



INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES

Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

**Membranas de troca aniônica baseadas em polietileno aplicadas como
eletrólito polimérico alcalino em dispositivos eletroquímicos**

ANDREY DA SILVA BARBOSA

**Tese apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Título
de Doutor em Ciências na área de
Tecnologia Nuclear - Materiais**

Orientadora:

**Profa. Dra. Elisabete Inacio
Santiago**

**São Paulo
2023**

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES

Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

**Membranas de troca aniônica baseadas em polietileno aplicadas como
eletrólito polimérico alcalino em dispositivos eletroquímicos**

Versão Corrigida

Versão Original disponível no IPEN

ANDREY DA SILVA BARBOSA

**Tese apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Título
de Doutor em Ciências na área de
Tecnologia Nuclear - Materiais**

Orientadora:

**Profa. Dra. Elisabete Inacio
Santiago**

**São Paulo
2023**

Fonte de Financiamento: FAPESP, SHELL, ANP, CINE

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Como citar:

DA SILVA BARBOSA, A. *Membranas de troca aniônica baseadas em polietileno aplicadas como eletrólito polimérico alcalino em dispositivos eletroquímicos*. 2023. 172 f. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN, São Paulo. Disponível em: <<http://repositorio.ipen.br/>> (data de consulta no formato: dd/mm/aaaa)

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de geração automática da Biblioteca IPEN,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

da Silva Barbosa, Andrey

Membranas de troca aniônica baseadas em polietileno aplicadas como eletrólito polimérico alcalino em dispositivos eletroquímicos / Andrey da Silva Barbosa; orientadora Elisabete Inacio Santiago. -- São Paulo, 2023.

172 f.

Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Nuclear (Materiais) -- Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2023.

FOLHA DE APROVAÇÃO

Autor: ANDREY DA SILVA BARBOSA

Título: Membranas de troca aniônica baseadas em polietileno aplicadas como eletrólito polimérico alcalino em dispositivos eletroquímicos

Tese apresentada como parte dos requisitos para obtenção do Título de Doutor em Ciências na área de Tecnologia Nuclear - Materiais

Aprovado em 28 de julho de 2023

Banca Examinadora

Profa. Dra. Elisabete Inacio Santiago – Presidente da banca

Instituição: Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN/CNEN

Julgamento: Aprovado

Profa. Dra. Ana Laura Gonçalves Biancolli – Membro interno

Instituição: Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN/CNEN

Julgamento: Aprovado

Prof. Dr. Danilo Justino Carastan – Membro externo

Instituição: Universidade Federal do ABC - UFABC

Julgamento: Aprovado

Prof. Dr. Pablo Sebastián Fernández – Membro externo

Instituição: Universidade Estadual de Campinas - Unicamp

Julgamento: Aprovado

DEDICATÓRIA

Dedico esta tese de doutorado à minha querida irmã (in memoriam) que, mesmo ausente fisicamente entre nós, tenho plena certeza de que tem olhado por mim e me protegido desde sua partida. Esta tese é a garantia de que alcancei o mais alto grau de formação educacional, conforme prometido. Além disso, dedico este trabalho à Ana Laura G. Biancolli, agradecendo por todo esforço, coragem, apoio e dedicação que foram fundamentais no desenvolvimento desta tese. Sou grato e tenho orgulho da amizade construída durante meu doutoramento. Tenho plena convicção de que você estará fortalecida ao final desse processo tortuoso.

*“Science is a collaborative effort.
The combined results of several
people working together is often
much more effective than could be
that of an individual scientist
working alone”*

John Bardeen, Nobel Prize in Physics 1956 and 1972

AGRADECIMENTOS

À Profa. Dra. Elisabete Inacio Santiago (Bete), pelo aprendizado, orientações, conselhos e paciência. Sou extremamente grato à Bete por viabilizar de forma científica e financeira meu período de doutoramento na França. Sem os esforços da Bete, certamente, eu não teria realizado um verdadeiro sonho de qualificação profissional fora do nosso país. Serei eternamente grato por tudo, e obrigado por ser um grande exemplo de pesquisadora brilhante, orientadora, professora, mulher determinada, mãe, e por tornar esta tese de doutorado possível.

À Dra. Ana Laura G. Biancolli, por ter me ajudado em todos os momentos com muita paciência, dedicação, disposição e ética. A Ana é uma brilhante pesquisadora, dedicada, forte personalidade e uma excelente coorientadora, sempre pronta para ajudar e compartilhar seus conhecimentos. Fizemos uma dupla sensacional.

À Profa. Dra. Isabelle Royaud, pelo aprendizado de excelência sobre polímeros, orientações, paciência e por aceitar prontamente ser minha supervisora. Além de me receber maravilhosamente bem durante o período de doutorado *sandwich* no *Institut Jean Lamour* da *Université de Lorraine* em Nancy – FR.

Ao Prof. Dr. Daniel Hermida Merinos pelo aprendizado, orientações, paciência e por viabilizar os árduos períodos de experimentos de SAXS/WAXS no *European Synchrotron Radiation Facility* (ESRF) em Grenoble - FR. As melhores conversas, o intercâmbio científico e os incontáveis de cafés durante as madrugadas de experimento na linha BM26 do DUBBLE valeram a pena.

Aos amigos que fiz no grupo de pesquisa da Bete, Ana Laura, Yasko Kodama, Bianca Pedroso, Rodrigo Pires, Nicole Boghosian, e Juliano Carvalho pela amizade, resenhas, churrascos, cafés, e pela grande ajuda, tornando esse período mais feliz e leve.

Aos amigos do CECCO, Marina, Tamara, Lays, Jéssica, Gustavo, Eliane e Vivian pela amizade e por tornar esse período mais feliz e leve.

Aos amigos Mouad Bouita, Maité Tronco, Sreelakshmi Purushothaman, Oumaima Fakraoui, Hugo Pierson, Bicy K, Marc Poncot e Cyril Noirel da *Equipe Physique, Mécanique et Plasticité* do *Institut Jean Lamour* pelo intercâmbio científico, cultural e por me acolher tão bem durante o período no IJL.

Aos amigos de Nancy - FR, Vanda Stocker, Yasmin Almeida, Dérick Augusto, Michelle Martins, Juliana Santana, Francisco Emmanuel, e Ítalo Oyarzbal que foram responsáveis por me fazer reencontrar a felicidades e dias melhores em Nancy – FR.

Aos meus amigos Elton Marlon e Vanessa Bezerra, pelos melhores momentos de amizade, apoio e suporte em períodos difíceis.

À minha irmã Larissa Shelida por sempre estar ao meu lado e por todos os momentos de carinho durante esse período. Aos meus pais, Dona Linda e Seu Genilson, e aos meus irmãos Andrielly, Wildson, Tifany e Hudson por todo apoio e amor.

À todos que, contribuíram direta ou indiretamente para realização deste trabalho.

Ao *Center for Innovation on New Energies/CINE*, FAPESP, SHELL, ANP e IPEN/CNEN pelo financiamento deste trabalho.

RESUMO

Barbosa, Andrey da S. *Membranas de troca aniônica baseadas em polietileno aplicadas como eletrólito polimérico alcalino em dispositivos eletroquímicos*. 2023, 172 f, Tese (Doutorado em Ciências na área de Tecnologia Nuclear - Materiais) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN – CNEN/SP, São Paulo.

As membranas de troca aniônica (AEM) são materiais ionoméricos usados em dispositivos eletroquímicos alcalinos, como células a combustível, eletrolisadores, baterias entre outros. Uma rota simples de sintetizar AEMs é conhecida como enxerto induzido por radiação (RIG), que frequentemente é dividida em dois métodos – pré-irradiação (PIM) e simultâneo (SM). O presente estudo está dividido em três etapas, primeiro, é fornecida uma investigação sistemática do efeito de cada método RIG nas propriedades de AEMs baseadas em polietileno de baixa densidade (LDPE). As AEMs possuem a mesma estrutura molecular, mas propriedades distintas devido às diferenças no grau de reticulação, que é capaz de afetar o transporte hídrico nas AEMs e desempenho de célula a combustível de H₂/O₂. A segunda etapa compreende uma análise exploratória do método PIM através da dose de radiação, temperatura e atmosfera. A caracterização detalhada das AEMs mostra efeitos marcantes causados pelas condições de pré-irradiação nas propriedades de AEMs baseadas em LDPE. Tais condições têm forte influência no tipo, quantidade e decaimento dos radicais formados durante e após a irradiação, afetando posteriormente o processo de enxertia (uma diferença de 190% é observada). Os resultados experimentais evidenciam que controlar tanto a temperatura de irradiação quanto da atmosfera, minimiza a degradação causada pela radiação, e melhora a estabilidade química da AEM em 120%. Finalmente, a partir dos conhecimentos obtidos nas etapas anteriores, uma AEM ultrafina baseada em polietileno de alta densidade (HDPE) é desenvolvida. Esta AEM compõe um reator eletroquímico de fluxo para oxidação direta de metano via íons carbonato a produtos oxigenados. Parâmetros operacionais como potencial aplicado (0,7-1,4V), temperatura (40-80 °C), fluxo de metano (50-100 mL min⁻¹), e quantidade de catalisador no ânodo (1-3 mg cm⁻²) são estudados em um reator de área ativa de 5 cm² como base para construir um reator de 25 cm². O reator de 5 cm² é capaz de gerar metanol como produto majoritário com taxa de 73 μmol g⁻¹ h⁻¹ e seletividade de 75%. O escalonamento do reator para 25 cm² resulta em 368 μmol g⁻¹ h⁻¹ de metanol com seletividade de 95%. É a primeira vez que um estudo original e sistemático é realizado nas condições descritas, avaliando desde as etapas de síntese de AEMs e correlacionado suas propriedades com testes eletroquímicos.

Palavras-chave: AEM, Polietileno, RIG, Célula a combustível, Metano.

ABSTRACT

Barbosa, Andrey da S. *Anion-exchange membranes based on polyethylene as an alkaline polymer electrolyte for electrochemical devices*. 2023, 172 p, Thesis (PhD in Science – Nuclear technology - Materials) – Nuclear and Energy Research Institute – IPEN – CNEN/SP, São Paulo.

Anion-exchange membranes (AEM) are ionomeric materials used in alkaline electrochemical devices, such as fuel cells, electrolyzers, batteries and others. A simple methodology to synthesize AEMs is known as radiation-induced grafting (RIG), which is often divided into two methods – pre-irradiation (PIM) and simultaneous (SM). The present study is divided into three steps, first, it is provided a systematic investigation about the effect of each RIG method on the properties of AEMs based on low-density polyethylene (LDPE). AEMs have the same molecular structure, however different properties due to differences in the degree of crosslinking, which is able to affect water transport in AEMs and fuel cell H_2/O_2 performance. In the second step, it is provided an exploratory analysis of the PIM method through radiation dose, temperature and atmosphere. The detailed characterization of the AEMs shows significant effects caused by pre-irradiation conditions on the properties of LDPE-based on AEMs. Such conditions have a strong influence on the type, amount and decay of radicals formed during and after irradiation, subsequently affecting the grafting reaction (a difference of 190% is observed). The experimental results show that controlling both the irradiation temperature and the atmosphere it is possible to minimize the degradation caused by radiation and enhance the chemical stability of AEM by 120%. Finally, an ultrathin AEM based on high-density polyethylene (HDPE) is developed from the knowledge obtained in the previous steps. This AEM composes an electrochemical flow reactor for partial methane oxidation via carbonate ions to products. The operating parameters such as applied potential (0.7-1.4V), temperature (40-80 °C), methane flow (50-100 mL min⁻¹), and amount of catalyst in the anode (1-3 mg cm⁻²) are studied in a 5 cm² active area reactor as a reference for building a 25 cm² reactor. The 5 cm² reactor is capable of generating methanol as the major product at the rate of 73 μmol g⁻¹ h⁻¹ and selectivity of 75%. The escalation of the reactor to 25 cm² generates 368 μmol g⁻¹ h⁻¹ of methanol with selectivity of 95%. It is the first time that an original and systematic study has been carried out under the described conditions, evaluating since the stages of synthesis of AEMs, and correlating their properties with electrochemical tests.

Keywords: AEM, Polyethylene, RIG, Fuel cell and Methane

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Os valores de DoG e IEC das AEMs-LDPE enxertadas pelo método SM ou PIM como uma tentativa de usar dose maior em SM e dose menores em PIM.	78
Tabela 2. Resumo das propriedades relacionadas à água das AEMs baseadas em LDPE enxertados por PIM ou SM, e aminados com TMA.....	82
Tabela 3. Teor de Gel (TG) para filmes de LDPE puro e filmes LDPE irradiados por raios γ ou e-beam.....	82
Tabela 4. O IEC, WU, TPS e IPS de AEMs (Cl ⁻) sintetizadas após diferentes condições de pré-irradiação.	108
Tabela 5. O TG de filmes de LDPE pré-irradiado em diferentes condições de irradiação.	109

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura molecular de uma membrana de troca aniônica (AEM): matriz polimérica (em preto), grupo funcional catiônico (em azul e vermelho).	26
Figura 2. Cronologia do desenvolvimento de AEMs através dos métodos de síntese via polimerização tipo condensação (a), Friedel-Crafts (b), acoplamento Yamamoto (c), Diels-Alder (d), Friedel-Crafts para grupos piperidina (e), radicalar (f), RIG (g), metátese por abertura de anel (ROMP, do inglês, Ring-opening metathesis polymerization) (h), Ziegler-Natta (i), ROMP para grupos piperidina (j).	28
Figura 3. Esquema reacional para a síntese total da AEM baseada em hexametil-p-terfenil-polibenzimidazol preparada via reação de polimerização de Friedel-Crafts.	29
Figura 4. Esquema reacional para obtenção de uma AEM via reação de polimerização por Diels-Alder.	30
Figura 5. Descrição das reações radioquímicas que ocorrem no RIG para o método simultâneo.	33
Figura 6. Processo de ativação radicalar e copolimerização que ocorrem em RIG para o método de pré-irradiação.	34
Figura 7. Filmes poliméricos comumente usados como matriz polimérica na fabricação de AEMs via RIG.	36
Figura 8. Estrutura química de grupos funcionais catiônicos frequentemente utilizados na fabricação de AEMs.	38
Figura 9. Sumarizado os principais tipos de célula a combustível classificados por temperatura de operação e eletrólito.	41
Figura 10. Conjunto AEMFC integrado a um sistema de geração de hidrogênio verde com destaque para o componente principal.	42
Figura 11. Progresso do número de publicações relacionadas ao termo anion exchange membrane extraído do site Web of Science.	43
Figura 12. Representação do limite reacional trifásico entre reagente, ionômero e catalisador no MEA.	44
Figura 13. Diagrama dos componentes em uma célula a combustível de eletrólito sólido polimérico.	46
Figura 14. Sumarizadas curvas de densidade de potência de catalisadores não PGM com desempenho acima de 1000 mW cm^{-2} [96,123-131].	50
Figura 15. Diagrama esquemático do transporte e distribuição de carbonatos e hidróxidos em uma AEMFC operando com ar no cátodo.	51

Figura 16. Fenômenos que ocorrem durante o gerenciamento hídrico em uma AEMFC.	53
Figura 17. Rota de degradação de uma AEM-PE-g-VBC-TMA, (a) degradação da matriz do polímero, (b) degradações que ocorrem no grupo catiônico: (I) substituição S _N 2 no grupo fenil, (II) substituição S _N 2 no grupo metil, e (III e IV) rearranjos.	55
Figura 18. Medidas de estabilidade química para AEMs por diferentes métodos:(a) perda de condutividade pelo método “true OH ⁻ conductivity”, e (b) perda de IEC pelo método de imersão tradicional.....	56
Figura 19. Teste de durabilidade de longo prazo descrito por Ul Hassan et al. [104] operando a 0,6 A cm ⁻² , temperatura da célula em 75 °C, fluxo de 0,3 L min ⁻¹ em ambos os lados.	58
Figura 20. Tecnologias para conversão do metano em produtos de maior valor comercial.	60
Figura 21 Representação das reações envolvidas na preparação de AEMs-LDPE-TMA pelo método de pré-irradiação (na parte superior) e pelo método simultâneo (na parte inferior).	71
Figura 22. a) O DoG e IEC das AEMs baseadas em LDPE enxertados pelo método simultâneo (SM – barras cinza-claros) e método de pré-irradiação (PIM – barras vermelhas). b) A relação DoG versus dose absorvida para cada método.....	78
Figura 23. Reação 1: formação de macrorradicais na irradiação com subsequente formação de insaturações devido à cisão C–C; reação 2: abstração de hidrogênio e formação de macrorradicais alquil, com posterior formação de reticulação por reação entre dois radicais adjacentes (reação 3) ou formação de estrutura insaturada por liberação de H ₂ (reação 4); reação 5: formação de radicais peróxido após contato com O ₂ levando à reação 5, formação de hidroperóxidos, ou reação 7, radicais peróxido reagindo para formar alquilperóxidos, ou reação 8, formação de grupo carbonila resultando em cisão da cadeia. As reações 9-11 ocorrem apenas no SM, onde o solvente (S), monômero (M) e matriz polimérica (LDPE) são expostos à radiação ionizante. A reação 9 mostra a enxertia de M na matriz polimérica através da reação radicalar, com posterior crescimento da cadeia de M. A reação 10 é a homopolimerização devido à reação entre radicais do monômeros. A reação 11 mostra possível formação de radicais em S com posterior transferência de radicais para a matriz polimérica.	80
Figura 24. WU das AEMs agrupados em pares com IECs semelhantes após 1 h mergulhadas em água a 90 °C.	81

Figura 25. Espectros Raman de a) filme de LDPE puro (linha preta), filmes de LDPE enxertados com 4-VBC enxertados pelos diferentes métodos e doses (simultâneo: amostras “g- γ -SM” e pré-irradiação: amostras “g-EB-PIM”), e b) AEMs aminadas com TMA. Laser $\lambda = 1064$ nm.	84
Figura 26. Mapas da seção transversal dos filmes de LDPE enxertados com 4-VBC por a) método simultâneo (amostra g-30- γ -SM) e b) método pré-irradiação (amostra g-100-EB-PIM). A escala de cores representa a razão da área do pico entre os picos 1612 cm^{-1} e 1128 cm^{-1} (referente ao anel aromático do 4-VBC versus LDPE).....	85
Figura 27. Propriedades mecânicas do filme LDPE puro; AEMs preparadas pelo método simultâneo (20- γ -SM, 25- γ -SM e 30- γ -SM); e método de pré-irradiação (30-EB-PIM, 70-EB-PIM e 100-EB-PIM): a) Módulo elástico; b) Alongamento na ruptura.	86
Figura 28. Perfis SAXS com a correção Lorentz para LDPE puro (linhas pretas) e AEMs a) enxertados pelo método de pré-irradiação e b) enxertados pelo método simultâneo.....	88
Figura 29. Modelo do perfil estrutural das AEMs sintetizados por PIM e SM. D_1 representa o tamanho do long period relacionado à estrutura de LDPE e D_2 está relacionado ao tamanho dos domínios iônicos.	89
Figura 30. A dependência da temperatura com condutividade iônica a 100% de RH das AEMs sintetizados pelo a) método de pré-irradiação e b) pelo método simultâneo na forma Cl^-	90
Figura 31. Dependência da temperatura com a “true OH- conductivity” a 100% de RH das AEMs 25- γ -SM e 70-EB-PIM (as barras de desvio padrão para 70-EB-PIM são muito pequenas e em alguns pontos aparecem sobrepostas ou dentro dos círculos de dados).....	91
Figura 32. Desempenho AEMFCs a $80\text{ }^\circ\text{C}$ para EB-PIM AEMs. Fluxo de gás H_2 no ânodo = $0,8\text{ L min}^{-1}$, fluxo de gás no cátodo $\text{O}_2 = 0,5\text{ L min}^{-1}$, ambos fornecidos sem pressão com temperaturas ideais de ponto de orvalho variando de 77 a $80\text{ }^\circ\text{C}$	92
Figura 33. Desempenho AEMFCs a $80\text{ }^\circ\text{C}$ para γ -SM-AEMs. Fluxo de gás H_2 no ânodo = $0,8\text{ L min}^{-1}$, fluxo de gás no cátodo $\text{O}_2 = 0,5\text{ L min}^{-1}$, ambos fornecidos sem pressão com temperaturas ideais de ponto de orvalho variando de 77 a $80\text{ }^\circ\text{C}$	93
Figura 34. A dependência da condutividade iônica normalizada em função do tempo de a) 70-EB-PIM e b) 25- γ -SM AEMs a $60\text{ }^\circ\text{C}$ sob $\text{RH} = 80\%$	95
Figura 35. Representação esquemática da síntese das AEMs. Etapas de preparação: (I – IV) Processo de irradiação com elétrons acelerados (e-beam) e parâmetros controlados, (V) filmes de LDPE irradiados sob diferentes atmosferas e temperatura contendo radicais	

livres, peróxidos e/ou hidroperóxidos, (VI) processo de pós-enxertia com monômero VBC, e (VII) AEM pronta funcionalizada com TMA.	100
Figura 36. O DoG e IEC de AEMs baseadas em LDPE sob diferentes condições de pré-irradiação com 100 kGy (a) e 50 kGy (b).	104
Figura 37. Exemplos de reações que podem ocorrer durante a irradiação de LDPE com feixe de elétrons. 1) Formação do radical alquil; 1a) formação de reticulação; 1b) formação de ligação dupla; 2) cisão da cadeia; 2a) e 2b) formação de ligações duplas; 3) formação do radical alquila; 3a) formação do radical peroxil; 3b) formação de hidroperóxido; 3c) formação de cetona; 3d) decomposição do hidroperóxido em radical alcóxila; 3e) formação de álcool; 3f) formação do radical carbonila por degradação oxidativa; 3g) decomposição do radical carbonila; 3h) formação do radical carboxila; 3i) formação de ácido carboxílico; e 3j) formação de ésteres.	106
Figura 38. Espectros de EPR dos filmes de LDPE irradiados em diferentes condições de atmosfera e temperatura. (a) Medida 1 h após irradiação dos filmes (b) medida 24 h após irradiação dos filmes.	110
Figura 39. Espectros Raman do filme LDPE puro (linha preta); filme de LDPE-g-VBC (linha azul), e AEM aminada com trimetilamina (linha vermelha). Os dados foram coletados após 128 scans usando um comprimento de onda de excitação de 1064 nm e potência de laser de 600 mW.	111
Figura 40. Mapas da seção transversal gerados a partir da razão entre a áreas integradas dos picos 1610 cm^{-1} , anel aromático do monômero, e 1130 cm^{-1} , referente a ligação C-C do LDPE.	113
Figura 41. Alongamento na ruptura e módulo elástico do (a) filme de LDPE puro e filmes de LDPE irradiados, (b) AEMs.	114
Figura 42. A dependência da condutividade iônica com a temperatura para AEMs em RH = 100%. Medindo a “true OH ⁻ conductivity” entre 30-80 °C.	115
Figura 43. Desempenho AEMFC em 80 °C com fluxo = 0,8 L min ⁻¹ de H ₂ no anodo, e fluxo = 0,5 L min ⁻¹ de O ₂ no cátodo, ambos fornecidos sem pressão com temperaturas ideais de ponto de orvalho variando de 76 a 80 °C.	117
Figura 44. Desempenho AEMFC em 80 °C com fluxo = 0,8 L min ⁻¹ de H ₂ no anodo, e fluxo = 0,5 L min ⁻¹ de O ₂ no cátodo, ambos fornecidos sem pressão com temperaturas ideais de ponto de orvalho variando de 77 a 80 °C.	118
Figura 45. A “true OH ⁻ conductivity” normalizada para 100-TA-ar (linha preta), 100-BT-ar (linha vermelha), 100-TA-N ₂ (linha verde) e 100-BT-N ₂ (linha azul) AEMs a 60 °C em RH = 80% durante 100 h.	119

