formação do ácido trifosfórico:

Para evitar estas reações de desidratação e como consequência, perdas da condutividade iônica, as medidas de polarização serão feitas só até uma temperatura de trabalho de 175°C para sistemas que utilizem membranas de PBI impregnadas com ácido fosfórico.

A figura 19 mostra as curvas de polarização para uma célula de combustível alimentada com uma solução de glicerol (1M) como combustível, oxigênio como comburente e PBI impregnada com ácido fosfórico como membrana. Da figura podem-se observar valores de densidade de potência muito baixos em comparação aos valores obtidos para uma célula a combustível alimentada com hidrogênio como combustível. Os valores de densidade de potência para temperaturas de operação de 130°C e 150°C foram 0,18 e 0,27mW.cm⁻² respectivamente. A densidade de potência máxima encontrada para este sistema foi de 0,54mW.cm⁻² a 175°C.

Figura 19- Curvas de polarização e densidade de potência da célula a combustível de glicerol direto. Ânodo: Pt/C, glicerol (1M) 1mL.min⁻¹; Cátodo: Pt/C, Oxigênio 80mL.min⁻¹; Membrana: PBI/H₃PO₄ (1:11).

Estes resultados baixos podem-se atribuir principalmente a duas razões: A primeira, à alta barreira energética necessária para a ativação da ligação O-H presente no álcool. O processo de oxidação do glicerol implica a adsorção do glicerol sobre o catalisador, seguida por uma ruptura da ligação O-H. Geralmente os valores calculados das barreiras de ativação para a adsorção dissociativa do grupo O-H são muito altos, pelo que a energia necessária para ativar a ligação O-H só pelo metal é pouco provável, tornando o processo de oxidação um processo muito lento ³⁴, Figura 20. A segunda, devido à alta temperatura de ebulição do glicerol (290°C), nas condições de operação da célula a combustível (temperatura de operação de até 175°C) o glicerol condensa na camada difusora dificultando a chegada/saída de um fluxo contínuo do combustível à camada catalítica, além disso, bloqueia os centros ativos do catalisador, dando como resultado uma densidade de potência muito baixa.

Figura 20- Mecanismo de oxidação do glicerol em meio ácido.

Fonte: Adaptação de Roquet, L. et al., 1994, 2392.

Na figura 21 pode-se observar a influência do bloqueio dos centros ativos do catalisador por parte do glicerol/subprodutos. Para uma MEA nova e temperatura de operação de 130°C, utilizando hidrogênio como combustível e oxigênio como comburente, foi obtida uma densidade de potência de 569mW.cm⁻². Para as mesmas condições de operação, utilizando uma MEA contaminada em uma célula a combustível de glicerol direto, a densidade de potência do sistema foi 111mW.cm⁻². Esta queda na densidade de potência do sistema mostra que a condensação e a adsorção do glicerol/subprodutos sobre a camada difusora e camada catalítica tem um efeito muito negativo no desempenho da célula a combustível³⁵.

Figura 21- Curvas de polarização e densidade de potência da célula a combustível de glicerol direto. Ânodo: Pt/C, Hidrogênio 120mL.min⁻¹; Cátodo: Pt/C, Oxigênio 80mL.min⁻¹; Membrana: PBI/H₃PO₄ (1:11); Temperatura: 130°C.

Estudos de oxidação de uma solução de glicerol utilizando platina como catalisador mostram que o principal produto da oxidação em meio ácido é o gliceraldeído, mas também

foram relatadas pequenas quantidades de 1,3-dihydroxyacetone, ácido glicérico, ácido tartrónico^{36, 37, 38}.

Figura 22- Principais produtos de oxidação do glicerol em meio ácido

Foram feitas medidas de polarização para células a combustível alimentadas com solução de glicerol (1M) a um fluxo de $1\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ como combustível, oxigênio a um fluxo de $80\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ como comburente, Pt/C (60% w/w) como catalisador no ânodo e no cátodo, e finalmente, PBI/HMI-Tf (1:1,5) como membrana trocadora de íons H^+ . A temperatura de trabalho do sistema foi variada na faixa de 60 até 200°C . A fim de comparar, também foram feitos ensaios de polarização usando hidrogênio como combustível a um fluxo de $120\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$.