Figura 46. Representação do sistema utilizado para os testes de eletroxidação direta do metano.	127
Figura 47. DoG, IEC, WU, condutividade iônica e desempenho AEMFCs de H ₂ /O ₂ a 60 e 80 °C com fluxo de 1,0 L min ⁻¹ no ânodo e cátodo. Para ambos os casos, a temperatura umidificação foi de 70 °C. Catalisadores: PtRu/C no ânodo e Pt/C no cátodo. Carga de Pt de 0,5± 0,03 mg cm ⁻² . A espessura da AEM é de 30 μm.	130
Figura 48. Análise do CO ₂ e metano presentes no ânodo do reator. Uma linha de transferência aquecida a 120 °C fez a conexão entre a saída do ânodo e o injetor do GC/FID. Foi aplicado um potencial de 1,0 V para o reator-P. As amostras gasosas foram coletadas com n = 3.	131
Figura 49. Análise do CO ₂ e metano no cátodo do dispositivo. Uma linha de transferência aquecida a 120 °C fez a conexão entre a saída do reator e injetor do GC/FID. Foi aplicado um potencial de 1,0 V para o reator-P. As amostras gasosas foram coletadas usando n = 3.	132
Figura 50. Desempenho da eletroxidação direta do metano a 100% de RH. A temperatura do reator é 40 °C, fluxo no ânodo é 50 mL min ⁻¹ de metano, carga de catalisador de 1 mg cm ⁻² no ânodo. Para ambos os casos, o potencial aplicado é 1,0 V e o fluxo no cátodo é 100 mL min ⁻¹ . O cátodo foi alimentado apenas com O ₂ para o experimento com a AEM-HDPE-OH-, e uma mistura 30% de CO ₂ +O ₂ quando para a AEM-HDPE- CO ₃ ²⁻ . A linha tracejada representa o limite de quantificação de cada produto.	133
Figura 51. Mecanismo da reação para a formação de metanol via carbonato (a), e mecanismo de formação de etanol via acoplamento C-C (b).	134
Figura 52. Desempenho da eletroxidação direta do metano a 100% de RH sob diferentes potenciais aplicados. Para todos os casos, a temperatura do reator é 40 °C, fluxo no ânodo é 50 mL min ⁻¹ de metano e cátodo é 100 mL min ⁻¹ (mistura O ₂ e 30 % de CO ₂). A carga do catalisador CeO ₂ /ZrO ₂ é 1 mg cm ⁻² no ânodo e no cátodo é 0,5 mg cm ⁻² de Pt/C. A linha tracejada representa o limite de quantificação dos produtos.	136
Figura 53. Desempenho da eletroxidação direta do metano sob diferentes condições de (a) temperatura, é fixado o fluxo no ânodo em 50 mL min ⁻¹ e carga de CeO ₂ /ZrO ₂ em 1 mg cm ⁻² ; (b) a variação do fluxo de metano no ânodo, é fixado a temperatura em 40 °C e carga de CeO ₂ /ZrO ₂ em 1 mg cm ⁻² ; e (c) a variação da carga de catalisador no ânodo, fixado a temperatura em 40 °C e fluxo no ânodo em 50 mL min ⁻¹ . Para todos os casos, o potencial aplicado é 1,0 V, e o fluxo no cátodo é de 100 mL min ⁻¹ (mistura O ₂ e 30 % de CO ₂).	137

Figura 54. Desempenho do reator de fluxo de 25 cm^2 para a reação de eletroxidação direta do metano a $1,0 \text{ V}$ e $0,1 \text{ V}$, $40 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{RH} = 100\%$. O fluxo no ânodo é 50 mL min^{-1} de metano e cátodo é 100 mL min^{-1} (mistura O_2 e 30% de CO_2). A carga do electrocatalisador $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ é 1 mg cm^{-2} no ânodo e no cátodo é $0,5 \pm 0,03 \text{ mg cm}^{-2}$ de Pt/C 139

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

- AEI** - Ionômero de troca aniônica
- AEM** - Membrana de troca aniônica
- AEMFC** - Célula a combustível de membrana de troca aniônica
- AFC** – Célula a combustível alcalina
- DoG** – Grau de enxertia
- EPR** – Espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica
- GC/FID** – Cromatografia gasosa com detector por ionização de chama
- GDE** – Eletrodo de difusão de gás
- GDL** – Camada de difusão de gás
- HDPE** – Polietileno de alta densidade
- IEA** – Agência Internacional de Energia
- IEC** – Capacidade de troca iônica
- IPS** – Intumescimento no plano
- LDPE** – Polietileno de baixa densidade
- MEA** – Conjunto membrana-eletrodo
- PE** – Polietileno
- PGM** – Metais do grupo da platina
- PIM** – Método de pré-irradiação
- Pph** – Pico a pico
- QA** – Amônio quaternário
- RIG** – Enxertia induzida por radiação
- RRO** – Reação de redução do oxigênio
- ROH** – Reação de oxidação do hidrogênio
- SAXS** – Espectroscopia de espalhamento de raios X em baixo ângulo
- SM** – Método simultâneo
- TMA** – Trimetilamina
- TPS** – Intumescimento através do plano
- UHMWPE** – Polietileno de ultra alta massa molar
- UPW** – Água ultrapura
- VBC** – Cloreto de vinilbenzil
- WU** – Absorção de água

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	22
CAPÍTULO 1	25
1. ESTADO DA ARTE	26
1.1 Membrana de troca aniônica (AEM)	26
1.1.1 Síntese de AEMs	27
1.1.2 Síntese de AEMs via enxerto induzido por radiação	30
1.1.3 Fonte de radiação, método de irradiação e fatores que afetam a geração de radicais livres	32
1.1.4 Escolha da matriz polimérica, monômero e grupo catiônico para AEMs.....	35
1.2 Células a combustível	40
1.3 Célula a combustível alcalina de membrana de troca aniônica - AEMFC	41
1.3.1 Ionômeros de troca aniônica para AEMFC.....	43
1.3.2 Camada difusora de gás, Eletrodos e conjunto membrana eletrodo.....	46
1.3.3 Eletrocatalisadores para AEMFC	47
1.3.4 O efeito do CO ₂ na contaminação de AEMFC	51
1.3.5 Gerenciamento de água em AEMFC	52
1.4 O desafio da estabilidade para AEMs e durabilidade em AEMFC	54
1.4.1 Degradação da AEM.....	54
1.4.2 Durabilidade AEMFC.....	56
1.4.3 Protocolos de testes.....	58
1.5 Metano e dispositivos eletroquímicos alcalino baseados em AEM para oxidação direta do metano	59
1.5.1 Metano.....	59
1.5.2 Oxidação direta de metano em reatores tipo GDE com AEM.....	62
OBJETIVO GERAL	64
ASPECTOS DE ORIGINALIDADE	65
CAPÍTULO 2	66

1. INTRODUÇÃO AO CAPÍTULO 2	67
2. OBJETIVOS DO CAPÍTULO	68
2.1 Objetivos específicos	68
3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	69
3.1 Síntese das AEMs	69
3.2 Caracterização das AEMs	71
3.2.1 <i>Espectroscopia Raman</i>	72
3.2.2 <i>Teor de Gel</i>	72
3.2.3 <i>Espalhamento de Raio-X em baixo ângulo (SAXS)</i>	73
3.2.4 <i>Teste mecânico</i>	73
3.2.5 <i>Espectroscopia de Impedância</i>	73
3.3 Conjunto membrana-eletrodo (MEA), Teste de célula a combustível e Teste de estabilidade	74
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	77
4.1 Propriedades gerais das AEMs	77
4.2 Estrutura molecular e Homogeneidade da enxertia	83
4.3 Propriedades mecânicas	85
4.4 Microestrutura	87
4.5 Propriedades eletroquímicas	89
5. CONCLUSÕES DO CAPÍTULO	96
CAPÍTULO 3	97
1. INTRODUÇÃO AO CAPÍTULO 3	98
2. OBJETIVOS DO CAPÍTULO	99
2.1 Objetivos específicos	99
3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	100
3.1 Síntese das membranas	100
3.2 Caracterização dos filmes irradiados e membranas	101
3.3 Conjunto membrana-eletrodo (MEA) e Teste de Célula a Combustível	102
3.4 Teste de estabilidade	103

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	104
4.1 Síntese das AEMs baseadas em LDPE	104
4.2 Ressonância paramagnética eletrônica - EPR	109
4.3 Espectroscopia Raman e mapeamento dos enxertos	110
4.4 Propriedades mecânicas	113
4.5 Teste de condutividade	114
4.6 Testes de célula a combustível	116
4.7 Testes de estabilidade	118
5. CONCLUSÕES DO CAPÍTULO	120
CAPÍTULO 4	121
1. INTRODUÇÃO AO CAPÍTULO 4	122
2. OBJETIVOS DO CAPÍTULO	123
2.1 Objetivos específicos	123
3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	124
3.1 Síntese da AEM baseada em HDPE	124
3.2 Síntese do eletrocatalisador anódico CeO₂/ZrO₂	125
3.3 Caracterização da AEM	125
3.4 Preparação do conjunto membrana-eletrodo (MEA) e o Reator alcalino de fluxo 126	
3.5 Cruzamento de reagentes e análise do efluente anódico por cromatografia gasosa com detector de chama (GC/FID)	127
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	129
4.1 Caracterizações e testes em células a combustível H₂/O₂ para verificar o funcionamento da AEM-HDPE	129
4.2 Análise do cruzamento dos gases entre o ânodo e cátodo	130
4.3 Análise dos produtos oxigenados no efluente anódico por GC/FID	132
5. CONCLUSÕES DO CAPÍTULO	140
CONCLUSÃO GERAL	141
PERSPECTIVAS	143

PRODUÇÃO ACADÊMICA	144
REFERÊNCIAS	146
APÊNDICES	163

INTRODUÇÃO

As membranas de troca aniônica (AEM, do inglês, *Anion-Exchange Membrane*) são materiais ionoméricos compostos por fases não iônicas (estrutura polimérica) e iônicas (copolímeros funcionalizados), que permitem ao material a capacidade de condução de ânions [1,2]. Em geral, a estrutura polimérica garante as propriedades físico-químicas e mecânicas da AEM, enquanto os grupos funcionais catiônicos ligados covalentemente às cadeias laterais são responsáveis pela condução iônica [3]. A AEM é o componente principal da nova geração de dispositivos alcalinos de conversão e armazenamento de energia limpa, como células a combustível, eletrolisadores, baterias e eletrodialisadores [4-6]. Por exemplo, célula a combustível de membrana de troca aniônica (AEMFC, do inglês, *Anion Exchange Membrane Fuel Cell*) é um tipo de dispositivo eletroquímico que tem ganhado atenção como uma tecnologia revolucionária para a geração de energia limpa. Este dispositivo é considerado um substituto para a obsoleta e ineficiente célula a combustível alcalina (AFC, do inglês, *Alkaline Fuel Cell*) de eletrólito líquido. A possibilidade de usar catalisadores à base de metais abundantes na terra, e um ambiente menos corrosivo podem reduzir os custos do dispositivo em comparação com a estabelecida tecnologia de célula a combustível de membrana de troca protônica (PEMFC, do inglês, *Proton Exchange Membrane Fuel Cell*) [7].

Uma variedade de materiais poliméricos tem sido sugerida para a fabricação de AEMs [8-10], no entanto, o principal desafio é aliar características como condutividade, durabilidade, estabilidade e baixo custo dos seus componentes. Tais propriedades dependem tanto da natureza da matriz polimérica quanto dos grupos funcionais [11], bem como das etapas de processamento. O polietileno (PE) é considerado uma boa escolha de matriz polimérica para AEMs devido ao seu baixo custo, estabilidade química, hidrofobicidade e boas propriedades mecânicas [12]. Dentre os diferentes subtipos de PEs, o polietileno de baixa densidade (LDPE, do inglês, *Low density polyethylene*) e polietileno de alta densidade (HDPE, do inglês, *High density polyethylene*) apresentam alta resistência mecânica, suscetibilidade à reticulação, resistência química e térmica [12]. Essas características tornam esses PEs excelentes candidatos para a síntese de AEMs por uma técnica de preparo conhecida como enxerto induzido por radiação (RIG) [13-16].

O enxerto induzido por radiação (RIG, do inglês, *Radiation Induced Grafting*) tem sido amplamente utilizado na etapa de copolimerização na síntese de AEMs devido à sua simplicidade e boa reprodutibilidade [13-16]. A técnica RIG permite a copolimerização entre monômeros derivados de estireno e uma matriz polimérica pré-existente [17,18],

com uma etapa subsequente de adição de grupos catiônicos à base de amônio quaternário (QA) que resulta na AEM.

Existem dois métodos principais de obtenção de AEMs via RIG: o método simultâneo (mútuo ou direto) e o método de pré-irradiação (ou indireto) [13-16,19]. No método simultâneo (SM), a matriz polimérica e o monômero são expostos à radiação de alta energia, gerando radicais livres em ambos os reagentes que darão início à copolimerização do monômero na matriz polimérica [20]. Por outro lado, no método de pré-irradiação (PIM), apenas a matriz polimérica é exposta à radiação ionizante em uma primeira etapa. Neste caso, a etapa de enxertia ocorre quando a matriz polimérica pré-irradiada é colocada em contato com o monômero não irradiado. Nesta abordagem, durante a irradiação no ar, os radicais livres reagem com o oxigênio formando peróxidos e hidroperóxidos [21], que são decompostos termicamente para iniciar a polimerização dos monômeros na reação de enxertia [22]. Tais radicais são sensíveis aos parâmetros de pré-irradiação escolhidos, e podem causar danos irreversíveis na estrutura do polímero como degradação oxidativa, quando o processo não é bem controlado [20]. Todos os processos que envolvem a produção de AEM-RIG, como irradiação, enxertia e funcionalização, desempenham um papel importante na durabilidade, estabilidade e desempenho durante a operação de uma AEMFC [23], mas tem sido pouco discutido na literatura. Além disso, modificações microestruturais na matriz do polímero que ocorrem durante a irradiação são complexas e merecem atenção.

Embora AEMs tenham sido utilizadas majoritariamente em AEMFCs alimentadas com hidrogênio, ao longo das últimas décadas esse tipo de eletrólito polimérico tem sido aplicado de forma versátil em outros tipos de dispositivos eletroquímicos para converter combustíveis, como metanol, etanol, e amônia [15,24-26], além de ter ganhado destaque promissor em dispositivos eletrolíticos alimentados com água, CO₂ ou metano [27-29]. O primeiro dispositivo eletroquímico baseado em AEM para oxidação direta de metano a produtos foi descrito no grupo do Prof. Mustain [28]. Em 2013, os autores sugeriram que átomos de oxigênio são doados através de íons carbonato conduzidos pela AEM, como mecanismo de oxidação parcial do metano para formar produtos oxigenados (metanol, etanol, acetaldeído e outros) [28]. Os autores trouxeram luzes para a área, entretanto em 10 anos desde a publicação do trabalho, apenas mais um estudo [30], do mesmo grupo de pesquisa, deu seguimento ao campo, mostrando que ainda existe uma lacuna entre as condições operacionais práticas para reatores de metano direto baseado em AEM, que incluem temperatura, fluxo, eletrocatalise, membrana adequada, balanço

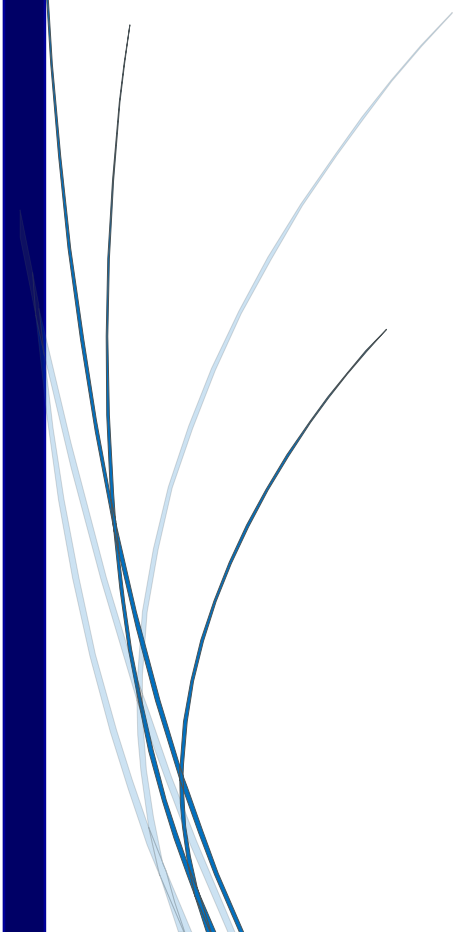
hídrico, efeito de cruzamento dos produtos, entre outros, sendo essa uma das vertentes pelo qual o presente estudo é necessário.

A presente tese de doutorado compreende um estudo exploratório original multitécnico dividido em três etapas. Primeiro, é fornecido uma investigação sistemática e comparativa sobre o efeito das duas abordagens da técnica RIG (SM e PIM) nas propriedades físico-químicas, estruturais e eletroquímicas de AEMs baseadas em LDPE com semelhante estrutura molecular, para avaliar como o método impacta no desempenho de testes AEMFC de H_2/O_2 (livre de CO_2). Na segunda etapa, é fornecido um estudo detalhado sobre como os parâmetros de pré-irradiação (dose absorvida de radiação, temperatura e atmosfera) impactam nas propriedades, desempenho e estabilidade química de AEMs à base de LDPE sintetizadas pelo método PIM. Por fim, uma AEM ultrafina aprimorada baseada em HDPE é desenvolvida a partir dos conhecimentos obtidos por meio dos estudos anteriores para realçar sua propriedade de condução iônica. A AEM-HDPE é utilizada como eletrólito polimérico em um reator eletroquímico de fluxo tipo GDE para oxidação direta de metano a produtos, com alta seletividade para metanol. Os critérios operacionais da reação eletrocatalítica como potencial aplicado, temperatura de operação, fluxo de gás, e quantidade de carga catalítica. Os parâmetros otimizados serviram de base para ampliar um reator eletroquímico de 5 cm^2 para uma configuração de 25 cm^2 com 95% de seletividade para metanol. Portanto, o presente estudo avança na compreensão do papel desempenhado pelo processo síntese e irradiação nas propriedades finais de AEMs e oferece novas possibilidades para orientar futuros estudos para AEMs aplicadas em dispositivos eletroquímicos.



CAPÍTULO 1

O Estado da Arte

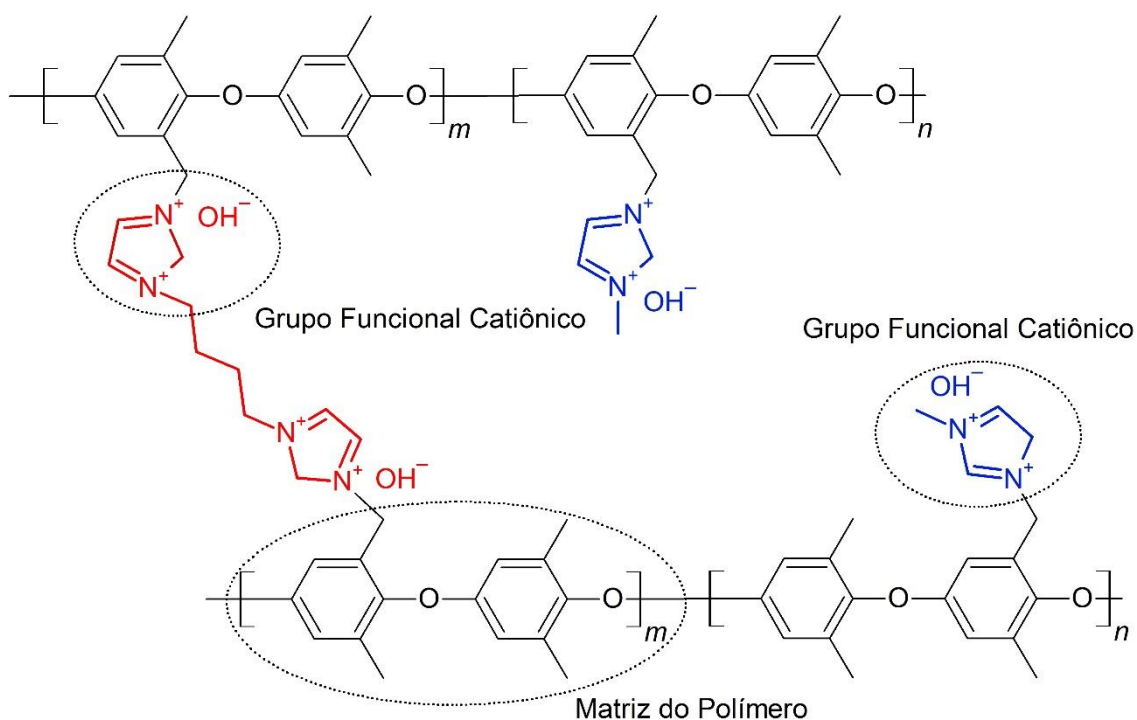


1. ESTADO DA ARTE

1.1 Membrana de troca aniônica (AEM)

A definição do ponto de vista químico para uma AEM corresponde a uma matriz polimérica, em que uma porção catiônica é incorporada covalentemente ao polímero [31]. Em AEMs, a matriz do polímero é responsável pelas propriedades mecânicas e térmicas, enquanto que a porção catiônica é a estrutura responsável pela condução no domínio iônico da AEM [32]. Os grupos catiônicos podem ser baseados em átomos de fósforo, enxofre, cátion organometálico e grupos orgânicos baseados em nitrogênio, que são preferencialmente utilizados em AEMFCs. Na Figura 1 é mostrada um exemplo de estrutura química para uma AEM baseada em poli(2,6-dimetil-1,4-fenileno óxido) com grupos catiônico de bis-imidazólio.

Figura 1. Estrutura molecular de uma membrana de troca aniônica (AEM): matriz polimérica (em preto), grupo funcional catiônico (em azul e vermelho).



Fonte: autor da tese

A AEM é um eletrólito sólido polimérico utilizado em dispositivos eletroquímicos, sua função é conduzir ânions, não exibir condução eletrônica, e garantir o cruzamento mínimo entre os reagentes no dispositivo [33]. Além disso, uma vantagem em usar um eletrólito sólido é a não precipitação dos íons carbonato, gerados pelo ambiente alcalino e presença de CO₂, devido a ausência de cátions livres. Atualmente, o avanço da tecnologia AEMFC para aplicação comercial, passa pelo desenvolvimento de AEMs com

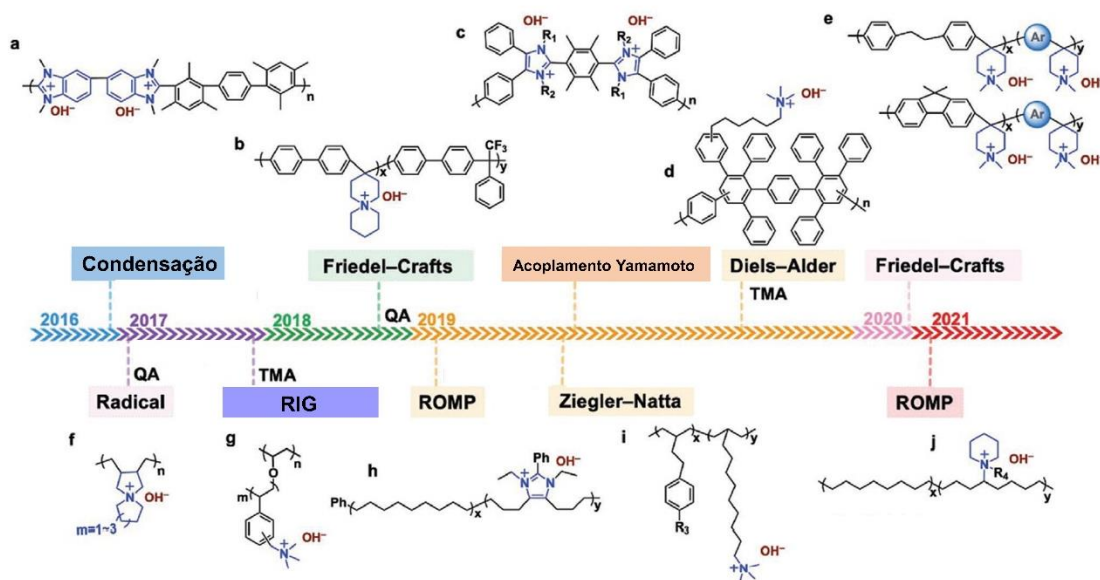
condutividade alta e bom desempenho. Entretanto, dispositivos AEMFC experimentam desafios relacionados a severa alcalinidade do meio (pH alto), um problema especialmente grave para as AEMs que sofre degradação química inerente. Assim, o principal objetivo é obter membranas com excelente estabilidade química em dispositivos que operam por longas horas. Por ser o gargalo da tecnologia, o avanço no desenvolvimento tecnológico de AEMs é considerado de maior prioridade. Apesar dos desafios, esforços foram realizados nas últimas décadas na síntese de AEMs que impulsionaram o desempenho em AEMFC (H₂/O₂) de 200 mW cm⁻² [33] para 3500 mW cm⁻² [34], representando um avanço de significativa importância.

Em um aspecto geral, as AEMs podem ser classificadas de acordo com sua estrutura ou procedimento de preparação. Três categorias principais descrevem as AEMs de acordo com sua estrutura [2], são elas: as membranas heterogêneas, que são estruturas poliméricas associadas a um componente orgânico ou inorgânico de natureza química diferente, como as membranas compósitos e híbridas; redes de polímeros interpenetrantes, que são combinações de dois polímeros, dos quais pelo menos um é sintetizado e/ou reticulado na presença do outro sem quaisquer ligações covalentes entre eles; e membranas homogêneas, que consistem em sistemas monofásicos compostos por materiais exclusivamente trocadores de ânions em uma matriz polimérica ligada covalentemente a grupos catiônicos [2]. Sem dúvidas, as membranas homogêneas representam a maior parte das AEMs descritas na literatura. Assim, por fazer parte do objeto de estudo dessa tese, esta seção será focada em membranas homogêneas classificadas em termos do seu processo de preparo.

1.1.1 Síntese de AEMs

A síntese de um material que apresente todas as características necessárias para obter uma AEM com estabilidade química, mecânica, térmica, e desempenho eletroquímico adequados não é uma tarefa simples. O método de síntese precisa ser capaz de produzir membranas com propriedades mecânica e térmica boas, alto peso molecular, resistência alcalina, alta condutividade, e estabilidade dimensional, sem comprometer a flexibilidade da estrutura, além de fácil processabilidade, e claro, de custo baixo [31]. Na Figura 2 são mostradas diversas metodologias que foram utilizadas na preparação de AEMs ao longo dos anos. Entre as mais relevantes, a síntese pela polimerização de Friedel-Crafts, Diels-Alder e enxerto induzido por radiação (RIG, do inglês, *Radiation induced grafting*) ionizante são abordadas a seguir.

Figura 2. Cronologia do desenvolvimento de AEMs através dos métodos de síntese via polimerização tipo condensação (a), Friedel-Crafts (b), acoplamento Yamamoto (c), Diels-Alder (d), Friedel-Crafts para grupos piperidina (e), radicalar (f), RIG (g), metátese por abertura de anel (ROMP, do inglês, Ring-opening metathesis polymerization) (h), Ziegler-Natta (i), ROMP para grupos piperidina (j).



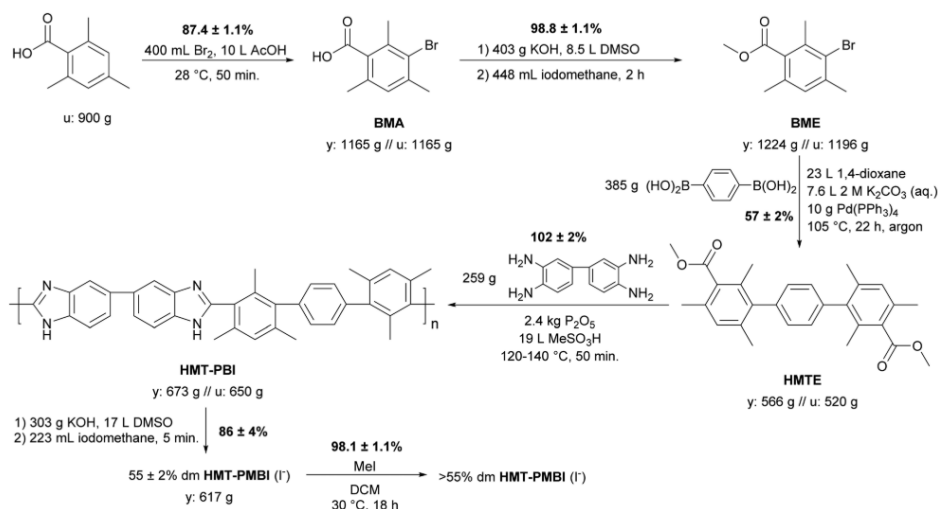
Fonte: adaptado de [31]

A policondensação de Friedel-Crafts é uma abordagem de polimerização direta, que permite acoplamento de anéis aromáticos substituídos em polímeros catiônicos mediado por catalisadores metálicos. Um dos relatos pioneiros para AEMs sintetizadas via policondensação de Friedel-Crafts foi descrito pelo grupo do Prof. Holdcroft em 2016 [35], o qual preparou em larga escala uma AEM baseada em hexametil-*p*-terfenil-polibenzimidazol por reação de condensação de aminoácidos aromáticos com rendimento total de 55% (síntese total de 0,5 kg). A membrana operou com pico máximo de densidade de potência de 360 mW cm^{-2} em um AEMFC alimentada com H_2/O_2 em $60 \text{ }^\circ\text{C}$ e apresentou perda de estabilidade de 6% em $\text{NaOH } 2 \text{ M}$ em $80 \text{ }^\circ\text{C}$. Na Figura 3 é mostrado o processo de preparação utilizado pelo grupo do Prof. Holdcroft.

Apesar de haver AEMFCs que operavam com desempenho maior para aquele ano, o estudo do grupo do Prof. Holdcroft abriu um relevante caminho para a preparação de polieletrólitos pela reação de Friedel-Crafts. O campo de síntese avançou na preparação de AEMs e estudos como o apresentado por Wang et al. [36], que relata a preparação de AEM de poli(aril piperidínio) com desempenho notavelmente alto, 920 mW cm^{-2} superior, utilizando uma baixa concentração de platina no ânodo ($15 \text{ } \mu\text{g cm}^{-2}$) e cátodo não PGM. Além disso, a AEM apresentada por Wang et al. [36] foi capaz de manter a

condutividade em 75 mS cm^{-1} durante 2000 h em NaOH 1 M a $100 \text{ }^\circ\text{C}$. Essa subclasse de AEMs baseadas em poli(aril piperidínio) foi otimizada posteriormente por Chen et al. [37], que ao substituir o grupo *p*-terfenil por fluoreno para formar uma AEM de poli(fluorenil aril piperidínio). A AEM apresentou estabilidade dimensional melhor e segregação de fase hidrofílica/hidrofóbica aprimorada para aumentar a condutividade. É importante mencionar que AEMs com pequena segregação de fase apresentam baixa condutividade, entretanto, essa propriedade pode ser melhorada pela anexação de mais grupos catiônicos [38,39]. A membrana que foi proposta por Chen et al. [37] apresentou condutividade OH^- de 208 mS cm^{-1} em $80 \text{ }^\circ\text{C}$, pico máximo de densidade de potência de 2340 mW cm^{-2} em H_2/O_2 e 1250 mW cm^{-2} em H_2/ar a $80 \text{ }^\circ\text{C}$.

Figura 3. Esquema reacional para a síntese total da AEM baseada em hexametil-*p*-terfenil-polibenzimidazol preparada via reação de polimerização de Friedel-Crafts.

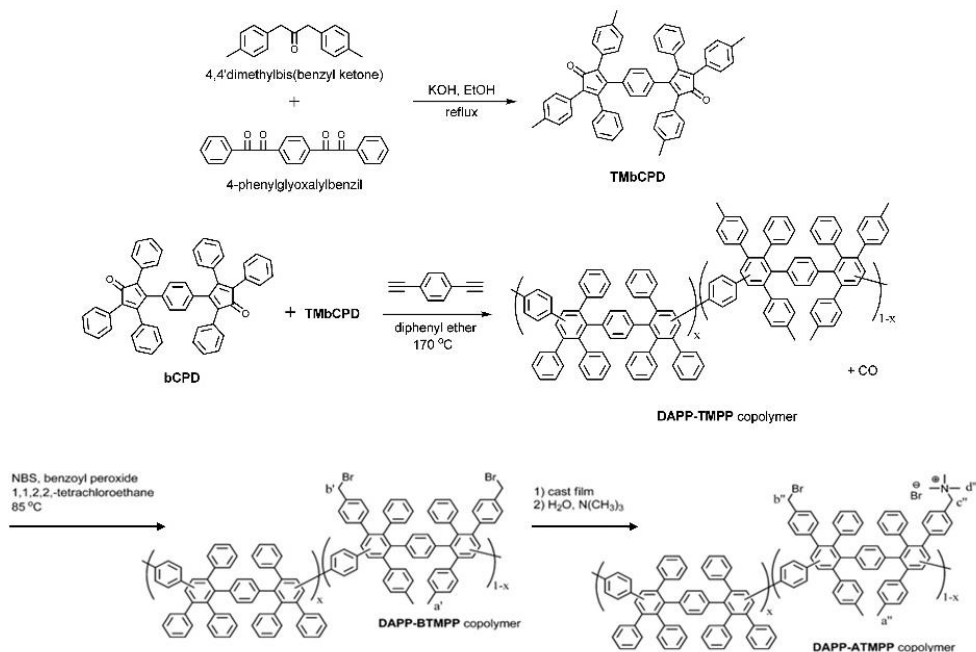


Fonte: adaptado de [35]

A reação de Diels-Alder é uma cicloadição combinada entre sistemas π do tipo 4+2, que leva a anéis de seis membros com estereoquímica controlada para o produto [40]. Essa abordagem tem cinética rápida, versatilidade para solventes, tolerância ampla de grupos funcionais e ao contrário da reação de Friedel-Crafts, não usa catalisadores. Essa metodologia tem sido utilizada na fabricação de AEMs, como apresentado pelo grupo do Prof. Kim [41], em que membranas baseadas em poli(fenileno) foram preparadas pela reação entre grupos fenil e 1,4-bis(etinil)benzeno, seguido de redução de grupos cetonas e posterior funcionalização com grupo quaternário para obter uma AEM de peso molecular de 50 k mol g^{-1} . A AEM proposta foi relativamente estável com condutividade inicial de 120 mS cm^{-1} , sendo que mais de 75% da condutividade inicial permaneceu após 1000 h em NaOH 4M a $80 \text{ }^\circ\text{C}$. Em um estudo relatado por Hibbs et al. [42], copolímeros de tetrametilpoli(fenileno) foram sintetizados via condensação de Diels-Alder e

convertidos a polímeros catiônicos para formar AEMs flexíveis e robustas, que apresentaram absorções de água que variam de 23 a 122%, condutividade OH⁻ de 50 mS cm⁻¹, e pequena perda de estabilidade em solução de NaOH 1M a 60 °C. Na Figura 4 é mostrado o procedimento de preparação de uma AEM via Diels-Alder.

Figura 4. Esquema reacional para obtenção de uma AEM via reação de polimerização por Diels-Alder.



Fonte: adaptado de [42]

1.1.2 Síntese de AEMs via enxerto induzido por radiação

O surgimento de membranas de troca aniônica é representado por um histórico avanço impulsionado inicialmente pela rota de síntese conhecida como polimerização via RIG, que possibilitou a síntese de AEMs com capacidade de troca iônica (IEC, do inglês, *ion exchange capacity*) alta de forma simples e reproduzível. Nesta técnica de polimerização, radicais livres são gerados em uma matriz polimérica pela exposição à radiação ionizante [11,20,43,44]. O contato de um monômero funcional com os radicais livres da matriz polimérica irradiada, inicia o crescimento de cadeias poliméricas laterais (enxertos) na matriz. A formação da AEM ocorre pela funcionalização dos enxertos presente na matriz via reação de Menshutkin. A reação é uma substituição de grupos halogenados por grupos nitrogenados que é utilizada para criar grupos catiônicos de amônio quaternário.

O primeiro estudo relevante para o campo de pesquisa das AEMs foi publicado em 2002 por Danks et al. [45], que prepararam AEMs a partir de filmes poliméricos de fluoreto de polivinilideno (PVDF) e poli(tetrafluoroeteno-hexafluoropropileno) (FEP)

enxertados com cloreto de vinilbenzil, e posterior processo de funcionalização com grupo amônio quaternário. Os trabalhos subsequentes de Li e Wang [46], e Varcoe e Slade [47] consolidaram definitivamente a técnica RIG para a síntese de AEMs de modo extremamente promissor, que têm sido amplamente utilizadas em diversos dispositivos eletroquímicos até hoje [4-6]. Essa metodologia é considerada de fácil processamento, devido a possibilidade de copolimerizar filmes poliméricos pré-fabricados e posterior anexação de cátions para formar AEMs em larga escala, poucas etapas, e sem necessidade de catalisadores para iniciar o processo de polimerização.

A técnica é versátil porque os parâmetros do processo podem ser adaptados, como a seleção da fonte de radiação ionizante, dose absorvida, taxa de dose absorvida, temperatura, atmosfera, polímeros, concentração e tipo de monômeros, solventes e aditivos que possam influenciar as propriedades do produto final. Uma propriedade frequentemente determinada em membranas preparada via RIG é o grau de enxertia (DoG, do inglês, *Degree of Grafting*) [48,49], que corresponda à quantidade de enxertos que foram efetivamente adicionados a matriz do polímero. O mecanismo pelo qual os monômeros são adicionados à estrutura do polímero foi postulado por Chapiro [50], é conhecido como *grafting front mechanism* e descreve que os primeiros enxertos são adicionados na superfície do filme polimérico. De uma maneira geral, a região incha abrindo caminho para a difusão de outros monômeros, que são enxertados e continuam a reação de forma progressiva. O DoG é estimado a partir da Equação 1, onde m_i é a massa inicial do polímero e m_f é a massa do polímero após a reação de enxertia.

$$DoG (\%) = \frac{m_f - m_i}{m_i} \times 100 \quad (1)$$

A relação entre DoG e dose de radiação é proporcional [49], entretanto, doses de radiação altas podem ser responsáveis por restringir a difusão do monômero devido ao aumento da viscosidade na reação de enxertia causada pela concentração alta de homopolímero gerado [20]. Assim, pode ser observado um crescimento não-linear, além da possibilidade de degradação e recombinação total dos radicais livres para formação de reticulações. A estrutura de reticulação pode atuar como bloqueador e limitar o progresso da reação de enxertia [51]. Se o DoG é alto, significa que mais locais estão disponíveis para os grupos catiônicos que possam ser adicionados. Na etapa seguinte após enxertia, a adição dos grupos catiônicos é verificada pelo IEC da AEM. A adição de grupos catiônico é responsável por criar domínios iônicos na estrutura da AEM, que causa uma absorção de água natural pela AEM. O IEC é o principal parâmetro responsável pela absorção de água (WU, do inglês, *Water Uptake*) da membrana, conseqüentemente, com um IEC alto

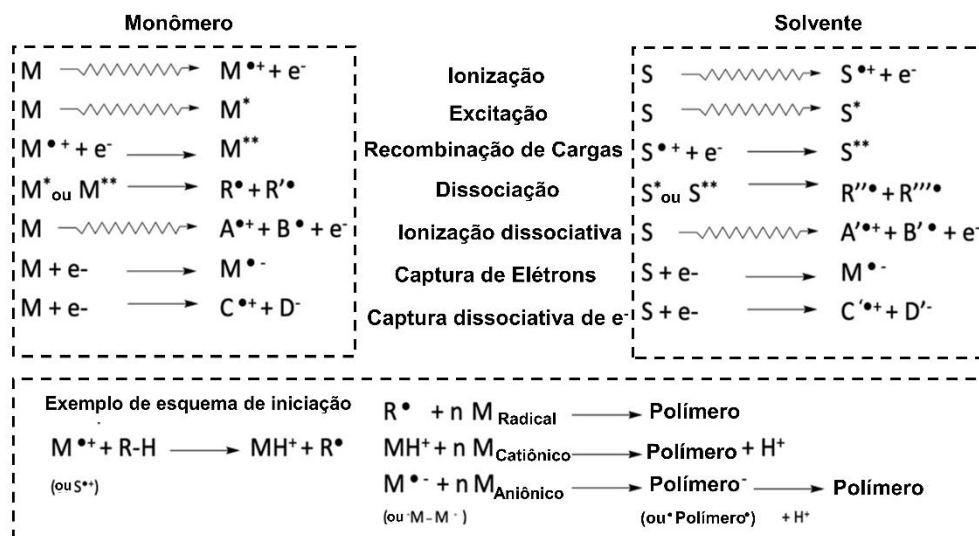
a condutividade iônica da AEM é melhorada. Por outro lado, este aumento afeta a estabilidade dimensional comprometendo a integridade física da membrana [52], sendo necessário um equilíbrio entre essas propriedades fundamentais para obter uma AEM de qualidade adequada para AEMFC com bom desempenho.

1.1.3 Fonte de radiação, método de irradiação e fatores que afetam a geração de radicais livres

No método RIG, os radicais ativos podem ser gerados a partir de diversos tipos de fontes de radiação ionizante, como raios gama (γ), raios X, ultravioleta (UV), plasma ou feixe de partículas de elétrons ou beta [48]. No geral, a radiação de alta energia (> 100 keV) e alta capacidade de penetração geram um número significativo de clivagens nas ligações químicas do polímero para a formação de radicais livres, sendo preferidas devido sua capacidade de formação de sítios ativos mais uniformes e controláveis [22]. Entretanto, RIG pode ser realizado por diferentes abordagens, cada qual com necessidades específicas que podem ser adequadas ao processo de enxertia. Existem duas principais rotas de obtenção de AEMs via RIG, que são descritas como método simultâneo (mútuo ou direto) e método de pré-irradiação (indireto) [19,21]. Ambas as abordagens estão sujeitas a fatores como o tipo de fonte de radiação, reatividade do monômero e matriz do polímero, entre outros.

No método simultâneo (SM), o polímero, monômero e solvente são expostos à radiação ionizante, para gerar radicais livres em todos os reagentes e iniciar a copolimerização do monômero na matriz polimérica [20,48]. Fontes de raios gama do tipo ^{60}Co são usadas frequentemente nessa abordagem e apresentam capacidade alta de penetração devido sua energia média de 1,25 MeV. Esse tipo de radiação não possui carga (radiação eletromagnética), gera grandes quantidades de radicais no polímero e monômero, que leva a um processo de distribuição de enxertos bastante eficiente [1] [53]. Além disso, o método usa doses de radiação absorvidas relativamente baixas, evitando efeitos indesejáveis de degradação da matriz polimérica, que são minimizados pelo efeito protetor do monômeros [53]. Apesar do método ser eficiente para a síntese de AEMs, a geração simultânea de sítios ativos em todos os componentes da reação causa reações secundárias indesejadas, que podem produzir homopolímero em excesso, limitando DoG, além de reações de desativação de radicais devido à recombinação entre as espécies radiolíticas. Na Figura 5 é apresentado o princípio básico do método SM. Dependendo da natureza química do monômero, da pureza do meio e das condições da reação, a propagação da cadeia é iniciada pelo radical livre gerado.

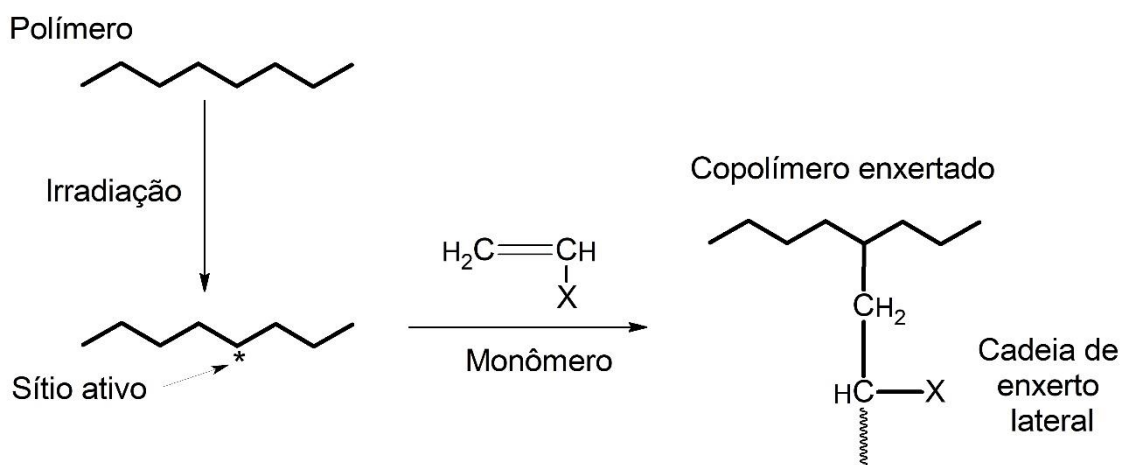
Figura 5. Descrição das reações radioquímicas que ocorrem no RIG para o método simultâneo.



Fonte: Adaptado de [20]

No método de pré-irradiação (PIM), apenas o polímero é exposto à radiação ionizante. Neste caso, a etapa de enxertia ocorre quando o polímero pré-irradiado é colocado em contato com o monômero não irradiado como é mostrado na Figura 6. Neste método, quando a irradiação é realizada em atmosfera inerte, os radicais livres são formados e permanecem disponíveis para as reações de recombinação. Entretanto, se a irradiação for realizada no ar, os radicais livres reagem com o oxigênio para formar espécies de peróxidos e hidroperóxidos [21] que são decompostos termicamente para iniciar a polimerização dos enxertos de monômero na reação em cadeia [22,54]. A quantidade, estabilidade e durabilidade desses radicais dependem de parâmetros como o tipo de polímero, bem como das condições de irradiação e armazenamento do polímero irradiado. Isso permite que o processo de enxertia seja realizado em uma etapa posterior e fora do local da fonte de radiação [55]. O método PIM é conhecido pela baixa formação de homopolímero (indesejável, por concorrer com a reação de enxertia) no processo de enxertia, já que o monômero não é irradiado [55]. Entretanto, doses absorvidas de radiação mais altas são utilizadas frequentemente, que podem causar degradação do polímero. Por outro lado, a formação de reticulações entre as cadeias do polímero pode ser um ponto positivo por melhorar a resistência mecânica do polímero. Feixes de partículas de elétrons (*e-beam*) ou β acelerados são geralmente empregados para irradiar polímeros [56].

Figura 6. Processo de ativação radicalar e copolimerização que ocorrem em RIG para o método de pré-irradiação.



Fonte: autor da tese

As reações que geram radicais são altamente influenciadas por fatores como dose absorvida, taxa de dose, condições de processamento (antes, durante e após a irradiação), presença de aditivos, atmosfera de irradiação (ar, inerte, vácuo) e temperatura de irradiação [57-60]. Os radicais livres mais importantes gerados pela irradiação de polímero do tipo olefinas são os radicais alquila ($-\text{CH}_2-\text{CH}^*-\text{CH}_2-$), formados pela abstração de átomos de hidrogênio da matriz do polímero; os radicais alila ($-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}^*-$); e os radicais polienil ($-(\text{CH}=\text{CH})_n-\text{CH}^*-$), ambos formados por migração de radical por ligação dupla [61-64]. Por exemplo, se a irradiação é feita em atmosfera oxidante, o oxigênio da atmosfera reage com os radicais livres na matriz do polímero e espécies radiolíticas peróxidos e hidroperóxidos são formadas [65-69]. A decomposição de espécies de peróxidos e hidroperóxidos leva à formação de compostos oxigenados como cetonas, ácidos carboxílicos, álcoois e ésteres que não estão disponíveis para a reação de enxertia e podem causar degradação oxidativa no polímero [66,68-70]. A degradação oxidativa tem sido relatada como um problema que resulta na perda de propriedades mecânicas e alterações nas características físico-químicas de polímeros [69,71]. Por outro lado, a irradiação pode ser realizada em atmosferas inertes, como nitrogênio, argônio ou hélio, neste caso, os radicais livres não reagem com o oxigênio e ficam disponíveis para reagir entre si e formar reticulações, que na proporção adequada promove melhoria nas propriedades mecânicas e físico-químicas do polímero [66,67,72]. O efeito da temperatura está relacionado com a quantidade de radicais livres formados, bem como seu decaimento e tempo de meia-vida [61,71,73]. Assim, controlar os

parâmetros de pré-irradiação pode melhorar características do polímero irradiado, além de evitar o dano causado pela radiação.

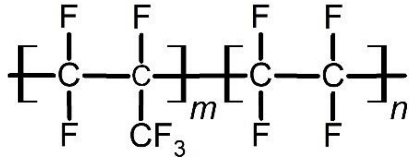
1.1.4 Escolha da matriz polimérica, monômero e grupo catiônico para AEMs

A matriz polimérica é responsável pelas características térmicas e mecânicas da AEM. Por representar um aspecto muito importante da AEM, a escolha da natureza do polímero base para compor a membrana é complexa e deve ser criteriosa. Fatores como espessura, ramificações, orientação das cadeias, tipo de processamento do polímero, massa molar, cristalinidade, solubilidade, densidade, entre outros, têm efeito significativo no grau de enxertia e propriedade da AEM [74,75]. Essas características afetam a quantidade de radicais que são gerados pela irradiação, sendo o motivo pelo qual o DoG é afetado. Por exemplo, a penetração de enxertos nas zonas cristalinas do polímero base é essencialmente proibida devido ao tamanho pequeno dos cristalitos em polímeros. Como resultado, os enxertos são adicionados nas zonas amorfas do polímero. Assim, se o grau de cristalinidade do polímero é alto, a zona amorfa é menor, e isso pode significar uma quantidade menor de radicais disponíveis para enxertia. Se o polímero base escolhido tem alta quantidade de ramificações e/ou temperatura de transição vítrea (T_g) baixa, isso pode significar maior mobilidade das cadeias poliméricas na zona amorfa, que resulta em maior decaimento dos radicais por recombinação entre cadeias, o que pode diminuir o DoG [74].