A figura 23 mostra as curvas de polarização de uma célula a combustível alimentada com hidrogênio como combustível, oxigênio como comburente e PBI impregnada com líquido iônico (PBI/HMI-Tf 1:1,5) como membrana. Da figura pode-se observar uma

relação direta entre a densidade de potência e a temperatura, mas, os valores de densidade de potência são muito baixos em comparação aos valores obtidos para uma célula a combustível que utiliza PBI/ H_3PO_4 como membrana. O mínimo e o máximo valores de densidade de potência foram $0,009\text{mW.cm}^{-2}$ e $0,702\text{mW.cm}^{-2}$ obtidos a 60 e 200°C , respectivamente. O incremento da densidade de potência foi num fator de quase cem vezes. Estes valores são baixos principalmente devido à baixa condutividade iônica da membrana PBI/HMI-Tf. Os valores de condutividade para PBI/HMI-Tf (1:2) em uma faixa de 80 a 250°C foram relatados por J. T. -W. Wang. Para 80°C e 200°C foram relatados valores de condutividade iônica de $0,0324\text{mS.cm}^{-1}$ e $0,676\text{mS.cm}^{-1}$, respectivamente¹⁴. Estes valores são muito menores que 80mS.cm^{-1} , valor relatado para a membrana PBI/ H_3PO_4 (1:11)²².

Figura 23- Curvas de polarização e densidade de potência da célula a combustível. Ânodo: Pt/C, Hidrogênio, 120mL.min^{-1} ; Cátodo: Pt/C, Oxigênio 80mL.min^{-1} ; Membrana: PBI/HMI-Tf (1:1,5).

Para o caso da célula a combustível alimentada com uma solução de glicerol (1M) como combustível, oxigênio como comburente e PBI impregnada com líquido iônico (PBI/HMI-Tf 1:1,5) como membrana, as curvas de polarização se mostram na figura 24. Neste caso, também se observam valores de densidade de potência muito baixos. A densidade de potência máxima encontrada para este sistema foi $0,599\text{mW.cm}^{-2}$ a 130°C .

Figura 24- Curvas de polarização e densidade de potência da célula a combustível de glicerol direto. Ânodo: Pt/C, glicerol (1M) 1mL.min⁻¹; Cátodo: Pt/C, Oxigênio 80mL.min⁻¹; Membrana: PBI/HMI-Tf.

Também pode-se observar que os valores de densidade de potência para a célula a combustível utilizando hidrogênio como combustível foram menores em comparação aos valores obtidos com glicerol (1M). Esta diferença pode-se atribuir à presença de umidade no sistema para o caso do glicerol (1M). H. Ye relata o efeito que tem o vapor de água sobre a condutividade iônica para membranas impregnadas com líquido iônico. Para uma membrana tipo $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{PMIH}_2\text{PO}_4/\text{PBI}$ (2/4/1), a condutividade iônica da membrana se incrementa em um fator de mais de duas vezes para um sistema com uma umidade relativa de 10%, e um fator de mais de quatro vezes para um sistema de umidade relativa de 20%¹³.

Fazendo uma comparação entre os dois tipos de membranas: Primeiro, para uma célula a combustível alimentada com hidrogênio como combustível, tabela 8, as células a combustível que trabalham utilizando membranas de PBI impregnadas com ácido fosfórico mostraram uma melhor atividade (densidade de potência na faixa 570 a 700mW.cm⁻²) em

comparação às membranas de PBI impregnada com líquido iônico (densidade de potência menores a 1mW.cm^{-2}).

Tabela 8- Densidade de potência das células a combustível alimentadas com hidrogênio como combustível e oxigênio como comburente. Membranas de PBI/H₃PO₄ e PBI/HMI-Tf.

Temperatura (°C)	Densidade de potência (mW.cm^{-2}) usando hidrogênio	
	PBI/H ₃ PO ₄ (1:11)	PBI/HMI-Tf (1:1,5)
60	--	0,009
80	--	0,010
130	570	0,049
150	630	0,116
175	708	0,349
200	595	0,702

Segundo, para o caso de uma célula a combustível alimentada com uma solução de glicerol 1M, tabela 9, foram encontrados valores de densidade de potência na faixa de 0,05 – $0,6\text{mW.cm}^{-2}$ trabalhando com membranas de PBI/H₃PO₄ e PBI/HMI-Tf.