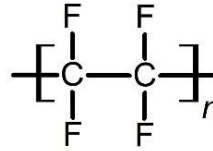
Os polímeros de natureza fluorada, parcialmente fluorada e não fluoradas, são as categorias de polímeros base mais frequentemente usadas na preparação de AEMs via RIG [76-80]. Apesar de as AEMs fluoradas terem sido amplamente utilizadas devido à tendência de criar estruturas semelhantes ao Nafion®, atualmente, há um interesse crescente em polímeros de hidrocarbonetos totalmente não fluorados para compor AEMs-RIG. Isso se deve às vantagens que oferecem, como custo mais baixo, maior disponibilidade comercial de precursores, maior possibilidade de reciclagem dos produtos finais, maior resistência à radiação e melhor resistência mecânica e química [13]. Na Figura 7 é apresentada a estrutura química de alguns polímeros fluorados e não fluorados utilizados na síntese de AEM-RIG.

Figura 7. Filmes poliméricos comumente usados como matriz polimérica na fabricação de AEMs via RIG.

Totalmente Fluorado

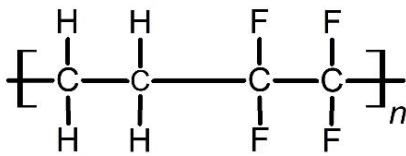


Propileno Etileno Fluorado (FEP)

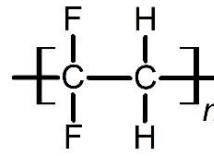


Politetrafluoroetileno (PTFE)

Parcialmente Fluorado

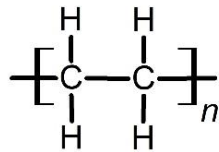


Poli(tetrafluoroetileno-co-etileno) (ETFE)



Fluoreto de Polivilidileno (PVDF)

Não Fluorado



Polietileno (PE)

Fonte: autor da tese

Usando o método PIM, Danks et al. [45] foram capazes de copolimerizar filmes de PVDF e FEP com cloreto de vinilbenzil (VBC, do inglês, *Vinylbenzyl chloride*) para formar AEMs funcionalizadas com trimetilamina (TMA, do inglês, *Trimethylamine*). Em RIG, o monômero precisa ser capaz de gerar radicais para a copolimerização entre o monômero e a matriz polimérica [81]. Monômeros que possuem grupo vinílicos, como estireno e derivados, são frequentemente preferidos. Entretanto, monômeros derivados de vinil piridina, vinil pirrolidona e vinil imidazólio são também utilizados [23,81-83]. Os monômeros são funcionalizados para formar grupos catiônicos por reações de substituição e posterior quaternização, mas se o próprio monômero apresenta heteroátomo funcional, apenas a reação de quaternização é necessária. Em seu trabalho, Danks et al. [45] mostraram que FEP-g-AEM era termicamente estável entre 60 a 100 °C, apresentava condutividade entre 10-20 mS cm⁻¹ a 25 °C, além de perda de IEC de apenas 18% em solução alcalina a 100 °C. Por outro lado, a AEM baseada em PVDF era instável e sofreu forte degradação no teste alcalino.

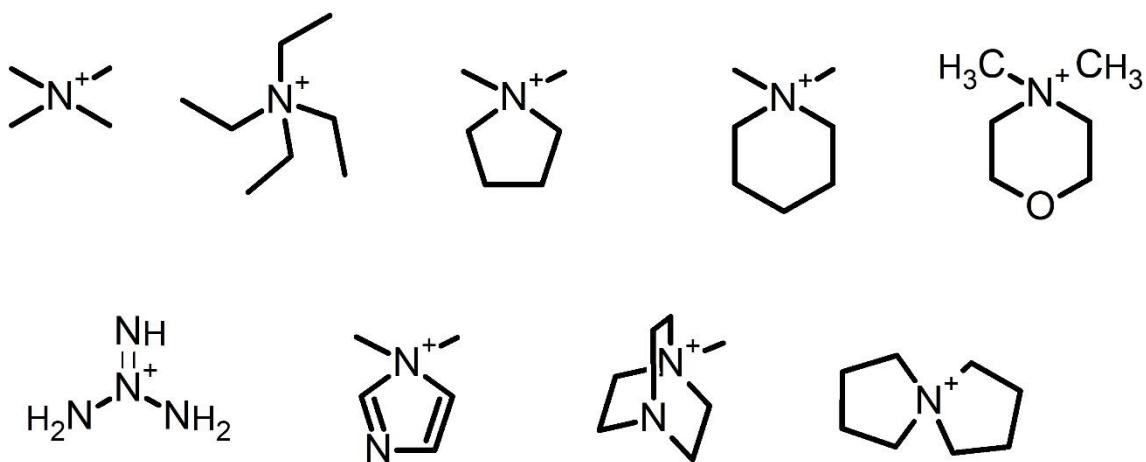
Fang et al. [84] prepararam uma AEM baseada em ETFE enxertada com VBC que foi irradiada com 90 kGy por raios γ em atmosfera inerte. A membrana foi reticulada com 1,4-diazabicyclo [2,2,2] octano (DABCO), alquilada com *p*-xililenedicloreto e funcionalizada com TMA. Essa membrana mostrou condutividade iônica de 39 mS cm⁻¹ a 30 °C gerando um pico de densidade de potência de 48 mW cm⁻² em teste AEMFC de H₂/O₂. Posteriormente, um resultado de teste AEMFC de H₂/O₂ promissor foi apresentado por Poynton et al. [85] para uma AEM baseada em ETFE-g-VBC. A AEM apresentou IEC de 1,24 mmol g⁻¹, absorção de água de 155 % e pico de densidade de potência de 240 mW cm⁻². Zhao et al. [82] prepararam uma AEM com enxertos de imidazólio e estireno orientados perpendicularmente às cadeias poliméricas de filmes de ETFE com dose absorvida de radiação de 50 kGy. A AEM produzida pelos autores foi capaz de manter sua condutividade em 50-60 mS cm⁻¹, mesmo após 600 h em solução alcalina de KOH 1M a 80 °C. AEMs de alto desempenho AEMFC de H₂/O₂ (1160 mW cm⁻² a 60 °C) baseadas em ETFE-VBC foram preparadas por Wang et al. [80]. Os autores otimizaram a síntese das membranas diminuindo a dose de radiação de 70 para 30 kGy, diminuindo a concentração de VBC de 20% para 5 vol%, além de trocar o solvente da reação de propan-2-ol por água. Os custos da síntese foram diminuídos, e mesmo com as alterações feitas pelos autores, a AEM apresentou resultados benéficos, como IEC de 2,01 mmol g⁻¹, melhores propriedades mecânicas com módulo de Young de 415 MPa, tensão de ruptura de 30% e alongamento na ruptura de 189%, sendo estes resultados superiores quando comparados à AEM irradiada a 70 kGy.

O uso de polímeros não fluorados, como PEs para a síntese de AEMs é uma boa escolha para diminuir os custos de produção. Os PEs estão facilmente disponíveis para comercialização, além disso, fatores como estabilidade termomecânica e química são requisitos relevantes para a síntese de AEMs promissoras e com alta durabilidade. Como exemplo, Sherazi et al. [55] prepararam AEMs com polietileno de ultra massa molar (UHMWPE, do inglês, *ultra high molecular weight polyethylene*) em pó, o qual foi enxertado com VBC em solução de metanol a 60 °C por 8h. A relação entre o DoG e concentração de VBC em diferentes doses de pré-irradiação (3-25 kGy) foi estudada. O pó de polímero enxertado foi prensado para formar uma membrana que seguiu para funcionalização com TMA. A membrana proposta pelos autores manteve o IEC de 0,58 mmol g⁻¹ estável, mesmo após 120 h em solução de NaOH 10 M a 60 °C. Em outro estudo, Sherazi et al. [86] avaliaram o efeito da troca do grupo catiônico TMA por 1,1,3,3-tetrametil-2-n-butilguanidina que apresentou IEC de 0,56 mmol g⁻¹ semelhante a AEM-UHMWPE-TMA descrita em seu trabalho anterior [55]. A condutividade iônica de 27,7

mS cm^{-1} foi determinada em $90\text{ }^{\circ}\text{C}$, que foi atribuída à excessiva separação de fases que possivelmente inviabiliza a conectividade dos canais de condução iônica (percolação), que resultou em uma resistividade mais alta.

A escolha do grupo catiônico para compor a estrutura molecular da membrana deve ser criteriosa, pois confere as propriedades de absorção de água bem como a condutividade da AEM, além da permeseletividade de espécies iônicas devido à tendência dos grupos catiônicos de excluir co-íons por repulsão eletrostática [19]. Na Figura 8 são apresentadas algumas estruturas químicas de grupos funcionais catiônicos em AEMs. Estudos para avaliar as características da natureza de diferentes grupos catiônicos, como trimetilamina (TMA), trietilamina (TEA), *N*-metilpiperidina (MPRD), *N*-metilpirrolidina (MPY), guanidina, *N*-metilmorfolina, imidazólio e outros, são frequentes [82,87-91].

Figura 8. Estrutura química de grupos funcionais catiônicos frequentemente utilizados na fabricação de AEMs.



Fonte: autor da tese

Espiritu et al. [14] prepararam diferentes AEMs baseadas em LDPE e polietileno linear de baixa densidade (LLDPE, do inglês, *linear low density polyethylene*) por meio da fusão dos polímeros em forma de pó. A membrana apresentava enxertos de VBC-TMA como grupo de troca catiônica. Os autores mostraram que a relação entre a dose absorvida ($10\text{-}20\text{ kGy}$) e DoG é proporcional devido ao aumento de sítios ativos gerados pelo aumento da dose de radiação, que posteriormente foram enxertados com VBC. A melhor AEM apresentou IEC de $3,2\text{ mmol g}^{-1}$ para um DoG de $74,6\%$, e o teste AEMFC de H_2/O_2 em $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerou um pico de densidade de potência de 608 mW cm^{-2} . Além disso, a AEM foi capaz de manter sua condutividade iônica estável em 110 mS cm^{-1} em solução de alcalina durante 7 meses sob nitrogênio a $80\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Wang et al. [13] pré-irradiaram filmes de LDPE com dose absorvida de radiação de 50 e 100 kGy com *e-beam* para formar AEMs enxertadas com VBC, e posterior adição

de grupos TMA. A membrana apresentada pelos autores não mostrou falha mecânica mesmo com dose alta de radiação, a condutividade OH^- foi estimada em 145 mS cm^{-1} a $80 \text{ }^\circ\text{C}$, e pico de densidade de potência de 900 mW cm^{-2} em um teste AEMFC de H_2/O_2 a $60 \text{ }^\circ\text{C}$, e 1450 mW cm^{-2} a $80 \text{ }^\circ\text{C}$. Os autores compararam a AEM-LDPE com uma membrana de referência baseada em ETFE, mostrando a superioridade das propriedades de AEMs baseadas em polímeros não fluorado devido à resistência mecânica de AEM-LDPE, que foi comparada com AEM-ETFE após testes de degradação química por 7 dias em solução NaOH a $60 \text{ }^\circ\text{C}$. AEM-LDPE apresentou melhora significativa no alongamento na ruptura, enquanto AEM-ETFE teve perdas de $> 20 \%$ do valor original. Além disso, após 28 dias a AEM-ETFE estava completamente quebradiça e inviável para testes mecânicos.

Um estudo apresentado por Meek et al. [91] avaliou a estabilidade de diferentes grupos catiônicos (TMA, MPY e MPRD) para uma AEM baseada em LDPE que foi sintetizada por pré-irradiação com 100 kGy e enxertada com VBC a $55 \text{ }^\circ\text{C}$ por 16h. As AEMs apresentaram valores de IEC de 2,68; 2,40 e 2,35 mmol g^{-1} , respectivamente, para AEM-LDPE-TMA, AEM-LDPE-MPY e AEM-LDPE-MPRD que apresentam mesmo valor de DoG. Esse observado mostrou que o parâmetro IEC não segue necessariamente a quantidade de enxertos adicionados à estrutura da matriz do polímero, mas que depende da natureza química do grupo funcional catiônico a ser adicionado. A propriedade de absorção de água não seguiu o IEC, mostrando que cada tipo de grupo funcional catiônico apresenta necessidades de absorção de água diferente (108, 149 e 187% para TMA, MPY e MPRD respectivamente). Finalmente, o teste de estabilidade em KOH 1 M por 1000 h mostrou tendência de perda de estabilidade vinculado ao IEC de AEM-LDPE-MPRD (19%) $>$ AEM-LDPE-MPY (7%) $>$ AEM-LDPE-TMA (6%).

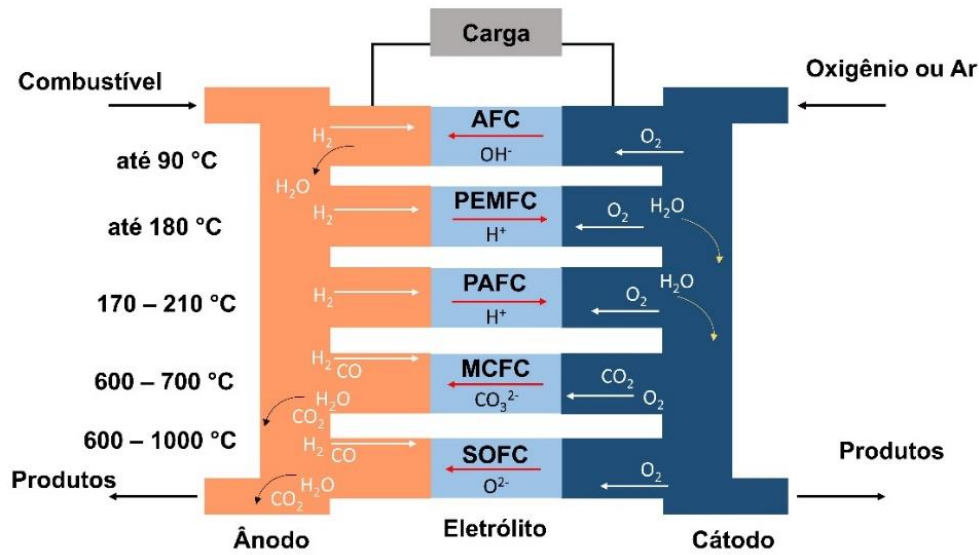
O uso de HDPE foi posposto por Wang et al. [15] como uma tentativa para substituir o LDPE e melhorar as propriedades mecânicas da AEM. Além de avaliar o comportamento da enxertia dos filmes e o efeito da espessura da membrana em testes de AEMFC de H_2/O_2 . Os autores prepararam AEMs com filmes de HDPE pré-irradiados com dose absorvida de 100 kGy , e posterior processo de enxertia com VBC por 4h a $50 \text{ }^\circ\text{C}$ e funcionalização com TMA. A resistência à tração da AEM-HDPE foi 52% superior a uma AEM-LDPE preparada sob condições semelhantes pelos autores. Além disso, a AEM-HDPE apresentou IEC de $2,44 \text{ mmol g}^{-1}$, condutividade OH^- de 214 mS cm^{-1} , absorção de água de 155%. O teste AEMFC em H_2/O_2 mostrou pico de densidade de potência de 2550 mW cm^{-2} para AEM-HDPE enquanto 2000 mW cm^{-2} para AEM-LDPE, sob as mesmas condições de operação, tais como temperatura ($80 \text{ }^\circ\text{C}$), umidade relativa

(92%), fluxo de gases ($1,0 \text{ L min}^{-1}$) e preparação de eletrodos (Pt $0,4 \text{ mg cm}^{-2}$ e 20 % de ionômero). Um teste durabilidade *in-situ* foi realizado pelos autores por 440 h a $70 \text{ }^\circ\text{C}$ em 600 mA cm^{-2} , mostrando que a AEM-HDPE é estável com perda de apenas 7 % de sua densidade de corrente inicial. Os autores atribuíram este comportamento às propriedades nanoestruturais da AEM-HDPE, apontando-as como responsáveis pela melhoria no transporte de água para justificar o melhor desempenho quando comparada à membrana de referência baseada em LDPE.

1.2 Células a combustível

Uma célula a combustível é um dispositivo eletroquímico conversor de energia química em energia elétrica através de reações eletroquímicas para produzir água e gerar energia de forma eficiente sem emissão de CO_2 [92]. A configuração básica do dispositivo consiste em eletrólito, cátodo, ânodo e componentes auxiliares como placa bipolar, espaçadores, placa coletora de corrente, entre outros. As células a combustível são classificadas pelo tipo de eletrólito (líquido, sólido ou polimérico) ou temperatura de operação como é mostrado na Figura 9. A reação geral para o dispositivo é a formação eletroquímica da água, entretanto, cada tipo de célula necessita de características específicas dos seus componentes para manter seu funcionamento adequado. São exemplos, a célula a combustível de eletrólito líquido alcalino (AFC, do inglês, *Alkaline Fuel Cell*), célula a combustível de membrana de troca protônica (PEMFC, do inglês, *Proton-Exchange Membrane Fuel Cell*), célula a combustível de troca aniônica (AEMFC, do inglês, *Anion-Exchange Membrane Fuel Cell*), célula a combustível de ácido fosfórico (PAFC, do inglês, *Phosphoric Acid Fuel Cell*), célula a combustível de carbonato fundido (MCFC, do inglês, *Molten Carbonate Fuel Cell*), célula a combustível de óxido sólido (SOFC, do inglês, *Solid Oxide Fuel Cell - SOFC*) [93]. A seguir, é introduzida as AEMFCs que compõe um dos dispositivos eletroquímicos que é objeto de estudo desta tese.

Figura 9. Sumarizado os principais tipos de célula a combustível classificados por temperatura de operação e eletrólito.

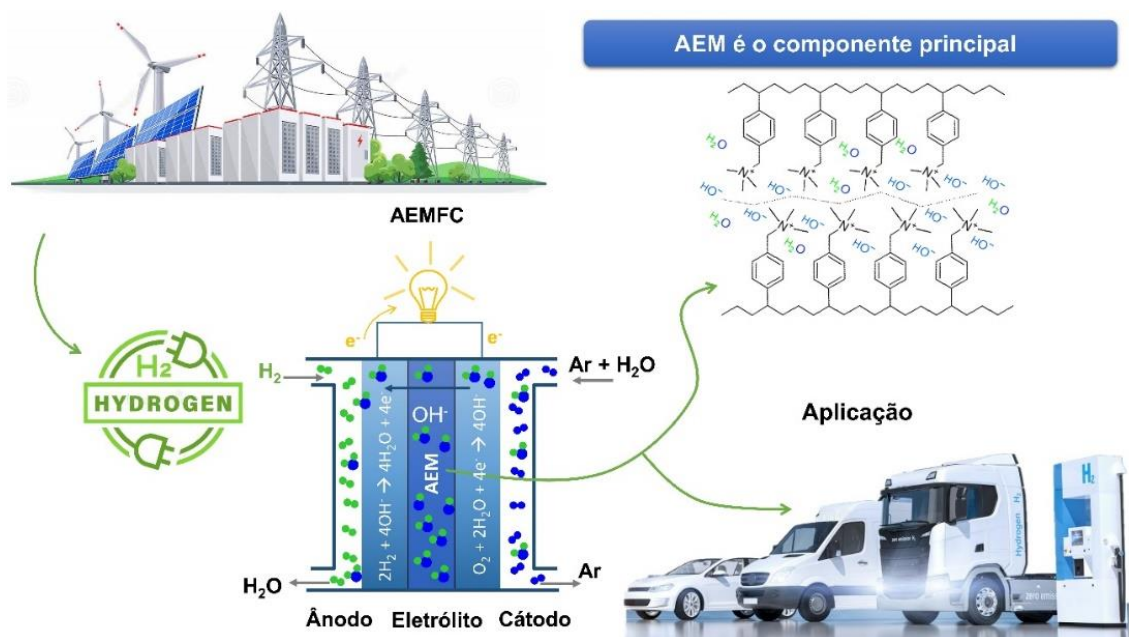


Fonte: autor da tese

1.3 Célula a combustível alcalina de membrana de troca aniônica - AEMFC

As AEMFCs vêm ganhando atenção como uma tecnologia revolucionária para a geração de energia limpa. Este dispositivo é considerado um substituto para a obsoleta AFC baseada em eletrólito líquido alcalino. A possibilidade de usar catalisadores à base de metais abundantes, a não precipitação de carbonato e um ambiente químico menos corrosivo reduzem o custo efetivo do dispositivo em comparação com sua principal concorrente, a bem estabelecida PEMFC [94,95]. Na Figura 10 é mostrado o funcionamento geral de um sistema composto por uma AEMFC, desde a geração de hidrogênio de forma sustentável que alimenta o dispositivo até uma possível aplicação final.

Figura 10. Conjunto AEMFC integrado a um sistema de geração de hidrogênio verde com destaque para o componente principal.



Fonte: autor da tese

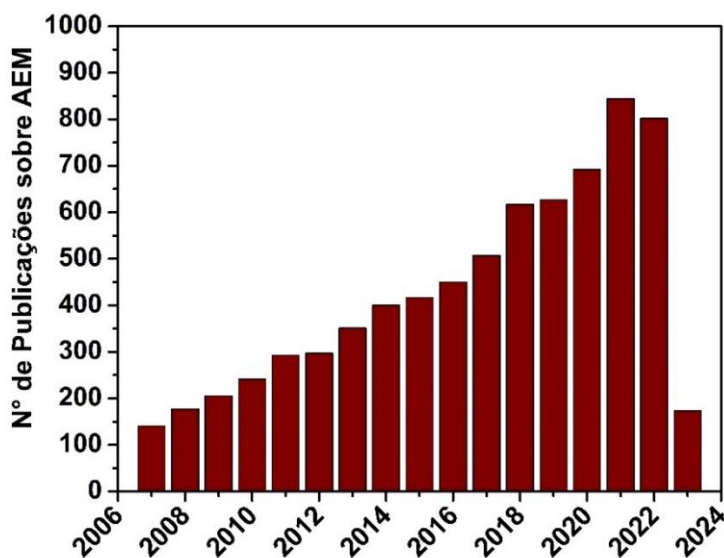
Ao longo dos últimos 20 anos, o avanço da tecnologia AEMFCs foi possível devido ao desenvolvimento de AEMs eficientes [13,15,47]. A membrana é responsável pela separação física entre os eletrodos, mas atua fundamentalmente na condução dos ânions OH^- gerados pelas reações eletroquímicas no dispositivo. Assim, uma condutividade alta é essencial para compensar possíveis perdas resistivas do dispositivo. No princípio geral de uma AEMFC, o cátodo é alimentado com ar ou oxigênio umidificado para formar íons OH^- via RRO. Os ânions difundem através da AEM por condução, até encontrar H^+ proveniente da ROH do hidrogênio umidificado fornecido ao ânodo do dispositivo. Atualmente, a temperatura operacional de uma AEMFC está no intervalo de 60-80 °C [31], minimizando assim os custos operacionais. Por outro lado, abordagens em temperaturas mais elevadas (>100 °C) têm sido relatadas [96,97] com o objetivo de minimizar a degradação da AEM causada pela água líquida. As reações eletroquímicas são descritas a seguir pelas Equações 2-4.



A primeira AEMFC de estado sólido foi descrita por J. R. Varcoe (University of Surrey) em 2006 e representou um verdadeiro marco para a literatura da área [98]. O autor apresentou um dispositivo alimentado com H_2/O_2 e desempenho de 55 mW cm^{-2} usando

4 mg cm⁻² de carga de platina a 50 °C [98]. O trabalho descrito por Varcoe viabilizou as AEMFCs. Além disso, avançou no desenvolvimento da tecnologia, servindo como prova de conceito para todo o campo de pesquisa, desde as próprias AEMFCs até a preparação de AEMs que são utilizados em outros tipos de dispositivos eletroquímicos como eletrolisadores, baterias e dessalinizadores [4-6]. Nesse sentido, uma pesquisa no site *Web of Science* mostra claramente o aumento de pesquisas relacionadas com o termo *anion exchange membrane* na última década, como é mostrado na Figura 11.

Figura 11. Progresso do número de publicações relacionadas ao termo *anion exchange membrane* extraído do site *Web of Science*.



Fonte: autor da tese

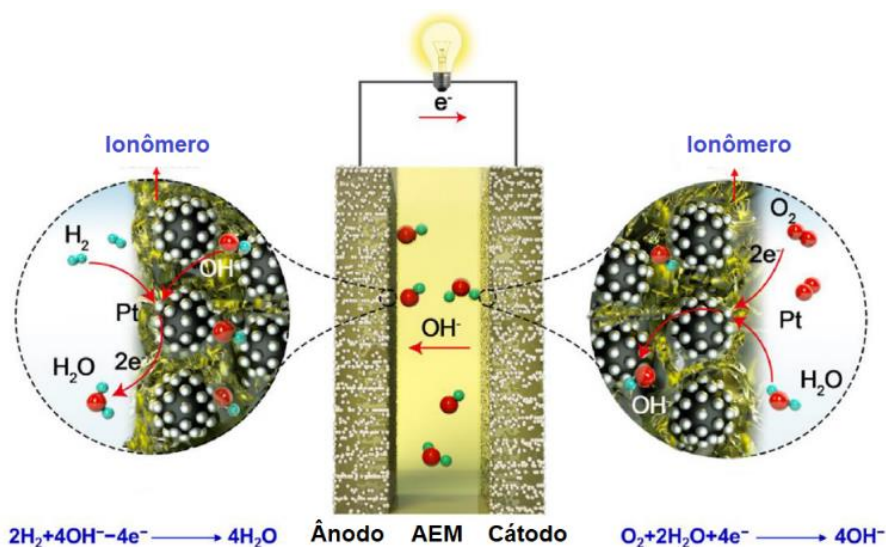
É evidente que a quantidade de artigos publicados e revisados por pares é crescente, e mostra que projetar novas AEMs para aplicações em AEMFC têm atraído a atenção. É claro que o crescimento passa principalmente pela síntese de novas AEMs, mas a introdução e desenvolvimento de novos materiais, tais como, ionômeros, catalisadores de origem nobre ou não, fabricação de placas bipolar, desenvolvimento de camada catalítica mais eficiente, bem como na otimização de parâmetros operacionais, como por exemplo, a gestão da água na AEMFC. Apesar de crescente, o número de cientistas que se dedicam ao campo de pesquisa ainda é relativamente baixo, tendo cada comunidade diferentes desafios tecnológicos e regionais. A seguir, é apresentado uma revisão sobre os principais componentes em uma AEMFC.

1.3.1 Ionômeros de troca aniônica para AEMFC

O ionômero de troca aniônica (AEI, do inglês, *anion-exchange ionomer*) é um dos materiais que compõem a camada catalítica do eletrodo de difusão de gás (GDE, do

inglês, *gas-diffusion electrode*) em uma AEMFC. Em termo químico, é um polímero ionomérico de estrutura química próxima ou semelhante a AEM. É utilizado em forma de pó ou dispersão quando adicionado a camada catalítica. Atua fundamentalmente criando canais de condução para íons OH^- no eletrodo, viabilizando o transporte iônico até o limite da tripla camada reacional para que ocorram as reações eletroquímicas eficientes. Os AEIs devem ser altamente condutivos, apresentando excelente permeabilidade a água, mínima interação química com os eletrocatalisadores e ter estabilidades térmica, e eletroxidativa [1]. Na Figura 12 é mostrada a configuração de um ionômero em uma célula a combustível.

Figura 12. Representação do limite reacional trifásico entre reagente, ionômero e catalisador no MEA.



Fonte: adaptado de [1]

A ausência de AEI no início do desenvolvimento das AEMFCs levou à utilização de ionômeros baseados em Nafion® na composição dos GDEs, que resultava em AEMFCs pouco eficientes [99-101]. O uso ficou limitado devido ao fato do Nafion® apresentar estrutura química ineficiente para condução de íons OH^- , e um AEI deve ser essencialmente um condutor de ânions. Posteriormente, esforços foram concentrados no desenvolvimento de estruturas que apresentassem requisitos adequados para AEI, que até então, era frequentemente incorporado à GDEs dissolvidos ou dispersos em solventes [85]. Um dos primeiros relatos sobre AEI em AEMFC com alto desempenho, foi descrito por Poynton et al. [85] que sintetizaram um AEI em forma de pó pelo método RIG baseado em poli(etileno-*co*-tetrafluoretileno, ETFE)-*g*-poli(cloreto de vinilbenzil, VBC) funcionalizado com trimetilamina (TMA). Os autores incorporaram na camada catalítica

de uma AEMFC H₂/O₂, que gerou um pico de densidade de potência de 240 mW cm⁻² a 50 °C.

Outras abordagens para a fabricação de AEI foram descritas ao longo do tempo, a fim de otimizar o desempenho AEMFC. Por exemplo, Matsumoto et al. [102] apresentaram uma AEMFC H₂/ar com densidade de potência máxima de 256 mW cm⁻². Os autores fabricaram eletrodos com AEI baseado em polibenzimidazol (PBI) dopado com KOH e nanopartículas de platina depositadas em nanotubos de carbono (CNTs). Outros trabalhos que estudaram a composição da camada catalítica foram também descritos, por exemplo, por Yang et al. [103], que estudaram diferentes composições de um AEI comercial (Tokuyama Corporation, Tóquio, Japão) em um estudo de otimização massa de AEI a partir de uma solução de 5% do ionômero. Os autores apresentaram uma AEMFC H₂/O₂ que gerou densidade de potência máxima de 358 mW cm⁻² quando foi incorporado aos eletrodos 20% do AEI na massa total do eletrodo.

Na última década, os AEIs sólidos sintetizados pelo método RIG foram desenvolvidos de forma eficiente pelo grupo de pesquisa do Prof. Varcoe [85,90], e incorporados a AEMFCs que facilmente atingiram densidade de potência máxima entre 1000-2000 mW cm⁻² [13,15,79]. Esses materiais representaram um avanço extremamente significativo para o estado da arte de AEMFCs. Como o estudo produzido por Wang et al. [16], que mostrou o primeiro relato de uma AEMFC à atingiu 2000 mW cm⁻² usando um AEIs baseado em ETFE-poli(VBC)-TMA com IEC alto. Um estudo realizado por Biancolli et al. [90], mostrou o desenvolvimento de AEIs baseados em ETFE com diferentes grupos catiônicos amônio quaternário (QA), que são responsáveis pela condução aniônica e absorção de água, avaliando efeito de diferentes estruturas químicas de QAs em relação ao desempenho AEMFC. Certamente, o ponto-chave dessa investigação foi mostrar que AEIs baseados em *N*-metilpiperidina mostraram características particularmente notáveis relacionadas à densidade de potência máxima de AEMFCs estudadas sob diferentes condições operacionais.

Novas abordagens estruturais para a síntese de AEIs também têm sido relatadas, por exemplo, um AEI composto por um copolímero tetrabloco foi descrito por Ul Hassan et al. [104]. O AEI que é baseado em poli(norborneno) funcionalizado com *N,N,N',N'*-tetrametil-1,6-hexanodiamina foi incorporado à um eletrodo de PtRu/C em uma AEMFC H₂/O₂ a 80 °C com desempenho de 3200 mW cm⁻² e excelente estabilidade a longo prazo de 2000 h.

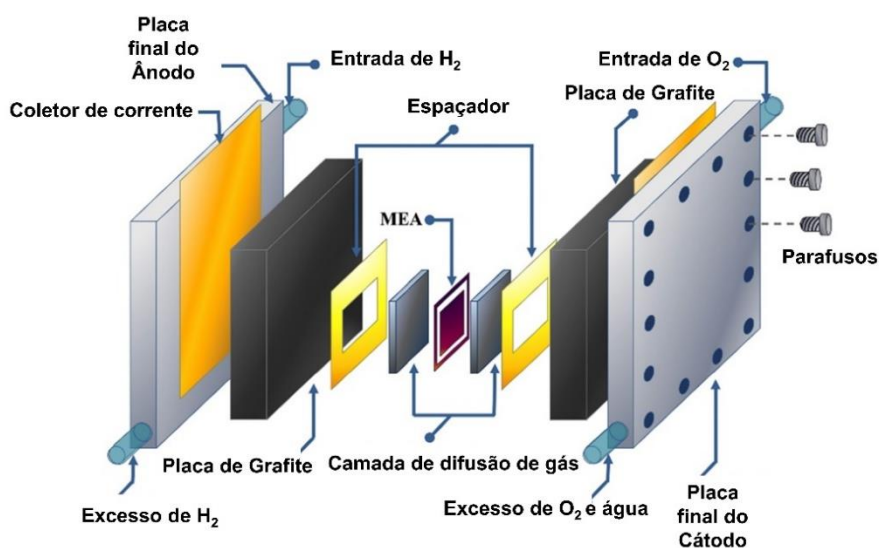
Os AEIs são comercializados, produtos como Fumion/FAA-3-Solut-10, PentionTM/Pention-D72; Sustation®/XB-7 e PeperION/FuelCellStore são exemplos que

chegaram ao mercado. Apesar da disponibilidade desse material a venda, o custo ainda é altíssimo, por exemplo, a empresa *Fuel Cell Store* disponibiliza o AEI PeperION/FuelCellStore por \$ 452 para cada 0,8 mg. O alto custo desse material está relacionado ao pequeno número de investigações que se dedicam a síntese de novos AEIs. Por exemplo, apenas 46 estudos foram encontrados através da pesquisa do termo *anion exchange ionomer* no site *Web of Science*, que mostra o que o desenvolvimento limitado desse material.

1.3.2 Camada difusora de gás, Eletrodos e conjunto membrana eletrodo

Em uma célula a combustível, o componente principal é o conjunto membrana-eletrodo (MEA, do inglês, *membrane-electrode assembly*). A estrutura que suporta mecanicamente o MEA é chamada de camada difusora de gás (GDL, do inglês, *Gas-Diffusion Layer*) que compõe os GDEs [105]. Na Figura 13 são representados os componentes de uma célula a combustível de eletrólito sólido polimérico. Além de ser responsável pela estruturação do MEA, a GDL deve proteger a membrana contra perfurações, possibilitar um fluxo ideal de reagentes sem limitações de transporte de massa, promover um caminho de transporte para moléculas de água tanto líquidas quanto gasosas, sem bloquear a atividade do catalisador para os reagentes que chegam, além de evitar secagem na membrana.

Figura 13. Diagrama dos componentes em uma célula a combustível de eletrólito sólido polimérico.



Fonte: adaptado de [106]

Em AEMFCs, as GDLs são baseadas em estruturas substratos de carbono que podem ser revestidas ou não com PTFE (politetrafluoretileno). Estudos que exploraram

as propriedades das GDLs foram demonstrados, como o trabalho apresentado por Kasper et al. [107] que avaliou a impermeabilidade de GDLs com até 50% de PTFE da massa total do catalisador. Os autores mostraram que a quantidade ideal de PTFE está entre 0-5%, e que valores acima podem causar perdas de desempenho devido ao encharcamento do dispositivo. O trabalho produzido por Omasta et al. [108] avaliou a gestão de água em GDLs sem qualquer material impermeabilizante. Os autores demonstraram que o desempenho da AEMFC pode ser otimizado controlando as condições de hidratação usando um fluxo alto de gases para evitar o encharcamento na célula. Entretanto, mantendo a hidratação ideal para obter um bom desempenho. Estudos relacionados a espessura de GDLs foram produzidos por Truong et al. [109], que prepararam três espessuras diferentes de GDLs (110, 260 e 310 μm) para avaliar tal efeito no desempenho AEMFC H_2/O_2 . Em resumo, os autores mostraram que GDLs finos causam encharcamento na célula, e GDLs grossos experimentam maiores perdas ôhmicas. Por outro lado, a GDL de espessura intermediária empregada tanto para ânodo quanto para cátodo apresentou o melhor desempenho, indicando que há uma espessura ideal para o funcionamento adequado para AEMFC.

Algumas metodologias de fabricação de eletrodos para AEMFCs foram desenvolvidas, e envolvem a preparo de uma tinta catalítica que consiste, em geral, em uma suspensão de eletrocatalisador em carbono, AEI, agente aglutinante, e uma mistura de solvente alcoólico e água. A tinta catalítica pode ser adicionada diretamente na membrana ou GDL (papel, tecido ou outros), por processos como *rolling*, *screen printing*, pulverização, pulverização ultrassônica, deposição por vapor, entre outras [110,111].

O MEA é tido como um arranjo do tipo “sanduíche” entre membrana e GDEs (ânodo e cátodo), que compõe a AEMFC. Por tentar incorporar a metodologia de fabricação de MEAs utilizados em PEMFCs para AEMFCs, alguns trabalhos tentaram fabricar MEAs prensados a quente para AEMFCs [112]. Entretanto, a literatura recente sobre AEMFCs é baseada em membranas poliméricas de hidrocarbonetos que não possuem T_g adequada para esse tipo de construção de MEA. A a estrutura interfacial no MEA é composta por GDL/eletrodo, AEM/camada catalítica e ainda uma camada intermediária do ionômero entre a membrana e a camada catalítica [38,113].

1.3.3 Eletrocatalisadores para AEMFC

Os eletrocatalisadores são os materiais eletroativos responsáveis pelas reações RRO e ROH, que ocorrem no limite da tripla camada reacional onde os reagentes (líquidos e/ou gasosos) entram em contato com os catalisadores e ionômero/membrana em uma AEMFC

[7]. Uma série de características são necessárias, tais como área superficial, porosidade, estabilidade térmica, resistência à corrosão, entre outras. Em uma célula a combustível, os eletrocatalisadores são suportados na GDL, que fornece a estrutura mecânica do GDE.

Entre as principais vantagens de uma AEMFC, certamente, o ambiente alcalino é vantajoso para o desempenho das reações eletroquímicas. Isso porque, os eletrocatalisadores usados para RRO apresentam maior atividade em meio alcalino do que em meio ácido, possibilitando o uso de catalisadores mais abundantes e diminuindo o custo geral da AEMFC [7]. O ambiente alcalino é capaz de produzir uma excelente quantidade de centros metálicos ativos que aceleram a RRO, isso porque o pH alcalino é responsável por causar uma variação termodinâmica que diminui o potencial da RRO (em condições padrão o potencial da RRO é 0,4V). Esse processo causa um aumento na energia livre na superfície do eletrodo, conseqüentemente, a adsorção de oxigênio e a formação de espécies intermediárias são facilitadas pela redução da energia livre do processo [7]. Esse fato é essencial em AEMFCs e abre caminho para investigar eletrocatalisadores livres de metais do grupo de platina (PGM, do inglês, *Platinum Group Metals*) que sejam ativos, abundantes e econômicos, que são fatores cruciais para a aplicação em larga escala em AEMFCs.

1.3.3.1 Eletrocatalisador baseado em platina para RRO

Os estudos sobre eletrocatalisadores representaram um fator secundário no início do desenvolvimento das AEMFCs. Apesar de trazer uma vantagem significativa comparada com a outros dispositivos, os esforços no campo de pesquisa foram amplamente concentrados na síntese de AEMs e AEl, porque constituíam uma urgência maior para a viabilidade das AEMFCs. Usar eletrocatalisadores baseados em platina não era um problema, bastava viabilizar as reações eletroquímicas de modo eficiente.

O progresso na área de AEMFC passou por obter membranas mais eficientes, em que investigações mostravam desempenho de AEMFC próximo a 200 mW cm⁻² usando platina na camada catalítica [85,98]. As AEMFCs avançaram no desempenho por meio de modificações feitas nas AEMs, entretanto, otimizações feitas na camada catalítica foram notáveis. Um trabalho realizado por Kim et al. [101] mostrou uma AEMFC H₂/O₂ com desempenho de 580 mW cm⁻² operando a 80 °C pressurizado a 30 psi, onde 3,5 mg cm⁻² de Pt foi usando no ânodo e 6,5 mg cm⁻² de Pt no cátodo. Lu et al. [114] apresentaram em 2017 um avanço significativo em substituir Pt/C por PtRu/C no ânodo para obter 1000 mW cm⁻² em uma AEMFC H₂/O₂ que operou a 60 °C a 100 kPa alimentada com fluxo

de $0,4 \text{ mL min}^{-1}$ para ambos ânodo e cátodo. Essa abordagem diminui a espessura da camada catalítica, todavia, melhorou a adsorção de H_2 no eletrodo.

Atualmente, a trabalho descrito por Mandal et al. [34], em 2020, registrou o recorde de pico de densidade de potência em uma AEMFC construída com eletrocatalisadores de Pt com 3500 mW cm^{-2} operando a $80 \text{ }^\circ\text{C}$. O ânodo foi composto por $0,7 \text{ mg cm}^{-2}$ de PtRu/C e o cátodo por $0,6 \text{ mg cm}^{-2}$ de Pt/C. Apesar dos valores altos de densidade de potência serem obtidos frequentemente, o arcabouço atual da literatura requer o desenvolvimento de AEMFCs que operem com eficiência e durabilidade altas, sem a presença de catalisadores PGM.

1.3.3.2 Eletrocatalisador livre de platina

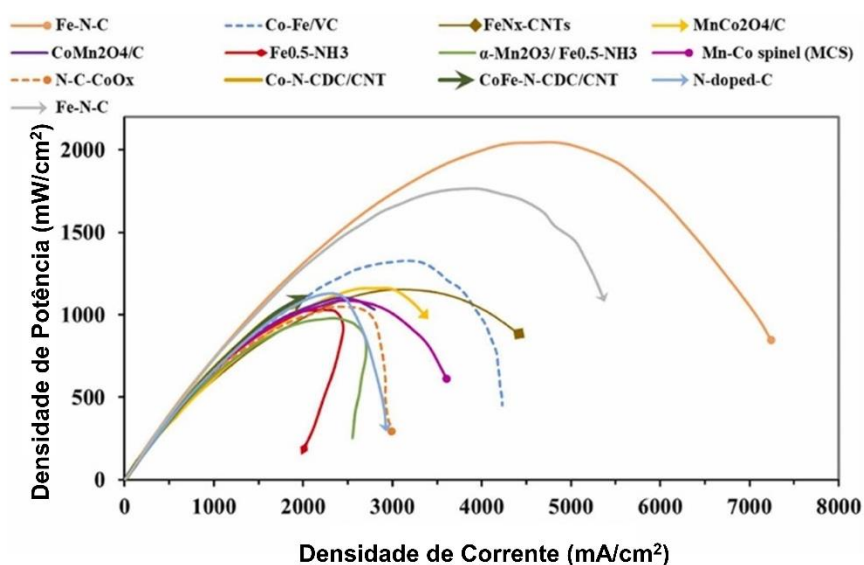
A cinética acelerada da RRO, devido ao forte ambiente alcalino em AEMFCs, viabiliza o uso de catalisadores não PGM no cátodo, sendo considerado uma grande vantagem para as AEMFCs. Nos últimos anos, uma variedade de catalisadores baseados em metais não PGM (Au, Ag, Fe, Co, Ni, entre outros) suportados em estruturas não convencionais como espinélios, perovskitas, zeólitas, MOFs, COFs, entre outros, foram descritas como eletrocatalisadores em AEMFCs [115-117].

Por apresentar boa atividade eletrocatalítica, resistência à corrosão, estabilidade a longo prazo e custo baixo, o Ag/C foi considerado uma boa escolha entre catalisadores não PGM. Em 2008, Poynton et al. [118] mostraram um dos primeiros relatos sobre AEMFC livre de Pt. Nesse estudo, os autores compararam o desempenho AEMFCs H_2/O_2 utilizando cátodos de Ag/C e Pt/C a $50 \text{ }^\circ\text{C}$ sob mesmas condições de teste. Os resultados dos testes mostraram desempenho de 18 mW cm^{-2} para Ag/C contra 62 mW cm^{-2} para Pt/C. Uma melhora notável foi demonstrado por Gu et al. [119] em que uma AEMFC construída com $0,5 \text{ mg cm}^{-2}$ de Ag/C teve desempenho de 206 mW cm^{-2} . O resultado é comparável ao desempenho de 196 mW cm^{-2} para a AEMFC baseada em Pt/C usado como referência. Em 2017, Wang et al. [120] descreveram a primeira AEMFC não PGM a superar 1000 mW cm^{-2} usando 1 mg cm^{-2} de Ag/C operando a $70 \text{ }^\circ\text{C}$. Esse resultado representou o melhor desempenho para eletrocatalisadores baseados em Ag utilizado em AEMFC até aquele momento.

A literatura recente para AEMFCs mostra exaustivos esforços para viabilizar o uso de catalisadores com centros metálicos ativos de Fe(II) em estruturas do tipo FeN_x ou de átomo único tipo M-N-C (metal-nitrogênio-carbono). Estudos mostram que a efetividade dos centros ativos em estruturas FeN_x para a RRO passa pela forma da disposição do oxigênio durante a interação com o catalisador que se move para fora do plano permitindo

uma absorção diretamente ao átomo de Fe(II) através do plano de transferência do elétron [121-123]. Já os eletrocatalisadores do tipo Fe-N-C apresentaram desempenho em AEMFCs comparáveis aos PGMs, mostrando ter atividade efetiva em meio alcalino. Um estudo apresentado por Adabi et al. [124] demonstrou uma AEMFC operando em 80 °C, pressurizada a 200 kPa, com 1 mg cm⁻² de Fe-N-C no cátodo e 0,6 mg cm⁻² de PtRu/C no ânodo para obter um pico de densidade de potência máxima acima de 2000 mW cm⁻². A Figura 14 mostra o progresso de catalisadores não PGM encontrados na literatura que superaram a marca de 1000 mW cm⁻² em AEMFCs.

Figura 14. Sumarizadas curvas de densidade de potência de catalisadores não PGM com desempenho acima de 1000 mW cm⁻² [96,123-131].



Fonte: adaptado de [7]

1.3.3.3 Eletrocatalisador para ROH

Em termos de eletrocatalisadores para AEMFCs, os esforços maiores foram destinados na busca de materiais para compor a RRO por ser o fator limitante no dispositivo, e ser o principal responsável pelas respostas de polarização [132]. Mesmo nos casos em que a ROH não é o processo redox dominante [133], isso não significa que a ROH está isenta de problemas. Por exemplo, a ROH em meio alcalino funciona de forma menos efetiva quando comparada ao meio ácido ao utilizar a Pt, e pode significar um resultado de densidade de corrente de duas ordens de grandezas menor [134]. De acordo com Ramaswamy et al. [135], tanto a ROH quanto RRO sofrem mudanças semelhantes na energia de ligação das espécies oxigenadas. Assim, a superfície é fundamentalmente diferente na estrutura de dupla camada elétrica que é afetada de maneira efetiva por uma camada de hidróxido. Além disso, esse processo também é prejudicado por um aumento na energia de ligação das moléculas de hidrogênio. Para a

ROH, o avanço mais significativo foi apresentado por Zhuang et al. [114], que otimizaram a camada catalítica anódica trocando Pt/C por PtRu/C para obter 1000 mW cm⁻² em uma AEMFC H₂/O₂ que operou a 60 °C a 100 kPa alimentada com 0,4 mL min⁻¹. A construção de uma AEMFC livre de PGM representa uma vantagem significativa para o custo final da tecnologia, esse fato tem sido explorado na última década. Atualmente, o melhor resultado de densidade de potência foi obtido em um dispositivo construído com um cátodo não PGM, mas um ânodo baseado em PtRu/C [34].

1.3.4 O efeito do CO₂ na contaminação de AEMFC

Manter o desempenho AEMFC estável pode ser um desafio, isso porque é desejado que o dispositivo seja alimentado diretamente com ar no cátodo. Entretanto, a concentração elevada de CO₂ no ar é responsável por carbonatar a AEM. Na Figura 15 é mostrado uma AEMFC operando com suplementação de ar. Apesar de ser um processo reversível, afeta drasticamente a condutividade OH⁻ da AEM. O CO₂ reage com OH⁻ para formar CO₃²⁻ e HCO₃⁻ como descrito nas Equações 5-7. Assim, a mobilidade iônica dessas espécies é menor quando comparada com OH⁻ devido ao volume maior dos íons carbonato e bicarbonato, que compromete a condutividade iônica da AEM [136].

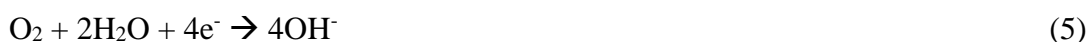
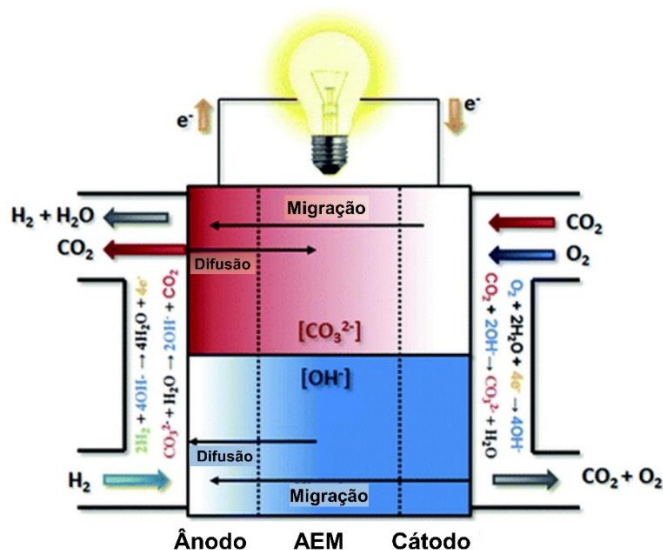


Figura 15. Diagrama esquemático do transporte e distribuição de carbonatos e hidróxidos em uma AEMFC operando com ar no cátodo.