Z. Zhang et al. relatam um valor de densidade de potência de $2,6\text{mW.cm}^{-2}$ a uma temperatura de trabalho 90°C utilizando uma membrana de nafion 115 ($115\mu\text{m}$, Dupont), e como catalisadores, PtRu/C (4mg.cm^{-2}) no ânodo e Pt/C (4mg.cm^{-2}) no cátodo, valor que é consistente com os valores encontrados ³⁹.

Tabela 9- Densidade de potência das células a combustível alimentadas com uma solução de glicerol 1M como combustível e oxigênio como comburente.
Membranas de PBI/H₃PO₄ e PBI/HMI-Tf.

Temperatura (°C)	Densidade de potência (mW.cm ⁻²) usando uma solução de glicerol	
	PBI/H ₃ PO ₄ (1:11)	PBI/HMI-Tf (1:1,5)
60	--	0,075
80	--	0,109
130	0,18	0,599
150	0,27	--
175	0,54	--

4.2.2 Solução de glicerol:hidróxido de potássio (1M:xM, x=1,3,5) como combustível.

Para o estudo da influência do conteúdo de hidróxido de potássio no combustível e a temperatura de operação sobre a densidade de potência de uma célula a combustível de glicerol direto, foram feitas medidas de polarização utilizando como comburente oxigênio a um fluxo de 80mL.min⁻¹, Pt/C (60% w/w) como catalisador no ânodo e no cátodo, como combustível uma solução de glicerol:KOH (1M:xM) a um fluxo de 1mL.min⁻¹, onde a concentração de KOH foi variada (x=1, 3, 5M). Foram utilizadas membranas de PBI/H₃PO₄ (1:11) e PBI/HMI-Tf (1:1,5) como membranas trocadoras de íons, operando na faixa de temperaturas de 130 - 175°C e 60 - 130°C, respectivamente.

Na figura 25 pode-se observar que tanto para as membranas de PBI/H₃PO₄ e PBI/HMI-Tf, o efeito combinado da temperatura e o conteúdo de álcali no combustível mostra um efeito positivo nos valores de densidade de potência da célula a combustível de glicerol direto. Tanto o incremento da temperatura como da concentração de KOH fazem com que os valores de densidade de potência dos sistemas sejam maiores em comparação aos valores obtidos para uma célula a combustível alimentada com uma solução de glicerol 1M.

Figura 25- Curvas de polarização e densidade de potência da célula a combustível de glicerol direto. Ânodo: Pt/C, glicerol:KOH (1M:xM, x=1, 3, 5) $1\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$; Cátodo: Pt/C, Oxigênio $80\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$; Membrana: PBI/ H_3PO_4 (1:11), PBI/HMI-Tf (1:1,5).

Membrana: PBI/ H_3PO_4 (1:11)

A, Glicerol:KOH (1:1M)

PBI/HMI-Tf (1:1,5)

B, Glicerol:KOH (1:1M)

C, Glicerol:KOH (1:3M)

D, Glicerol:KOH (1:3M)

E, Glicerol:KOH (1:5M) **F, Glicerol:KOH (1:5M)**

Estes efeitos podem ser atribuídos principalmente a três razões. Primeira, a oxidação dos álcoois é governada pelo grau de recobrimento das espécies --RO_{ads} e OH_{ads} . Uma alta concentração de OH^- incrementa o número de espécies OH_{ads} na superfície catalítica da Pt, assim, melhorando o processo de oxidação do álcool^{34, 37, 40-42}.

Segunda, o incremento da concentração de KOH beneficia a primeira etapa do mecanismo da oxidação do álcool, a dehidrogenação do grupo --OH , que muitas vezes acontece na solução ou na camada catalítica. Este processo diminui a barreira energética de ativação do grupo --OH , em outras palavras, altas concentrações de OH^- promovem a geração de espécies intermediárias alcóxido, as quais ficam adsorvidas sobre a superfície catalítica da Pt, dando como resultado uma cinética de reação rápida^{34, 37, 40-42}.

Terceira, o incremento da temperatura faz com que a capacidade catalítica do catalisador seja melhor tanto no ânodo como no cátodo, além disso, faz com que a condutividade iônica da membrana polimérica seja maior, melhorando assim o desempenho da célula a combustível de glicerol direto (valores de densidade de potência maiores)⁴³.

A figura 26 mostra a importância que tem o meio alcalino sobre o mecanismo de oxidação do glicerol.