Fonte: adaptado de [137]

A concentração de espécies iônicas em uma AEM foi estudada por Yanagi et al. [138], em que ao expor a AEM em diferentes concentrações de espécies aniônicas, relataram que o tempo de conversão de OH^- para $\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^-$ pode ocorrer em até 30 min. Assim, a condutividade da AEM caiu de 42 mS cm^{-1} para 10 mS cm^{-1} quando exposta a CO_2 . O equilíbrio do processo de carbonatação foi estudado pelo grupo do Prof. Krewer et al. [139], que apresentaram um modelo para análise do efeito de CO_2 na AEM e AEMFC. Os autores mostraram que quando o OH^- gerado na reação eletroquímica é exposto ao ar, a concentração de CO_3^{2-} aumenta. Entretanto, com o passar do tempo, a concentração de CO_3^{2-} diminui devido à formação de HCO_3^- . Ainda, relataram que operar a célula em alta densidade de corrente pode minimizar o efeito causado pelo CO_2 , bem como pode controlar a vazão de abastecimento no cátodo. A carbonatação não é um problema intrínseco da reação eletroquímica, sendo difícil de resolver, porque está associado ao reagente que alimenta a AEMFC. Em um estudo realizado por Zheng et al. [137], foi relatado que a voltagem da AEMFC foi reduzida para 0,2-0,4 V devido a presença de CO_2 durante a operação. Entretanto, os autores sugeriram que a perda de desempenho foi causada pelo acúmulo de íons carbonato no cátodo e não pela resistência causada pela carbonatação. Aumentar a temperatura, densidade de corrente e controlar a concentração de CO_2 são fatores operacionais que podem contribuir para mitigar o processo de carbonatação. O processo de autopurga é uma opção animadora, entretanto, no mesmo estudo descrito por Zheng et al. [137] é relatado que esse processo pode evitar a perda de tensão, mas é uma solução demorada. As AEMFCs são mais toleráveis a CO_2 quando comparada às AFCs, entretanto, a remoção completa de CO_2 não apenas aumenta a complexidade do sistema, mas também aumenta o custo de operação que leva a um grande desafio para a viabilidade da tecnologia.

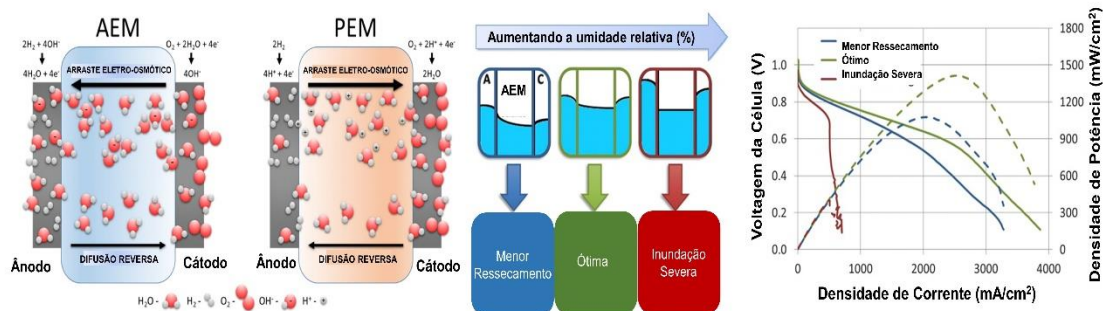
1.3.5 Gerenciamento de água em AEMFC

Alcançar um desempenho estável durante a operação em uma AEMFC requer um gerenciamento extremamente preciso de água no dispositivo porque a água participa da RRO como um reagente consumido no cátodo [32]. Além disso, a condução dos íons OH^- através da AEM é totalmente dependente de água [32]. Assim, é fundamental controlar o nível de umidificação e as propriedades de transporte de água na AEM. Um gerenciamento hídrico inadequado pode causar encharcamento ou desidratação. Por exemplo, um transporte de massa limitado no ânodo é o resultado imediato do encharcamento, ao passo que a desidratação causa uma perda drástica de condutividade devido ao aumento da resistência ôhmica na célula, o que afeta diretamente o

funcionamento das reações [140]. Além disso, a falha mecânica (fratura, furos e outros) causada pela desidratação da AEM leva a uma queda catastrófica no desempenho e inoperação da AEMFC [32].

Um fator intrínseco na AEMFC é a diferença significativa no nível de água no cátodo e ânodo. A RRO no cátodo consome água para gerar OH^- , que migra para o ânodo para encontrar H^+ e completar a reação gerando água eletroquimicamente [141]. O movimento do OH^- é acompanhado de moléculas de água que solvatam o ânion e difundem para o ânodo, esse processo é chamado de arraste eletro-osmótico. Por sua vez, o ânodo é responsável por levar água para o cátodo por retrodifusão, mas esse processo é desproporcional. Segundo Mustain et al. [32] até 8 moléculas de água são carregadas do cátodo para ânodo por unidade de OH^- , levando a um desequilíbrio hídrico de até 38 moléculas de água por O_2 no dispositivo. Como resultado há um déficit de água no cátodo que leva a desidratação e água em excesso no ânodo que causa encharcamento. Na Figura 16 é mostrado como o balanceamento/desbalanceamento de água em cada lado da célula pode afetar o desempenho do dispositivo.

Figura 16. Fenômenos que ocorrem durante o gerenciamento hídrico em uma AEMFC.



Fonte: adaptado de [141]

A taxa de produção de água está relacionada a valores maiores de densidade de corrente, o que representa o fator preponderante no gerenciamento hídrico no ânodo [140]. Huo et al. [140] estudaram a taxa de produção de água em AEMFCs e mostraram que os canais de fluxo da camada anódica podem ser bloqueados pelo excesso de água. O encharcamento também pode ocorrer em condições de densidade baixa de corrente devido à umidade relativa alta do gás e temperaturas baixas. Além disso, a absorção de água excessiva representa um risco potencial nas propriedades mecânicas da AEM, como o inchaço excessivo da AEM, que reduz a condução de íons e a estabilidade da membrana.

Varcoe e Slade [76] estudaram a influência da umidade relativa da água e condutividade iônica em AEMs. O gerenciamento de água nas AEMs preparadas pelos autores se mostrou fortemente influenciado pelas propriedades de transporte, principalmente sobre as relações de compensação entre condutividade iônica e permeabilidade de molecular ou iônica na AEM. Em uma AEM, o tamanho dos poros e canais iônicos aumenta a absorção de água, assim a mobilidade e a condutividade iônica da AEM aumentam, e está intimamente relacionada por um mecanismo ativado termicamente [142]. No geral, é extremamente importante manter um equilíbrio entre a condutividade iônica e as propriedades de absorção de água da AEM para evitar o encharcamento ou ressecamento da AEMFC.

1.4 O desafio da estabilidade para AEMs e durabilidade em AEMFC

1.4.1 Degradação da AEM

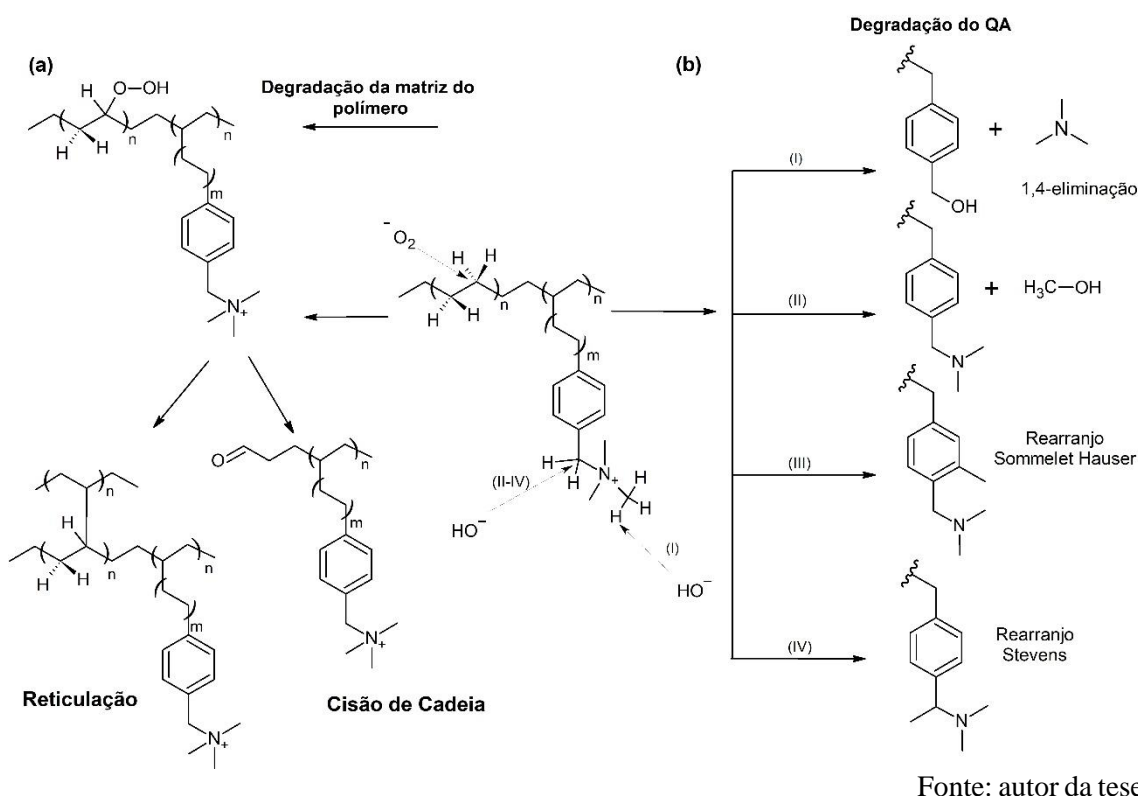
Na estrutura molecular da AEM, tanto o grupo catiônico quanto a matriz do polímero representam um papel fundamental e significativo para a estabilidade química, mecânica e elétrica da membrana [32]. O mecanismo de degradação química de AEMs do tipo RIG foi descrito precisamente por Espiritu et al. [48,49]. Os autores propuseram que a rota de degradação de AEMs-poly(VBC)-TMA é governada por 2 mecanismos, que podem ocorrer individual ou simultaneamente. O primeiro mecanismo infere que a degradação da AEM prossegue com a perda do grupo funcional catiônico TMA por reações de substituição nucleofílica bimolecular (S_N2) via ataque por ânions OH^- , que ocorrem facilmente devido a susceptibilidade de grupos amônio quaternários como grupo de saída. Neste caso, a reação de eliminação de Hofmann não é uma via preferencial porque é necessário um H_β na posição *anti-periplanar*, que está ausente no grupo VBC-TMA para cumprir a condição de eliminação do tipo bimolecular (E2). Por outro lado, se essa condição é atendida, E2 ocorrerá. No segundo mecanismo, as reações de auto-oxidação/oxidação, para formar radicais peróxido, podem atacar o carbono benzílico (na estrutura poli(VBC)) liberando o enxerto VBC-TMA da AEM. Além disso, para AEMs baseadas em ETFE-VBC-TMA, foi relatado que polímeros parcialmente fluorados são conhecidos por degradação facilitada em meio alcalino através de reações de desidrofluoração que levam à cisão da cadeia [13,14].

Na Figura 17 é mostrado um esquema de reações que levam a degradação química da AEM, mas a rota da reação de degradação é influenciada pelas condições do teste [32]. Por exemplo, a eliminação de *Hofmann* ocorre preferencialmente em condições de teste amenas, em que a concentração da solução ($NaOH \leq 4 M$) e temperatura ($\leq 80^\circ C$) são

baixas. Por outro lado, as reações S_N2 ocorrem majoritariamente quando o teste é realizado em maior concentração (≤ 8 M), baixa umidade e alta temperatura (>100 °C) [32].

A metodologia frequentemente utilizada para avaliar a estabilidade da AEM é a degradação por imersão em solução de KOH ou NaOH a quente, e posterior acompanhamento da perda de IEC e/ou condutividade iônica. O método de imersão é razoável para determinar as vias mecanísticas de degradação da AEM, mas é impreciso e apresenta diversas limitações, como carbonatação do meio pela presença de CO_2 no ar, precipitação de íons carbonato. Além disso, a imersão total da membrana em água aumenta o efeito de degradação e não representa a configuração de hidratação ideal na operação de célula a combustível [32].

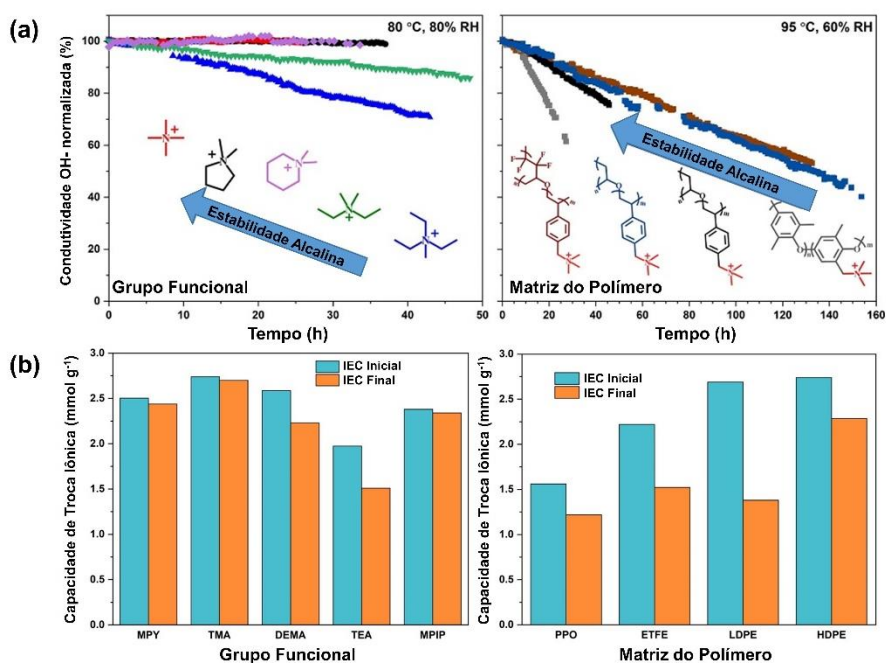
Figura 17. Rota de degradação de uma AEM-PE-g-VBC-TMA, (a) degradação da matriz do polímero, (b) degradações que ocorrem no grupo catiônico: (I) substituição S_N2 no grupo fenil, (II) substituição S_N2 no grupo metil, e (III e IV) rearranjos.



Assim, outros protocolos que avaliam a estabilidade *ex-situ* para AEMs tem sido proposto. O grupo do Prof. Dekel [142,144] descreveram uma técnica denominada como “*true OH conductivity*” em que as condições de temperatura, fluxo de gases e umidade são rigorosamente controladas, sem a necessidade de imersão em solução alcalina. Além disso, a metodologia foi pensada para resolver a imprecisão de valores de degradação em AEMs devido carbonatação. Nesta metodologia, uma corrente externa é aplicada

constantemente durante o experimento para evitar a carbonatação da AEM. A corrente aplicada gera íons OH^- a partir da eletrólise da água, que expulsam os íons carbonatos gerados pelo CO_2 da atmosfera fornecendo uma medida de condutividade OH^- precisa. Um estudo exploratório recentemente publicado, compara a metodologia “*true OH conductivity*” com testes de imersão para AEMs com diferentes grupos funcionais e matriz polimérica (ETFE, LDPE, HDPE e outros) [88]. Os autores mostraram que a estabilidade da AEM pode ser fortemente afetada pelo nível de hidratação e que a estabilidade alcalina das AEMs testadas com o método proposto é diferente das estabilidades relatadas na literatura com os métodos de imersão tradicionais. Além disso, os autores relataram que AEMs baseadas em HDPE e funcionalizadas com MPY (metilpiridina) ou MPIP (metilpiperidina) são menos estáveis quando comparadas à uma membrana padrão do tipo AEM-HDPE-TMA (trimetilamina). Segundo os autores, estudos anteriores com a metodologia tradicional de imersão mostravam que cátions MPIP e MPY apresentavam maior estabilidade alcalina do que TMA [88]. Na Figura 18 é mostrado um comparativo entre os resultados obtidos pelos autores.

Figura 18. Medidas de estabilidade química para AEMs por diferentes métodos: (a) perda de condutividade pelo método “*true OH conductivity*”, e (b) perda de IEC pelo método de imersão tradicional.



Fonte: adaptado de [88]

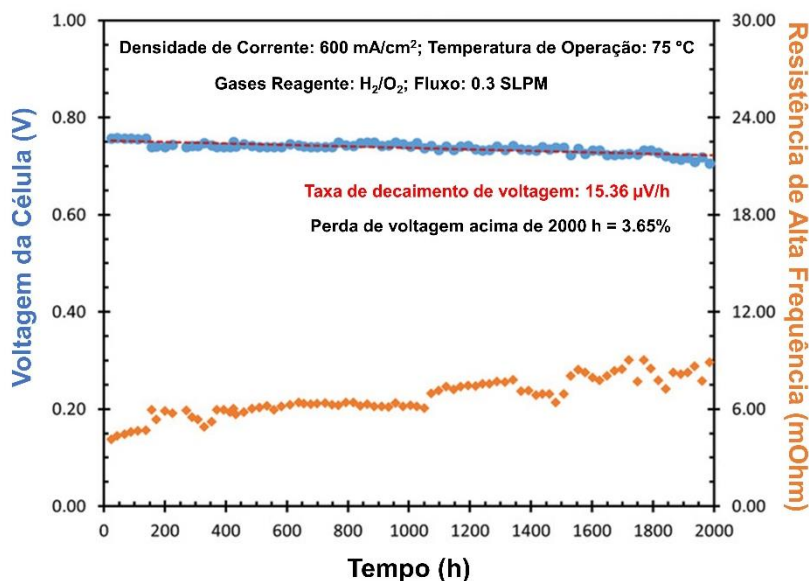
1.4.2 Durabilidade AEMFC

Em termos de durabilidade de AEMFCs, a estabilidade operacional ainda representa um requisito desafiador não superado para a tecnologia [32]. A primeira

geração de AEMFCs apresentavam durabilidade muito ruim, mesmo operando em temperatura baixa [32]. Entretanto, atualmente, estudos mostram AEMFCs que operam acima de 500 h em um intervalo de temperatura de 65-80 °C e densidade de corrente de 600 mA cm⁻² são relativamente comuns [32], embora ainda seja necessário atingir durabilidade acima de 5.000 h para aplicabilidade comercial.

Os mecanismos de degradação em uma AEMFC são complexos e difíceis de atribuir individualmente a cada componente do MEA. Em geral, a estabilidade química dos componentes do MEA, como catalisador, AEM e AEI, foram avaliadas por testes *ex-situ*, e os mecanismos de degradação dos componentes em uma operação AEMFC ainda não são totalmente compreendidos. Assim, existem poucos relatos na literatura dedicados a estudar esta questão devido à complexidade em construir configurações para análise *in-situ* do MEA em operação AEMFC combinada com outras técnicas [145-147]. Uma AEMFC baseada em membrana de poli(norborneno) descrita por Kohl et al. [148] apresentou um excelente desempenho de 3400 mW cm⁻² a 80 °C e durabilidade acima de 500 h com taxa de decaimento de tensão geral de 140 μV h⁻¹. Leonard et al. [149] descreveram uma AEMFC baseada em membrana de poli(fenileno) quaternizada que operou durante 950 h a 80 °C. Os resultados dos testes mostraram que nas primeiras 350 h, a voltagem diminuiu de 0,78 V para 0,72 V com taxa de perda de tensão de 170 μV h⁻¹. Em contrapartida, nas horas seguintes a tensão diminuiu de 0,72 V para 0,56 V com taxa de perda de 290 μV h⁻¹. Em 2019, uma AEMFC construída com uma AEM baseada em HDPE enxertada com VBC e quaternizada com TMA foi capaz de operar a 70 °C por > 1000 h a uma densidade de corrente constante de 0,6 A cm⁻², resultando em uma taxa de decaimento de voltagem de 60 μV h⁻¹ [7]. Um trabalho desenvolvido recentemente por Ul Hassan et al. [104] definiu um novo padrão para AEMFCs, que relatou a melhor combinação de desempenho e durabilidade de qualquer AEMFC até o momento. Os autores descreveram uma AEMFC, com avanços significativos na engenharia de eletrodos baseados em ionômeros de poli(norborneno). A AEMFC foi capaz de operar a 75 °C com densidade de corrente constante de 0,6 A cm⁻² e exibindo durabilidade de 2000 h representando uma taxa de perda tensão recorde de apenas 15,3 μV h⁻¹. Na Figura 19 é mostrado o resultado obtido Ul Hassan et al. [104], que apesar de ser um resultado significativo ainda representa distanciamento para o valor de durabilidade desejada.

Figura 19. Teste de durabilidade de longo prazo descrito por Ul Hassan et al. [104] operando a $0,6 \text{ A cm}^{-2}$, temperatura da célula em $75 \text{ }^\circ\text{C}$, fluxo de $0,3 \text{ L min}^{-1}$ em ambos os lados.



Fonte: adaptado de [104]

1.4.3 Protocolos de testes

A durabilidade de sistemas AEMFCs tem sido frequentemente estudada via protocolos de testes que operam no modo de tensão ou corrente constante. Segundo Mustain et al. [32], uma metodologia desenvolvida pelo *US DOE Hydrogen and Fuel Cell Technologies Office* [150] é o protocolo mais popular. A durabilidade é avaliada por meio da densidade de corrente constante, que simula condições operacionais de um sistema prático de célula a combustível. Esse protocolo permite avaliar ao mesmo tempo o consumo e a geração de água que ocorre no cátodo e ânodo, sendo conveniente para avaliar processos de degradação relacionados ao gerenciamento hídrico, que levam à perda de desempenho da AEMFC. Entretanto, para avaliar a durabilidade dos eletrocatalisadores, tanto quanto a oxidação eletroquímica dos materiais que compõem o MEA, pode ser mais conveniente utilizar protocolos baseados em modo de tensão constante [32].

O funcionamento da AEMFC pode ser marcado por perdas no desempenho que são causadas por fatores de origem reversíveis ou irreversíveis [32]. As perdas reversíveis estão associadas a fenômenos como carbonatação, contaminação da superfície do catalisador, desidratação ou encharcamento causados pela remoção incompleta de água na superfície do GDE. Pulsar a tensão da célula é uma estratégia razoável para recuperar perdas de desempenho da AEMFC por desidratação do sistema. Além disso, tanto a desidratação quanto o excesso de água podem ser recuperados pelo controle preciso da

umidade relativa dos gases reagentes que alimentam a célula a combustível [148]. A carbonatação é um problema frequente na perda de desempenho de AEMFCs. Li et al. [151] relataram que o reabastecimento com solução alcalina diluída pode recuperar o desempenho AEMFC em até 98%, mesmo após 210 h de operação.

As perdas irreversíveis de desempenho em AEMFCs estão relacionadas aos danos permanentes dos componentes da célula. Os fatores que levam à degradação dos componentes do MEA, por exemplo, fenômenos que levam a furos, rachaduras ou fraturas na AEM, são responsáveis por perdas irreversíveis gravíssimas que causam queda catastrófica no desempenho e inviabilidade operacional [32]. Todos esses fatores são causados pelo ambiente alcalino forte, temperatura, e umidificação inadequada na AEMFC. Além disso, a agregação ou separação de nanopartículas de catalisador ao substrato suporte, oxidação eletroquímica do ionômero ou envenenamento permanente do eletrocatalisador (CO contaminando Pt, por exemplo para PEMFC) são outros fatores relevantes [32]. Neste sentido, deve-se minimizar as perdas de desempenho que são reversíveis para alcançar uma vida útil mais longa.

1.5 Metano e dispositivos eletroquímicos alcalino baseados em AEM para oxidação direta do metano

1.5.1 Metano

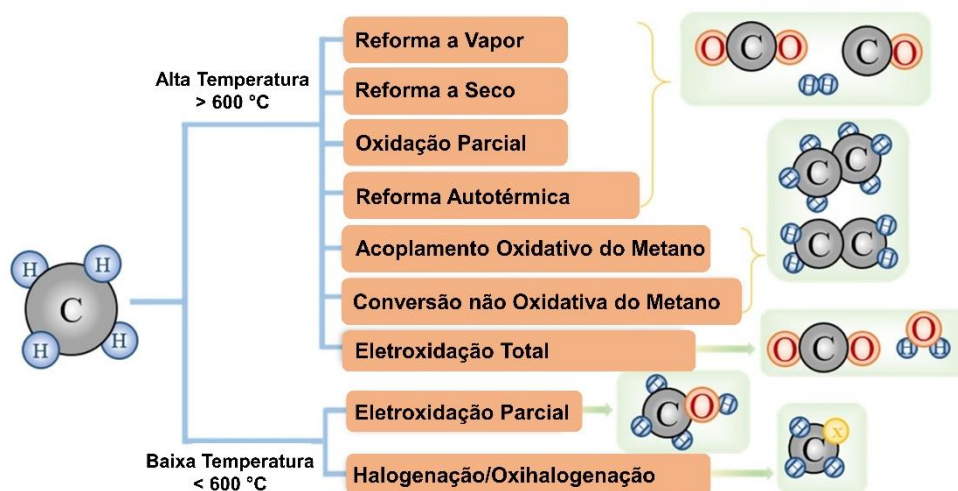
Segundo a *International Energy Agency* (IEA) a produção de gás natural em 2020 foi de 4,014 trilhões de m³ representando cerca 6300 TWh de energia elétrica, que equivale a 24% da energia total consumida no mundo. O gás natural é uma mistura gasosa, em que cerca de 70-90% é representado por metano (CH₄) [152]. O metano é um combustível fóssil responsável pelo efeito estufa, e representa um impacto 25 vezes maior que o dióxido de carbono (CO₂) para o aquecimento global [153]. Apesar da queima de metano para redução de danos ser claramente justificável, ainda remete à transformação de uma potencial matéria-prima em outro gás poluente. Assim, há uma clara necessidade em desenvolver processos eficientes de conversão de metano a produtos. Esse fato tem se tornado cada vez mais crucial, principalmente devido a sua queima que ocorre majoritariamente em lugares remotos, cuja infraestrutura é limitada para armazenamento ou difícil de transportar [152]. Neste sentido, é de grande importância desenvolver uma tecnologia passível de transformar o metano em combustível de fácil estocagem e transporte [153,154].

Ativar a ligação C-H do metano em temperatura baixa não é trivial. Por outro lado, a alta energia de dissociação da ligação (435 kJ/mol) da molécula dificulta a clivagem da

ligação C-H por vias homolíticas ou heterolíticas. O metano é o hidrocarboneto mais simples, é uma molécula de geometria tetraédrica com ângulo de ligação de 109,5°, comprimento de ligação de 0,107 nm e pertence ao grupo pontual de simetria T_d . Esse gás possui potencial de ionização alto (12,5 eV) e afinidade eletrônica baixa (4,4 eV). Assim, a força de ligação C-H e a disposição do orbital sp^3 dificultam a formação de ligações com outras espécies ou com superfícies catalíticas. Esses são os motivos que promovem uma barreira energética para ativar a ligação C-H e dificultam reações sob condições amenas. Desse modo, condições de operação (temperatura e pressão) agressivas são necessárias para sua ativação, mas, podem favorecer reações indesejáveis, levando à perda de atividade, seletividade e rendimento dos produtos desejados. Além disso, os esforços se tornaram maiores devido a facilidade do metano em sofrer superoxidação e baixa seletividade [155].

A maioria dos processos de conversão possuem seletividade limitada para gerar produtos direcionados sob condições amenas. Assim, a maioria dos produtos ou intermediários são mais reativos do que o próprio metano, sofrendo transformação ou decomposição adicional. Normalmente, a oxidação não-seletiva ocorre quando o metano e o oxigênio molecular são coalimentados no reator. Fatores como o controle das propriedades do catalisador, bem como a otimização das condições de reação, são considerações importantes para alcançar a seletividade desejada [156-158]. Na Figura 20 é mostrado os principais processos de conversão de metano.

Figura 20. Tecnologias para conversão do metano em produtos de maior valor comercial.



Fonte: adaptado de [156]

As rotas tecnológicas mais avançadas envolvem a conversão indireta de metano. A reforma a vapor, por exemplo, gera misturas de H_2 e CO em altas temperaturas (700–1000 °C) e pressões (15–40 atm), que por sua vez, podem ser utilizadas na produção de

metanol e hidrocarbonetos a partir do processo Fischer-Tropsch. Nos últimos anos, diversas plantas comerciais foram construídas para o processamento do metano a partir de reações tipo Fischer-Tropsch. Embora viável, a etapa inicial de reforma do metano utiliza volume grande de energia para a ativação que leva à degradação dos catalisadores. Além disso, as usinas baseadas nesse tipo de processo requerem investimento grande de capital e uma escala de produção significativamente alta para ser economicamente viável. Tais fatores limitam a aplicação e excluem reservas de gás natural localizadas em regiões remotas, que representam porcentagens significativas dentre as reservas mundiais. A abordagem ideal seria a conversão direta de metano sob condições moderadas, o que, apesar de termodinamicamente viável, continua a ser um desafio [159,160].

Em fase de desenvolvimento, os processos de conversão direta de metano em intermediários úteis, combustíveis ou produtos químicos, que possibilitem a ativação do CH_4 em temperaturas mais baixas, possuem potencial de alto impacto [161]. Dentre as poucas possibilidades disponíveis, a combustão catalítica, que é alternativa à combustão térmica, apresenta a possibilidade de atingir combustão efetiva em temperaturas inferiores e com maior eficiência, além de não haver presença de chamas e de reduzir a emissão de poluentes, como CO e NO_x [162,163]. No entanto, a combustão catalítica surge como uma abordagem complexa, uma vez que o processo inicial de oxidação exige temperatura alta. Além disso, as etapas da combustão catalítica, tais como difusão, adsorção, reação de superfície e dessorção, podem atuar como etapas determinantes de velocidade, resultando em perda de desempenho, atividade ou seletividade, os quais são propriedades fundamentais considerados no processo de oxidação do metano [164,165].

A oxidação parcial via reações eletroquímicas é uma abordagem da conversão do metano em temperatura baixa. Os reatores eletroquímicos oferecem vantagens sobre os processos químicos tradicionais, tais como diminuição das barreiras de energia de reação, desacoplamento dos processos de oxidação e redução e controle da energia livre de superfície via potencial de eletrodo, conferindo maior seletividade ao sistema [161]. Além disso, os reatores eletroquímicos não são limitados por ciclos termoquímicos, o que pode resultar em eficiência teórica mais elevada. No entanto, a atividade eletrocatalítica (quantidade de produto geral) é fortemente dependente da natureza e propriedades dos seus componentes como eletrodos e eletrólito [161].

1.5.2 Oxidação direta de metano em reatores tipo GDE com AEM

O metano pode ser eletroquimicamente convertido em metanol com seletividade alta, mas, em geral, com eficiência de conversão total baixa. O aumento da taxa de conversão de metano pode ser alcançado por meio da melhoria sistemática do projeto de reatores eletroquímicos, juntamente com o desenvolvimento de catalisadores eficientes. A eletroxidação do metano é um processo energeticamente desafiador e o papel duplo dos catalisadores envolve: i) a ativação da ligação C-H relativamente inerte, possibilitando a hidroxilação e a formação de compostos químicos, tais como álcoois; ii) evitar a evolução do O₂; e em iii) os catalisadores devem inibir simultaneamente a oxidação de subprodutos (por exemplo, metanol) para o produto termodinamicamente mais favorável, como o dióxido de carbono [166].

O O₂ é o oxidante ideal a ser utilizado em processos comerciais em grande escala. Entretanto, a reação entre O₂ tripleto com o CH₄ singleto forma metanol singleto, um processo proibido por spin. Assim, os hidrogênios do CH₄ não são abstraídos por O₂ em condições suaves, o que implica na necessidade de se utilizar outros agentes oxidantes. Em sistemas eletroquímicos alcalinos convencionais, que operam em temperatura ambiente, os íons hidróxidos (OH⁻) costumam ser utilizados como portador de carga (eletrólito). No entanto, a atividade de abstração de prótons foi demonstrada como quase insignificante para o metano em condições suaves. Por outro lado, os íons carbonatos (CO₃²⁻) auxiliam na oxidação das espécies ao doar um átomo de oxigênio carregado, acompanhado de liberação de CO₂, resultando em entalpia alta de reação e em uma cinética de reação favorável [167].

Em geral, sistemas eletroquímicos são constituídos por soluções aquosas de eletrólitos (transportadores de íons) pela simplicidade de preparação, manuseio, variedade ampla de íons transportadores com diferentes mobilidades iônicas, assim como, o custo. Entretanto, certas desvantagens como estreita janela de potencial, limitada por reações de evolução de H₂ e O₂, baixa solubilidade de gases e necessidade constante de correção de concentração, tornam a utilização de eletrólitos aquosos bastante restrita, sobretudo em reatores eletroquímicos. Neste sentido, os sistemas eletroquímicos baseados em eletrólito sólido polimérico como AEM podem operar em temperatura baixa, com condutividade alta de íons, superando as desvantagens associadas aos eletrólitos líquidos de forma bastante promissora.

Reatores de fluxo com eletrólito sólido é uma boa alternativa às clássicas reações eletroquímicas que ocorrem em reatores estacionários de eletrólito líquido [168,169]. Em

reações de fluxo, os regentes são essencialmente trocadores de calor, a temperatura pode ser melhor controlada permitindo operações em condições próximas a isotermas. Esses fatores, combinado com a remoção contínua de produtos e impurezas, podem resultar em maiores rendimentos e qualidade do produto [169]. Além disso, condições de fluxo contínuo evitam a formação de bolhas de gás na superfície do eletrodo, que podem abaixar a condutividade regional de modo temporário ou mesmo permanente, reduzindo o desempenho do processo [170]. Reatores eletroquímicos de fluxo com configuração do tipo GDE baseados em eletrólito sólido polimérico apresentam alta eficiência, baixa corrosão dos componentes, não há necessidade em corrigir a concentração do eletrólito suporte, não há precipitação de íons, e são versáteis na escolha de combustíveis que alimentam o reator [105].

Em 2013, Mustain e Spinner [28] descreveram o primeiro reator de fluxo em baixa temperatura baseado em uma AEM comercial para ativar metano diretamente a produtos oxigenados leves via íons carbonato. Os autores sugeriram que átomos de oxigênio são doados através de espécies carbonato como mecanismo alternativo à quebra da ligação C-H do metano para formar metanol e outros produtos. Os autores trouxeram luzes para a área, entretanto, em 10 anos desde a publicação do trabalho, apenas mais um estudo [30], do mesmo grupo de pesquisa, deu seguimento ao campo, mostrando que existe uma enorme lacuna ainda não explorada no campo de pesquisa.

OBJETIVO GERAL

O objetivo geral desta tese é estudar AEMs avaliando os processos de obtenção desse material, que passa pelas etapas de irradiação e metodologia utilizada para enxertar filmes de polietileno. Além disso, correlacionar as propriedades físico-químicas, mecânicas, morfológicas, eletroquímicas e testes de célula a combustível alcalina de H_2/O_2 . Por fim, construir um reator de fluxo tipo GDE baseado em AEM para oxidação direta de metano a produtos, avaliando parâmetros como tipo de membrana, potencial aplicado, temperatura, fluxo de reagentes, cruzamento dos reagentes e carga de catalisador.

ASPECTOS DE ORIGINALIDADE

O atual estado da arte sobre AEMs mostra que as tendências recentes estão relacionadas a obter AEMs duráveis em meio alcalino, além de garantir desempenho, é a questão crucial no desenvolvimento de AEMs utilizadas em dispositivos eletroquímicos. As estratégias para fabricar membranas com estabilidade química, térmica, mecânica e condutividade iônica são principalmente investigadas em termos da síntese de novas membranas. As AEMs são frequentemente sintetizadas por duas abordagens diferentes do método de enxerto induzido por radiação. Entretanto, uma profunda investigação da literatura mostra que uma comparação entre AEMs sintetizadas por ambos os métodos é necessária. Além disso, estudos sobre condições de irradiação de filmes, que servem de matriz polimérica para AEMs, são pouco descritos e informações dispersas são encontradas.

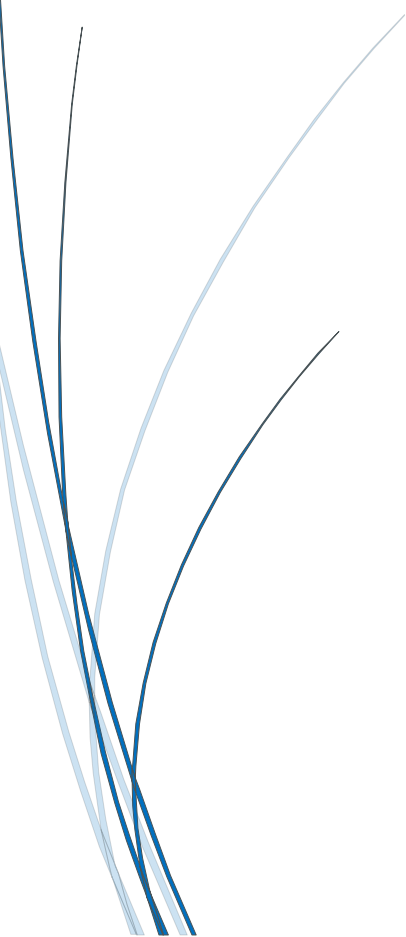
A área de conversão eletroquímica direta de metano em baixa temperatura é recente, incipiente, e pautada em limitações no desenvolvimento de materiais estáveis e seletivos. Em termos de reatores eletroquímicos para conversão de metano baseados AEM, apenas dois trabalhos do grupo do Prof. William Mustain (Universidade de Connecticut – EUA) foram identificados, sendo estes apresentados como prova de conceito. Dessa forma, um estudo sistemático e abrangente sobre os parâmetros operacional como faixa de potencial aplicado, temperatura de reação, fluxo de reagente, cruzamento de reagentes, tipo de membrana, quantidade de catalisador e quantificação dos produtos, até a atualidade, é assunto inovador, original e justifica essa proposta de doutoramento.

É importante ressaltar que esta tese de doutorado está inserida na divisão M2P do Centro de Inovação em Novas Energias (CINE, *Center of Innovation on New Energies*), um consórcio científico entre FAPESP, SHELL e ANP, sendo anteriormente avaliado por um comitê de pesquisadores internacionais altamente conceituados.



CAPÍTULO 2

A influência do método de enxerto induzido por radiação nas propriedades de membranas de troca aniônica baseadas em polietileno de baixa densidade para células a combustível alcalina



1. INTRODUÇÃO AO CAPÍTULO 2

As AEMs são consideradas o componente principal que permitem a fabricação de células a combustível de eletrólito polimérico econômicas e eficientes [171]. Como foi apresentado no capítulo anterior, tais AEMs tem sido sintetizada ao longo dos anos por diversas rotas, mas certamente com destaque para o método RIG. Avançar na compreensão do efeito da metodologia RIG nas propriedades finais das AEMs é essencial para melhorar o desempenho e durabilidade das AEMFCs.

Nesta primeira etapa da tese é fornecida uma investigação sistemática do efeito do método RIG nas propriedades físico-químicas de AEMs baseados em LDPE com semelhantes graus de enxertia e capacidade de troca iônica. Amostras enxertadas por dois métodos - pré-irradiação (PIM) e simultânea (SM) - apresentam a mesma estrutura molecular, mas propriedades físico-químicas distintas devido a diferenças marcantes no grau de reticulação. O LDPE tem sido empregado como matriz polimérica para a produção de AEMs via RIG devido à sua alta resistência mecânica à radiação e via preferencial de reticulação devido ao seu alto grau de ramificação [12]. A caracterização detalhada das AEMs mostrou que o método RIG escolhido pode determinar as propriedades mecânicas, o transporte de água e a distribuição de grupos iônicos. A análise detalhada dos resultados mostra que a etapa de enxertia influencia diretamente na estrutura e morfologia interna da AEM. Controlar os parâmetros da metodologia RIG é um recurso fundamental para projetar AEMs com propriedades aprimoradas que levam a um alto desempenho e estabilidade do AEMFC. Finalmente, destacamos que os resultados apresentados neste capítulo foram divulgados no 241^o *Electrochemical Society Meeting*, Vancouver (Canadá), 2022, e publicados na revista científica de relevante prestígio internacional *Journal of Power Sources* da editora Elsevier [172].

2. OBJETIVOS DO CAPÍTULO

Avaliar como as diferentes abordagens da metodologia RIG para síntese de AEMs baseadas em LDPE pode afetar o desempenho de AEMFC H₂/O₂ (livre de CO₂).

2.1 Objetivos específicos

- i. Avaliar e comparar como a metodologia de enxertia utilizada é capaz de afetar as propriedades físico-química e eletroquímica das AEMs;
- ii. Estudar a homogeneidade dos enxertos para cada método RIG a partir do mapeamento da seção transversal por microscopia Raman;
- iii. Avaliar as propriedades mecânicas das AEMs;
- iv. Estudar e relacionar a microestrutura de cada tipo de AEM a partir ensaios de Espalhamento de Raios X de baixo ângulo (SAXS).

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 Síntese das AEMs

A síntese de AEMs seguiu um procedimento experimental bem descrito na literatura com poucas modificações [14,15,80,90]. A etapa RIG foi realizada por dois métodos: i) pré-irradiação, utilizando um acelerador de feixe de elétrons (EB), e ii) simultâneo, utilizando raios gama a partir de uma fonte de radiação ^{60}Co .

i) Método de pré-irradiação: filmes de LDPE biaxialmente orientados (Goodfellow, 25 μm) foram irradiados em um acelerador EB no ar e baixa temperatura (a temperatura do filme ~ -10 °C foi obtida colocando-o sobre uma camada de gelo seco). Foi utilizado um acelerador de elétrons da *Radiation Dynamics Inc. USA*, modelo DC 1500/25/4 - JOB 188 com 1,5 MeV de energia máxima. Os filmes foram expostos à diferentes doses de radiação absorvida: 30, 70 e 100 kGy. A irradiação foi realizada com 10 kGy por passada, com taxa de dose de 39,97 kGy s^{-1} . A dose de radiação foi calculada usando a densidade e espessura do material. A energia utilizada foi de 0,55 MeV com uma corrente EB de 5,74 mA. As amostras irradiadas foram armazenadas em atmosfera de ar em um ultrafreezer com temperatura controlada a -40 °C por um período máximo de 7 dias. Para a etapa de enxertia, os filmes de LDPE previamente irradiados foram pesados e imersos em uma solução aquosa contendo 5% (v/v) de cloreto de 4-vinilbenzila (4-VBC, 90%, Sigma-Aldrich), com remoção prévia do inibidor por uma coluna de α -alumina (Sigma-Aldrich), e 1% (v/v) do surfactante 1-octil-2-pirrolidona (Sigma-Aldrich). A mistura foi desoxigenada com N_2 por 1 hora e então selada e aquecida a 55 °C e agitada por 5 horas.

ii) Método simultâneo, os filmes de LDPE foram imersos em uma solução de enxertia previamente preparada em tubos de centrífuga de quartzo de 50 mL. A solução de enxertia consiste em uma mistura (v/v) de Tween®20 (monolaurato de sorbitan de polietilenoglicol, Sigma-Aldrich), tolueno (Neon), 4-VBC (90%, Sigma-Aldrich, sem remoção de inibidores) e metanol (Exodo), na proporção de 1/27/28/44, respectivamente. Os tubos de quartzo com a solução de enxertia e filme de LDPE foram expostos a radiação em irradiador tipo Gammacell 220 da Atomic Energy of Canada Ltda. As doses absorvidas foram de 20, 25 e 30 kGy na taxa de dosagem de 0,5 kGy h^{-1} , portanto os tempos de reação variaram de 40 a 60 h.

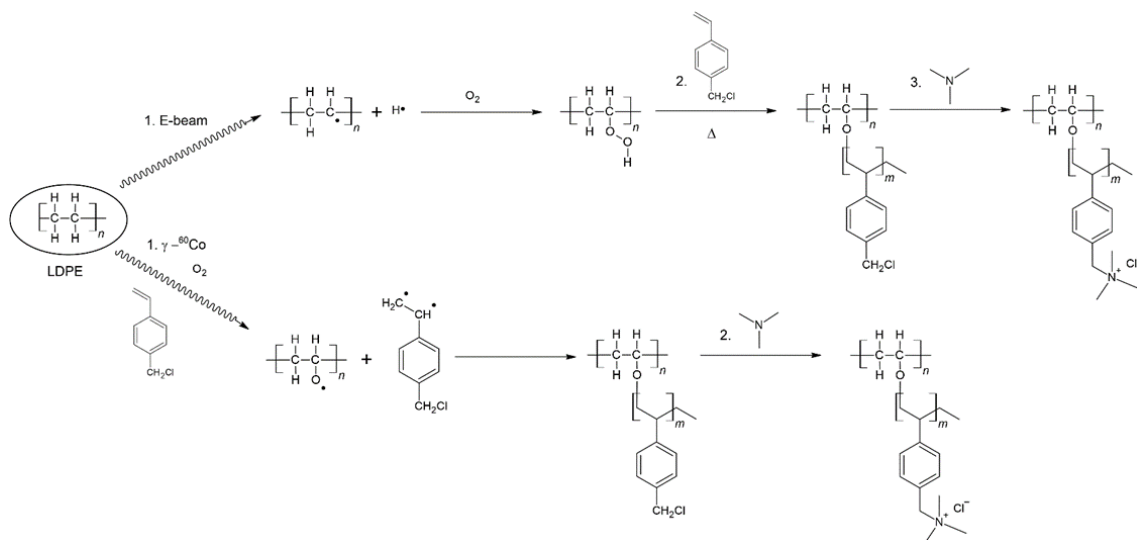
É importante mencionar que devido à taxa de dose, intrínseca a cada método, não seria possível obter altos grau de enxertia usando radiação γ para o PIM. Peróxidos e hidroperóxidos são instáveis a temperatura ambiente e sofreriam reações irreversíveis ou degradação oxidativa, diminuindo a disponibilidade de sítios ativos para a etapa de

enxertia. Além disso, não seria possível obter alto grau de enxertia usando EB para o método SM, uma vez que a taxa de dose é extremamente alta e o tempo de exposição à radiação é muito baixo [23].

Para ambos os métodos, os filmes de LDPE enxertados com VBC foram removidos da solução de enxertia e lavados com tolueno e acetona, seguido de secagem à temperatura ambiente (TA) por 12 h em estufa a vácuo. A aminação foi realizada por imersão do filme de LDPE-enxertado com solução aquosa de trimetilamina (TMA) (~45% vol. Sigma-Aldrich). As amostras foram mantidas em solução de TMA sob agitação por 24 h, seguidas de lavagem em água ultrapura (UPW, do inglês, *ultrapure water*) a 50 °C por 1 h. Todas as membranas foram convertidas em sua forma Cl⁻ por imersão em solução aquosa de NaCl (1 M) por cerca de 12 h com duas trocas adicionais de soluções a cada 2 h. Finalmente, as AEMs final foram armazenadas em UPW.

Na Figura 21 são mostradas as etapas de enxertia e aminação envolvidas na síntese de AEMs. No PIM (no topo da Figura 21), o filme de LDPE é irradiado no ar (etapa 1) formando peróxidos/hidroperóxidos, que reagem com o monômero (etapa 2) e posteriormente é aminado com TMA na etapa 3. No SM (na parte inferior do Esquema 1), o filme de LDPE é irradiado com o monômero na etapa 1, onde ocorre a enxertia concomitantemente, e é aminado com TMA na etapa 2. Os AEMs resultantes são referenciados de acordo com o método de enxertia e dose absorvida. Por exemplo, o termo 30-EB-PIM refere-se à amostra irradiada com 30 kGy no acelerador EB e enxertadas pelo método de pré-irradiação. O termo 20- γ -SM refere-se a amostra irradiada com 20 kGy por raios γ e enxertada pelo método simultâneo. Amostras somente enxertadas têm o prefixo “g” e os filmes irradiados (anteriores à etapa de enxertia) têm “irrad”, como nos exemplos: g-20- γ -SM e irrad-20- γ , respectivamente.

Figura 21 Representação das reações envolvidas na preparação de AEMs-LDPE-TMA pelo método de pré-irradiação (na parte superior) e pelo método simultâneo (na parte inferior).



Fonte: adaptado de [172]

3.2 Caracterização das AEMs

O DoG é uma medida gravimétrica da quantidade de enxertos que foram adicionados ao filme polimérico. O DoG de cada filme enxertado foi calculado de acordo com a Equação (8):

$$DoG (\%) = \frac{m_f - m_i}{m_i} \times 100 \quad (8)$$

, onde " m_f " é a massa da membrana após o enxerto e " m_i " é a massa inicial do filme de LDPE irradiado.

A absorção de água (WU) das AEMs em sua forma Cl^- foi calculada usando a Equação (9) [111]. A massa hidratada (m_{hid}) foi registrada após hidratar totalmente as AEMs em UPW por 24 h a temperatura ambiente e enxugá-las em papel de filtro para eliminar o excesso de água das amostras. A massa seca (m_s) foi medida após a secagem das amostras em estufa a vácuo durante 12 h a 50 °C.

$$WU (\%) = \frac{m_{hid} - m_s}{m_s} \times 100 \quad (9)$$

O intumescimento através do plano (TPS, do inglês, *through-plane swelling*) é uma medida sobre a capacidade de expansão da membrana no plano e foi calculado usando a Equação (10) [111].

$$TPS (\%) = \frac{t_{hid} - t_s}{t_s} \times 100 \quad (10)$$

, onde " t_{hid} " é a espessura da AEM hidratada e " t_s " é a espessura da AEM seca.

O IEC de cada AEM (Cl⁻), que representa indiretamente a quantidade de grupos funcionais em cada amostra, foi determinada usando um titulador automático (Titrino 848 Plus, Metrohm) equipado com um eletrodo seletivo de Cl⁻ seguindo um procedimento como descrito por Wang et al. [80].