Figura 26- Mecanismo de oxidação do glicerol em meio alcalino

Fonte: Adaptação de Roquet, L. et al., 1994, p. 2393.

Estudos de oxidação de uma solução alcalina de glicerol utilizando platina como catalisador, mostram que devido à maior facilidade da oxidação dos grupos hidroxila a grupos carboxila em comparação à ruptura da ligação C-C, altas concentrações de KOH beneficiam a formação de ácidos com três átomos de carbono tais como ácido glicérico, ácido tartrônico, ácido hidroxipirúvico, ácido mesoxálico, mas também foram relatadas pequenas quantidades de ácidos de dois carbonos tais como o ácido oxálico e o ácido glicólico^{37, 40-42}.

Figura 27- Principais produtos da oxidação do glicerol em médio alcalino

A figura 28 mostra os valores de densidade de potência máxima obtida para uma célula a combustível de glicerol direto, utilizando como combustível uma solução de glicerol:KOH e como membranas de PBI/H₃PO₄ (1:11) e PBI/HMI-Tf (1:1,5).

Figura 28- Valores de densidade de potência máxima obtidas para a célula a combustível de glicerol direto. A: membrana de PBI/H₃PO₄ (1:11); B: membrana de PBI/HMI-Tf (1:1,5).

Da figura 28 pode-se observar que as densidades de potência máximas foram obtidas para o combustível com um conteúdo de 5M de hidróxido de potássio. Para a caso da membrana PBI/H₃PO₄ (1:11) foi obtida uma densidade de potência máxima de 44,1mW.cm⁻² trabalhando a uma temperatura de operação de 175°C, enquanto, para a membrana PBI/HMI-Tf (1:1,5) foi obtida uma densidade de potência máxima de 13,5mW.cm⁻² trabalhando a 130°C. Estas diferenças nas densidades de potência são principalmente devido às temperaturas de operação dos sistemas e o nível de impregnação do líquido iônico na membrana de PBI. os testes de otimização para uma membrana de PBI impregnada com líquido iônico mostram o enorme impacto que tem o nível de impregnação sobre a densidade de potência da célula a combustível. Nesse teste, também utilizando como combustível glicerol:KOH (1:5M) e PBI/HMI-Tf (1:3) como membrana, foram obtidos densidades de potência máxima de 29,0mW.cm⁻² e 70mW.cm⁻² trabalhando a temperaturas de operação de 130 e 150°C, respectivamente.

Na literatura podem-se encontrar muitas pesquisas relacionadas com o desenvolvimento de células a combustível alimentadas com uma solução de glicerol:KOH como combustível. Muitas delas relatam valores de densidade de potência compreendidos em uma ampla faixa de valores. A. Ilie et al. relatam um valor de $11,3\text{mW.cm}^{-2}$ utilizando uma solução de glicerol:KOH (1:6M), Pt/C (40%) como catalisador, uma membrana aniônica ADP[®] e uma temperatura de trabalho de 25°C; K. Matsuoka et al. relatam um valor de 7mW.cm^{-2} utilizando uma solução de glicerol:KOH (1:1M), PtRu/C como catalisador, uma membrana aniônica AHA fornecida por Tokuyama Co. e uma temperatura de trabalho de 50°C; Z. Zhang et al. relatam um valor $124,5\text{mW.cm}^{-2}$ utilizando uma solução de glicerol:KOH (1:2M), Pt/C (40%) como catalisador, uma membrana aniônica Tokuyama A201 e uma temperatura de trabalho de 80°C. Ana P. Nascimento e José J. Linares relatam um valor 18mW.cm^{-2} utilizando uma solução de glicerol:KOH (1:6M), Pt/C (20%) como catalisador, PBI impregnada com KOH como membrana, e uma temperatura de trabalho de 75°C^{40, 44-46}.

Estes resultados mostram que ainda se tem muitos parâmetros operacionais a serem estudados e otimizados para o futuro desenvolvimento das células a combustível de glicerol direto.

5 CONCLUSÕES

- O efeito apenas da temperatura de operação não mostra uma melhora significativa na densidade de potência para uma célula a combustível de glicerol direto. A principal dificuldade neste sistema está na grande barreira energética de ativação da ligação O-H (a primeira etapa do mecanismo de oxidação de álcoois), o que faz com que o processo de oxidação do glicerol seja lento e, como consequência, se obtenham valores de densidade de potência baixos ($<1\text{mW.cm}^{-2}$).
- O efeito combinado da temperatura e o conteúdo de hidróxido de potássio no combustível mostrou uma melhora significativa em comparação ao efeito mostrado por apenas a temperatura. A vantagem deste sistema está em que a barreira energética para a ativação da ligação O-H é reduzida em meios alcalinos e, além disso, a alta concentração de KOH reage com os grupos RO-H formando espécies alcóxido favorecendo na primeira etapa do mecanismo de oxidação dos álcoois, fazendo com que o processo de oxidação do glicerol seja mais rápido e, como consequência, se obtenham valores de densidade de potência maiores. Para uma solução de glicerol:KOH (1:5M) foram obtidas densidades de potência de $44,1\text{mW.cm}^{-2}$ para uma temperatura de operação de 175°C e $13,5\text{mW.cm}^{-2}$ a 130°C , utilizando membranas de PBI/ H_3PO_4 (1:11) e PBI/HMI-Tf (1:1,5), respectivamente.
- O aumento do nível de impregnação do líquido iônico na membrana polimérica tem uma influência direta na melhora do desempenho da célula a combustível. Para uma solução de glicerol:KOH (1:5M) foram obtidas densidades de potência de 2mW.cm^{-2} , 14mW.cm^{-2} e 29mW.cm^{-2} a 130°C , utilizando membranas de PBI/HMI-Tf (1:0,5), PBI/HMI-Tf (1:1,5), PBI/HMI-Tf (1:3) respectivamente.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. VICHI, F. M.; MANSO, M. T. C. Energia, meio ambiente e economia: o Brasil no contexto mundial. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 757-767, 2009.
2. FUNDAÇÃO DE AMPARO À PESQUISA DO ESTADO DE SÃO PAULO (FAPESP). **Um futuro com energia sustentável**: iluminando o caminho. São Paulo: FAPESP; Amsterdam: InterAcademy Council; Rio de Janeiro: Academia Brasileira de Ciências, 2010. Disponível em: <<http://www.fapesp.br/publicacoes/energia.pdf>>. Acesso em 02 mar. 2015.
3. LEONETI, A.B.; ARAGÃO-LEONETI, V.; BORGES DE OLIVEIRA, S. V. W. Glycerol as a by-product of biodiesel production in Brazil: alternatives for the use of unrefined glycerol. **Renewable Energy**, v. 45, p. 138-145, 2012.
4. QUISPE, C. A. G.; CORONADO, C. J. R.; CARVALHO JUNIOR, J. A. Glycerol: production, consumption, prices, characterization and new trends in combustion. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 27, p. 475-493, 2013.
5. AYOUB, M.; ABDULLAH, A.Z. Critical review on the current scenario and significance of crude glycerol resulting from biodiesel industry towards more sustainable renewable energy industry. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, p. 2671-2686, 2012.
6. MERCEDES, H.; TICIANELLI, E. A.; GONZALEZ, E. R. Células a combustível: energia limpa a partir de fontes renováveis. **Química Nova**, n. 15, p. 28-34, 2002.
7. TICIANELLI, E. A.; GONZALEZ, E. R. **Eletroquímica**: princípios e aplicações. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 2013. p. 167-168.

8. PEIGHAMBARDOUST, S. J.; ROWSHANZAMIR, S.; AMJADI, M. Review of the proton exchange membranes for fuel cell applications. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, n. 17, p. 9349-9384, 2010.
9. COUTURE, G.; ALAAEDDINE, A.; BOSCHET, F.; AMEDURI, B. Polymeric materials as anion-exchange membranes for alkaline fuel cells. **Progress in Polymer Science**, v. 36, p. 1521-1557, 2011.
10. EDWARDS, P.P.; KUZNETSOV, V. L.; DAVID, W. I. F.; BRANDON, N. P. Hydrogen and fuel cells: towards a sustainable energy future. **Energy Policy**, v. 36, p. 4356-4362, 2008.
11. GIDDEY, S.; BADWAL, S. P. S.; KULKARNI, A.; MUNNINGS, C. A comprehensive review of direct carbon fuel cell technology. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 38, p. 360-399, 2012.
12. LUCIA, U. Overview on fuel cells. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 30, p. 164-169, 2014.
13. YE, H.; HUANG, J.; XU, J. J.; KODIWEERA, N. K. A.C.; JAYAKODY, J. R. P.; GREENBAUM, S. G. New membranes based in ionic liquids for PEM fuel cells at elevated temperatures. **Journal of Power Sources**, v. 178, p. 651-660, 2008.
14. WANG, J. T. -W.; HSU, S. L. -C. Enhanced high-temperature polymer electrolyte membrane for fuel cells based on polybenzimidazole and ionic liquids; **Electrochimica Acta**, v. 56, p. 2842-2846, 2011.
15. CHANDAN, A.; HATTENBERGER, M.; EL-KHAROUF, A.; DU, S.; DHIR, A.; SELF, V.; POLLET, B. G.; INGRAM, A.; BUJALSKI, W. High temperature (HT) polymer electrolyte membrane fuel cells (PEMFC) – a review. **Journal of Power Sources**, v. 231, p. 264-278, 2013.

16. BOSE, S.; KUILA, T.; NGUYEN, T. X. H.; KIM, N. H.; LAU, K. -T.; LEE, J. H. Polymer membranes for high temperature proton exchange membrane fuel cell: recent advances and challenges. **Progress in Polymer Science**, v. 36, p. 813-843, 2011.

17. MEHTA, V.; COOPER, J.S. Review and analysis of PEM fuel cells design and manufacturing. **Journal of Power Sources**, v. 114, p. 32-53, 2003.

18. LITSTER, S.; MCLEAN, G. PEM fuel cell electrodes. **Journal of Power Sources**, v. 130, p. 61-76, 2004.

19. LI, Q.; JENSEN, J. O.; SAVINELL, R. F.; BJERRUM, N. J. High temperature proton exchange membranes based on polybenzimidazoles for fuel cell. **Progress in Polymer Science**, v. 34, p. 449-477, 2009.

20. EGUIZÁBAL, A.; LEMUS, J.; RODA, V.; URBIZTONDO, M.; BARRERAS, F.; PINA, M. P. Nanostructured electrolyte membranes based on zeotypes, protic ionic liquids and porous PBI membranes: Preparation, characterization and MEA testing. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, p. 7221-7234, 2012.

21. KONGSTEIN, O.E.; BERNING, T.; BØRRESEN, B.; SELAND, F.; TUNOLD R. Polymer electrolyte fuel cells based on phosphoric acid doped polybenzimidazole (PBI) membranes. **Energy**, v. 32, p. 418-422, 2007.

22. PINAR, Francisco. **Desarrollo de nuevas membranas poliméricas basadas en polibencimidazol para su aplicación en celdas de combustible PEM de alta temperatura**. 2012. 298 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química e Ambiental) - Universidade de Castilla-La Mancha, Castilla-La Mancha, 2012.

23. OLIVIER-BOURBIGOU, H.; MAGNA, L.; MORVAN, D. Ionic liquids and catalysis: recent progress from knowledge to applications. **Applied Catalysis A: General**, v.373, p. 1-56, 2010.

24. KESKIN, S.; KAYRAK-TALAY, D.; AKMAN, U.; HORTAÇSU, Ö. A review of ionic liquids towards supercritical fluid applications. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 43, p. 150-180, 2007.
25. ARECHEDERRA, R. L.; TREU, B. L.; MINTEER, S. D. Development of glycerol/O₂ biofuel cell. **Journal of Power Sources**, v.173, p. 156-161, 2007.
26. CORTI, H. R.; GONZALEZ, E. R. **Direct alcohol fuel cells**: materials, performance, durability and applications. Dordrecht: Springer, 2014. 370 p.
27. SKOOG, D. A.; LEARY, J. J. **Principles of instrumental analysis**. Fortworth: Harcourt Brace College, 1992. p. 252-260.
28. HATAKEYAMA, T.; QUINN F. X. **Thermal analysis**: fundamentals and applications to polymer science. Chichester: John Wiley, 1995. p. 1-5.
29. PAGANIN, V. A.; TICIANELLI, E. A.; GONZALEZ, E. R. Development and electrochemical studies of gas diffusion electrodes for polymer electrolyte fuel cells. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 26, n. 3, p. 297-304, 1996.
30. LIAO, C.; ZHU, X.; SUN, X. -G.; DAI, S. Investigation of carbon-2 substituted imidazoles and their corresponding ionic liquids. **Tetrahedron Letters**, v. 52, p. 5308-5310, 2011.
31. ARDUENGO, A. J.; DIAS, H. V. R.; HARLOW, R. L.; KLINE, M. Electronic stabilization of nucleophilic carbenes. **Journal of the American Chemical Society**, v. 114, p. 5530-5534, 1992.
32. CHOWDHURY, S.; MOHAN, R. S.; SCOTT, J. L. Reactivity of ionic liquids. **Tetrahedron**, v. 63, p. 2363-2389, 2007.

33. CHUANG, S. W.; HSU, S. L. C. Synthesis and properties of a new fluorine-containing polybenzimidazole for high-temperature fuel cell applications. **Journal of Polymer Science Part A**, v. 44, p. 4508-4513, 2006.
34. ZOPE, B. N.; HIBBITTS, D. D.; NEUROCK, M.; DAVIS, R. J. Reactivity of the Gold/Water Interface during Selective oxidation catalysis. **Science**, v. 330, p. 74-78, 2010.
35. GOMES, J. F.; MARTINS, C. A.; GIZ, M. J.; TREMILIOSI-FILHO, G.; CAMARA, G. A. Insights into the adsorption and electro-oxidation of glycerol: Self-inhibition and concentration effects. **Journal of Catalysis**, v. 301, p. 154-161, 2013.
36. ZHANG, M.; LIANG, D.; NIE, R.; LU, X.; CHEN, P.; HOU, Z. Oxidation of biodiesel glycerol over Pt supported on different sized carbon supports in base-free solution. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 33, p. 1340-1346, 2012.
37. GARCIA, R.; BESSON, M.; GALLEZOT, P. Chemoselective catalytic oxidation of glycerol with air on platinum metals. **Applied Catalysis A: General**, v. 127, p. 165-176, 1995.
38. LIANG, D.; GAO, J.; WANG, J.; CHEN, P.; HOU, Z.; ZHENG, X. Selective oxidation of glycerol in a base-free aqueous solution over different sized Pt catalysts. **Catalysis Communications**, v. 10, p. 1586-1590, 2009.
39. ZHANG, Z.; XIN, L.; LI, W. Supported gold nanoparticles as anode catalyst for anion-exchange membrane-direct glycerol fuel cell (AEM-DGFC). **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, p. 9393-9401, 2012.
40. ZHANG, Z.; XIN, L.; LI, W. Electrocatalytic oxidation of glycerol on Pt/C in anion-exchange membrane fuel cell: cogeneration of electricity and valuable chemicals. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 119-120, p. 40-48, 2012.

41. ROQUET, L.; BELGSIR, E. M.; LÉGER, J. –M.; LAMY, C. Kinetics and mechanisms of the electrocatalytic oxidation of glycerol as investigated by chromatographic analysis of the reaction products: Potential and pH effects. **Electrochimica Acta**, v. 39, p. 2387-2394, 1994.
42. GIL, S.; MARCHENA, M.; SÁNCHEZ-SILVA, L.; ROMERO, A.; SÁNCHEZ, P.; VALVERDE, J. L. Effect of the operation conditions on the selective oxidation of glycerol with catalysts based on Au supported on carbonaceous materials. **Chemical Engineering Journal**, v. 178, p. 423-435, 2011.
43. ZHANG, Z.; XIN, L.; QI, J.; CHADDERDON, D. J.; LI, W. Supported Pt, Pd and Au nanoparticle anode catalysts for anion-exchange membrane fuel cells with glycerol and crude glycerol fuels. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 136-137, p. 29-39, 2013.
44. ILIE, A.; SIMOES, M.; BARANTON, S.; COUTANCEAU, C.; MARTEMIANOV, S. Influence of operational parameters and of catalytic materials on electrical performance of direct glycerol solid alkaline membrane fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 196, p. 4965-4971, 2011.
45. MATSUOKA, K.; IRIYAMA, Y.; ABE, T.; MATSUOKA, M.; OGUMI, Z. Alkaline direct alcohol fuel cells using an anion exchange membrane. **Journal of Power Sources**, v. 150, p. 27-31, 2005.
46. NASCIMENTO, A. P.; LINARES, J. J. Performance of a direct glycerol fuel cell using KOH doped polybenzimidazole as electrolyte. **Journal of the Brazilian Chemical Society**. v. 25, p. 509-516, 2014.