Finalmente, o número de hidratação ou número de moléculas de água por ânion (λ) pode ser calculado de acordo com a Equação (11) [173].

$$\lambda = \frac{WU}{IEC (mmol/g) \times M_{H_2O} (g/mol)} \quad (11)$$

3.2.1 Espectroscopia Raman

Um espectrômetro FT-Raman (MultiRaman, Bruker Optics) com uma fonte de comprimento de onda do laser de excitação de 1064 nm foi usada para obter os espectros Raman do LDPE puro, filmes enxertados e AEMs finais (Cl⁻). A potência do laser foi de 600 mW e 128 varreduras foram realizadas. A homogeneidade da enxertia através da seção transversal dos filmes enxertados com VBC foi verificada por mapas registrados usando um equipamento Raman triple T64000 (Horiba Jobin-Yvon) acoplado a um microscópio, usando uma objetiva de 50x. As medidas foram realizadas usando um comprimento de onda do laser de 532 nm, potência de 2 mW, 5 s de tempo de exposição e 5 acumulações para cada espectro.

3.2.2 Teor de Gel

O teor de gel (TG) é um método indireto para determinar o grau de reticulação de uma amostra [174]. Os experimentos foram realizados com o objetivo de quantificar a fração insolúvel do filme polimérico (teor de gel). Para calcular o TG, os filmes de LDPE irradiados por EB (30, 70 e 100 kGy) e raios γ (20, 25 e 30 kGy) foram colocados em um extrator tipo Soxhlet. O processo de extração seguiu a norma ASTM D2765-16 [175] com poucas adaptações como segue: a fração solúvel das amostras de LDPE foi extraída com xileno por 3 h a 150 °C durante seis ciclos de extração. As amostras foram pesadas antes (aproximadamente 0,1 g) e após a extração, e o teor de gel foi calculado usando a Equação (12) [175]:

$$\text{Teor de Gel (\%)} = \frac{W_f}{W_i} \times 100 \quad (12)$$

, onde “ m_f ” é a massa final após a extração e “ m_i ” é a massa inicial do filme. As amostras foram secas a vácuo por 12 h a 50 °C e o peso final foi registrado quando um peso constante foi obtido. As medidas de TG foram feitas em triplicata.

3.2.3 Espalhamento de Raio-X em baixo ângulo (SAXS)

As medidas de SAXS foram realizadas a fim de obter informações sobre a morfologia das AEMs (forma Cl^-). Os experimentos foram conduzidos em um equipamento Xenocs nano-InXider SAXS, com distância amostra-detector de 938 mm e comprimento de onda de 1,541889 Å. Os dados foram coletados em um detector Pilatus 3 com tempo de exposição de 3660 s. A redução de dados e a subtração de *background* foram realizadas pelo programa Chama Xsact 1.8 X-ray Scattering Analysis.

3.2.4 Teste mecânico

As propriedades mecânicas foram analisadas por ensaio de tração uniaxial usando um instrumento de teste mecânico (modelo Instron 5567), com uma velocidade de alongamento de 2 mm min^{-1} em temperatura ambiente. Amostras retangulares (1 cm \times 5 cm) foram secas em estufa a vácuo a 50 °C antes das medidas. A espessura de cada amostra seca pode ser encontrada na Tabela 2. Um número mínimo de 5 espécimes de cada AEM (Cl^-) foi testado.

3.2.5 Espectroscopia de Impedância

A condutividade iônica (σ) das AEMs na forma Cl^- foi medida usando um analisador de resposta de frequência (Solartron 1260) na faixa de frequência de 0,1 Hz–10 MHz com amplitude ac de 100 mV. As amostras retangulares com dimensão de 1 cm \times 4 cm foram colocadas em um amostrador comercial de 4 sondas (FuelCon@ TrueXessory-PCM) com um controlador de temperatura externo. As medidas de condutividade foram realizadas na faixa de temperatura de 30–90 °C com umidade relativa (RH) de 100%. A condutividade no plano (σ) foi calculada usando a Equação (13) [176].

$$\sigma = \frac{d}{R \times w \times t} \quad (13)$$

, onde “d” é a distância entre os fios de detecção de tensão de Pt (1 cm), “R” é o valor da resistência iônica extraído das interceptações do eixo X de baixa frequência, “w” é a largura e “t” é a espessura das amostras hidratadas.

A σ das AEMs na forma OH^- foi determinada seguindo o procedimento descrito por Dekel et al. [143,144]. Para tanto, amostras retangulares de 1 cm \times 4 cm foram colocadas em uma solução KOH 1 M por 24 h. A amostra em sua forma OH^- foi colocada em uma célula de condutividade BT-112 de 4 sondas (Scribner Associates) e conectada a uma estação de teste de célula a combustível tipo Scribner Assoc. 850e. As medidas foram realizadas entre 30 e 90 °C, RH = 100% e fluxo constante de N_2 (99,9992%) de 0,5 L min^{-1} . Uma voltagem constante foi aplicada durante todo o experimento para evitar qualquer carbonatação na AEM, e para purgar rapidamente quaisquer espécies de HCO_3^- e CO_3^{2-} como descrito por Xinzhi Cao et al. [177], obtendo a chamada “*true OH⁻ conductivity*”. A tensão aplicada foi de 0,5 V e a corrente variou de 800 a 1000 μA . Uma varredura *dc* de -0,1 V a 0,1 V foi realizada usando um Autolab PGSTAT 302 N a cada 10 min, 6 vezes para cada temperatura da célula (após 2 h de condicionamento na temperatura definida). A resistência foi obtida pelo ajuste linear dos dados de tensão-corrente e a condutividade foi calculada usando a Equação (6) com $d = 0,425$ cm. Todos os experimentos desta seção foram feitos em $n = 3$ amostras de cada AEM.

3.3 Conjunto membrana-eletrodo (MEA), Teste de célula a combustível e Teste de estabilidade

O método do eletrodo de difusão de gás (GDE) foi usado para fabricar os eletrodos AEMFC. Pt/C (Alfa Aesar, Johnson Matthey HiSpec 4000, 40% de Pt em peso) foi usado como catalisador no cátodo e PtRu/C (Alfa Aesar, Johnson Matthey HiSpec 12100, 40% de Pt em peso e 20% de Ru em peso) foi usado no ânodo. A preparação da tinta seguiu um procedimento descrito por Omasta et al. [178]. Uma tinta catalítica à base de 2-propanol contendo 80% de catalisador e 20% de ionômero à base de ETFE foi pulverizada sobre um substrato difusor de gás de papel carbono tipo Toray TGP-H-60 (Alfa Aesar, não teflonado) e depois secos ao ar. O ionômero foi preparado seguindo o procedimento da referência [175]. Em resumo, 5 g de pó de ETFE (Fluon® Z-8820X, AGC Europe) foram irradiados com EB ao ar com dose absorvida de radiação de 100 kGy. Para a reação de enxertia, o pó irradiado foi imerso em solução aquosa contendo 5% (v/v) de uma mistura isomérica de 3- e 4-VBC (Sigma-Aldrich) e 1% (v/v) de 1-octil-2-pirrolidona (Sigma-Aldrich). A mistura foi desoxigenada por purga de N_2 por 1 h, depois selada e aquecida a 60 °C e mantida sob agitação por 24 h. O pó de ETFE enxertado foram lavados com tolueno por filtração e posteriormente secos a 50 °C por 5 h em estufa a vácuo. Para a etapa de aaminação, o pó de ETFE enxertados foram mantidos sob agitação em solução aquosa de TMA (~45% vol., Sigma-Aldrich) por 24 h, à temperatura ambiente. O ionômero foi lavado minuciosamente com água ultrapura fresca (UPW) por filtração à

vácuo e depois mantido em solução de NaCl (1 M) durante a noite, seguido de outra filtração à vácuo com UPW. Por fim, o pó de ETFE-TMA (Cl^-) foi seco a 50 °C em estufa a vácuo e moído em almofariz para dispersão das partículas. O IEC obtido foi de $1,97 \pm 0,01 \text{ mmol g}^{-1}$.

A área de superfície geométrica dos GDEs foi de $5,0 \text{ cm}^2$ e as cargas de Pt para ânodos e cátodos foram $0,50 \pm 0,03 \text{ mg cm}^{-2}$. Antes da etapa de fabricação do MEA, os eletrodos e a membrana foram imersos em uma solução de KOH (1 M) por 1 h, seguido de lavagem com água para remover o excesso de íons K^+ e OH^- . O MEA foi montado colocando o ânodo, cátodo e a AEMs ($4 \text{ cm} \times 4 \text{ cm}$) entre duas placas bipolares de grafite com canais de distribuição do tipo serpentina, aplicando um torque de 5,0 N m.

Os testes AEMFCs foram realizados em uma estação de testes de célula a combustível tipo Scribner Assoc. 850e. O ânodo foi alimentado com H_2 puro (99,999%), fluxo de $0,8 \text{ L min}^{-1}$, e o cátodo com O_2 puro (99,998%), vazão de $0,5 \text{ L min}^{-1}$. A célula a combustível foi mantida a 80 °C durante todos os experimentos e as melhores temperaturas foram encontradas para os umidificadores para cada AEM (na faixa de 77–80 °C) a pressão ambiente.

A estabilidade das AEMs foi obtida baseada no procedimento experimental descrito na seção 3.2.5 para a “*true OH⁻ conductivity*”. Antes dos experimentos, as amostras com 1 cm x 4 cm foram embebidas em solução de Na_2CO_3 1M por 24 h, sob agitação. A solução foi substituída 3 vezes para garantir a carbonatação completa das AEMs, seguida de lavagem com UPW para eliminar os íons remanescentes. A espessura das amostras foi medida em sua forma CO_3^{2-} . A membrana foi colocada em uma célula de condutividade (BT-112, Scribner Associates) acoplada a uma estação de testes 850e Scribner Associates Inc. As medidas foram realizadas sob atmosfera de nitrogênio (99,992%) sob fluxo de $0,5 \text{ L min}^{-1}$. Para a descarbonatação da amostra, a umidade relativa foi ajustada para 100% e temperatura de 40 °C. Uma corrente contínua de 200 μA foi aplicada com auxílio de um potenciostato externo, Autolab PGSTAT 302N, com o objetivo de substituir o íon carbonato por íon hidróxido. A resistência foi obtida pelo ajuste linear dos dados de tensão-corrente das medições de varredura *dc* (-0,1 a 0,1 V). A condutividade foi então calculada usando a Equação 13 apresentada na seção 3.2.5 deste Capítulo.

A descarbonatação total da AEM ocorre após 30 h (em média) e o processo foi monitorado aferindo a resistência da amostra a cada 30 min. Assumiu-se que a AEM estava completamente em sua forma hidróxido quando a condutividade máxima foi atingida e não houve variação significativa no valor medido. Por fim, os testes de estabilidade foram realizados a 60 °C, umidade relativa de 80% e corrente aplicada de

200 μA . A condutividade da amostra foi aferida a cada 30 min durante 100 h de operação. Os dados de estabilidade foram obtidos a partir da perda na condutividade percentual em função do tempo, após o ajuste linear dos dados resultantes.

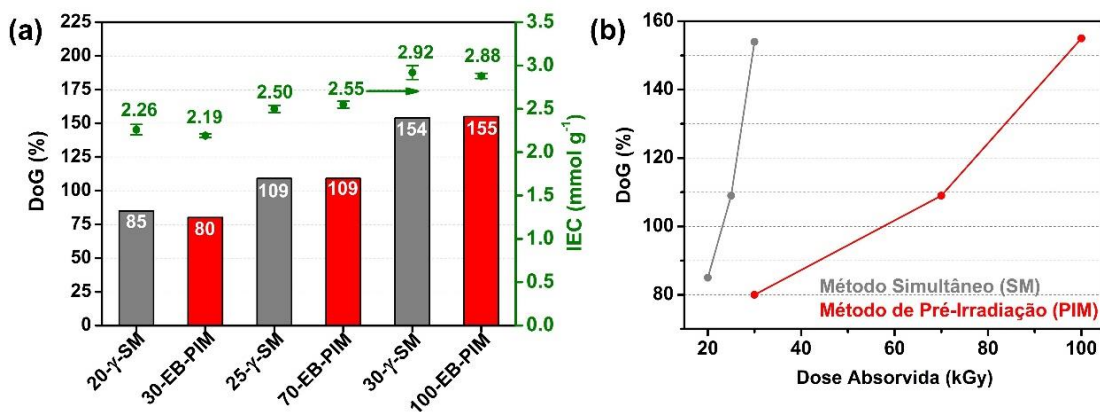
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Propriedades gerais das AEMs

Os filmes de LDPE foram enxertados por dois métodos distintos: i) pré-irradiação (PIM), utilizando EB, e ii) simultâneo (SM), utilizando raios gama (γ), ambos em atmosfera de ar e com diferentes doses. As AEMs enxertadas por SM foram irradiadas com 20, 25 e 30 kGy, enquanto as enxertadas por PIM foram irradiadas com doses de 30, 70 e 100 kGy. Essas doses de radiação foram escolhidas para obter AEMs com DoG e IEC comparáveis, permitindo uma análise sistemática dos efeitos físico-químicos e morfológicos inerentes introduzidos por cada método de enxertia.

Na Figura 22a é mostrado os valores DoG e IEC para AEMs baseadas em LDPE funcionalizado com TMA e preparadas por PIM e SM. Basicamente, membranas com DoGs semelhantes também possuem IECs semelhantes, indicando que o método de síntese não interfere no parâmetro IEC, que está diretamente relacionado ao DoG. É interessante notar que o DoG aumenta com o aumento da dose absorvida de radiação em uma taxa mais rápida para amostras irradiadas por raios γ (SM), do que para aquelas irradiadas por EB (PIM), conforme é observado na Figura 22b. No caso de amostras γ -SM, o DoG aumenta de 85 para 154% com o aumento da dose absorvida de 20 para 30 kGy, enquanto as membranas sintetizadas por PIM requerem 30 kGy para atingir 80% de DoG e 100 kGy para atingir 155%. Isso ocorre porque no SM tanto a formação de radicais livres quanto a reação de enxertia ocorrem concomitantemente. Já no PIM, em que apenas a matriz polimérica é exposta à radiação ionizante, ocorre a enxertia em uma reação posterior. Neste método, os radicais livres formados no polímero base reagem com o O_2 do ar para formar peróxidos e hidroperóxidos (ver reações 5 a 7 na Figura 23), que estarão em contato com uma solução de monômero não-irradiado.

Figura 22. a) O DoG e IEC das AEMs baseadas em LDPE enxertadas pelo método simultâneo (SM – barras cinza-claros) e método de pré-irradiação (PIM – barras vermelhas). b) A relação DoG *versus* dose absorvida para cada método.



Fonte: adaptado de [172]

Em SM, os radicais livres formados na solução do monômero também podem reagir instantaneamente uns com os outros, formando homopolímeros. Neste método, ambas as reações (homopolimerização e enxertia) competem dependendo da taxa de dose de raios γ e da composição do meio. Por outro lado, no PIM há baixa homopolimerização, pois o monômero não é irradiado. Nesse método, durante a reação de enxertia, as espécies peróxidos/hidroperóxidos são decompostos em radicais livres (ativados termicamente), que então iniciam a enxertia, entretanto, nem todos os radicais encontrarão uma molécula de monômero para reagir. Assim, o PIM requer mais radicais do que o SM para atingir o mesmo DoG, exigindo maiores doses de radiação absorvida. Na Tabela 1 é apresentado o comportamento do DoG e IEC para outros valores de dose absorvida de radiação. O aumento da dose para a amostra 50- γ -SM aumenta o DoG que é acompanhado pelo IEC, entretanto, isso causa uma forte fragilização da amostra. No sentido oposto, diminuir a dose de irradiação no método PIM gera AEMs com baixos valores de IEC, comprometendo o desempenho eletroquímico das amostras.

Tabela 1. Os valores de DoG e IEC das AEMs-LDPE enxertadas pelo método SM ou PIM como uma tentativa de usar dose maior em SM e dose menores em PIM.

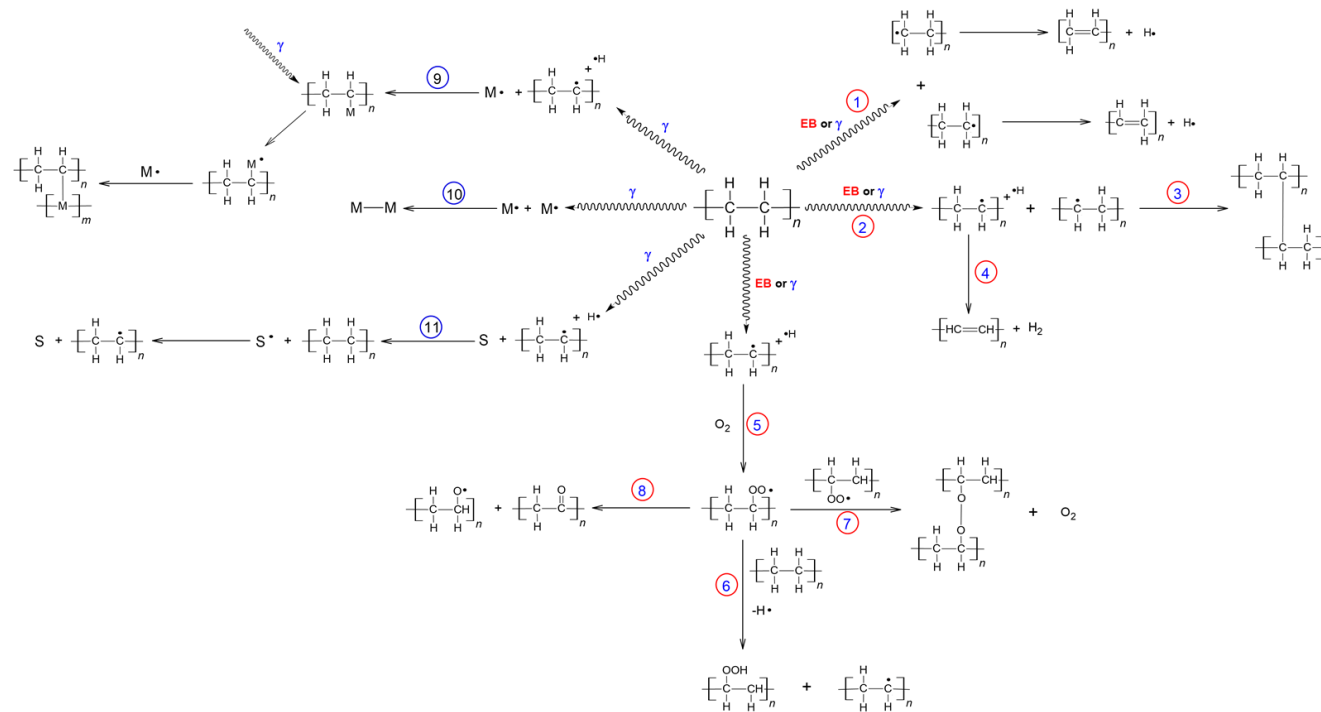
AEM	Condições			DoG %	IEC mmol g ⁻¹
	Dose (kGy)	Fonte	Método		
50-γ-SM*	50	Raios γ	SM	457	3.64 ± 0.03
5-EB-PIM	5	<i>e-beam</i>	PIM	20	1.22 ± 0.08**
10-EB-PIM	10	<i>e-beam</i>	PIM	30	1.54 ± 0.07**

*Membrana extremamente frágil para medir qualquer outra propriedade.

** Baixos IECs, não interessantes para aplicação AEMFC.

A Figura 23 mostra as principais reações que ocorrem durante os dois processos de irradiação. Devido à alta energia envolvida, outras reações concorrentes ocorrem durante a irradiação da matriz do polímero, como reações de reticulação e cisão de cadeia, que também afetam o rendimento da enxertia. Essas reações são mais pronunciadas durante a irradiação com EB do que com raios γ devido às diferenças nas taxas de dose absorvida utilizadas em cada método [17].

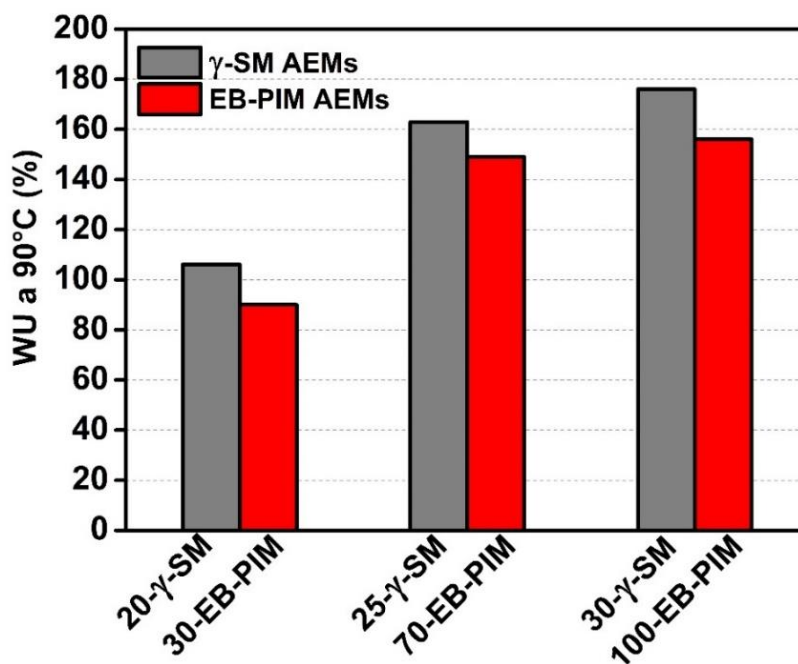
Figura 23. Reação 1: formação de macrorradicais na irradiação com subsequente formação de insaturações devido à cisão C–C; reação 2: abstração de hidrogênio e formação de macrorradicais alquil, com posterior formação de reticulação por reação entre dois radicais adjacentes (reação 3) ou formação de estrutura insaturada por liberação de H₂ (reação 4); reação 5: formação de radicais peróxido após contato com O₂ levando à reação 5, formação de hidroperóxidos, ou reação 7, radicais peróxido reagindo para formar alquilperóxidos, ou reação 8, formação de grupo carbonila resultando em cisão da cadeia. As reações 9-11 ocorrem apenas no SM, onde o solvente (S), monômero (M) e matriz polimérica (LDPE) são expostos à radiação ionizante. A reação 9 mostra a enxertia de M na matriz polimérica através da reação radicalar, com posterior crescimento da cadeia de M. A reação 10 é a homopolimerização devido à reação entre radicais do monômeros. A reação 11 mostra possível formação de radicais em S com posterior transferência de radicais para a matriz polimérica.



Fonte: adaptado de [172]

Os resultados obtidos a partir das AEMs produzidas pelos métodos PIM e SM, como WU, número de moléculas de água por ânion (λ) e TPS são resumidos na Tabela 2. Uma correlação direta entre DoG e IEC resulta da capacidade de ambos os métodos em promover enxertia de monômeros equivalentes mesmo em diferentes doses absorvidas. No entanto, AEMs com DoG e IEC semelhantes, produzidos por SM e PIM, resultaram em WU distintas. As AEMs sintetizadas por SM exibiram maior WU do que as AEMs correspondentes produzidas por PIM. As medidas de WU após imersão das amostras em água a 90 °C por 1 h são mostradas na Figura 24, e demonstram que diferentemente de DoG e IEC, a capacidade de absorção de água é notavelmente dependente da metodologia de enxertia.

Figura 24. WU das AEMs agrupados em pares com IECs semelhantes após 1 h mergulhadas em água a 90 °C.



Fonte: adaptado de [172]

Essa característica também refletiu nos valores de λ e TPS, que são parâmetros dependentes da hidratação, evidenciando que EB-PIM AEMs com menores WU resultam em menores λ e TPS do que as correspondentes γ -SM-AEMs. Em resumo, os resultados experimentais combinados indicam que ambos os métodos de enxertia produzem AEMs com DoGs equivalentes e, conseqüentemente, IECs semelhantes, mas com propriedades distintas associadas à absorção de água (WU, λ e TPS).

Tabela 2. Resumo das propriedades relacionadas à água das AEMs baseadas em LDPE enxertados por PIM ou SM, e aminados com TMA.

AEM	Irradiação e Enxertia			WU (%)	λ	t_{hid} (μm)	t_{sec} (μm)	TPS (%)
	Dose (kGy)	Fonte	Método					
20- γ -SM	20	γ	SM	69 ± 2	17	49	45	9
30-EB-PIM	30	EB	PIM	52 ± 4	13	49	47	4
25- γ -SM	25	γ	SM	89 ± 5	20	54	47	15
70-EB-PIM	70	EB	PIM	76 ± 3	16	57	54	6
30- γ -SM	30	γ	SM	109 ± 5	21	60	53	13
100-EB-PIM	100	EB	PIM	95 ± 4	18	67	61	10

As diferenças observadas em WU e TPS estão possivelmente relacionadas a propriedades microestruturais distintas devido a diferentes reações competitivas de reticulação e cisão que ocorrem durante as irradiações com raios- γ ou EB. A reticulação promove a formação de uma densa rede polimérica tridimensional com aumento do peso molecular [179]. Polímeros com alta grau de reticulação geralmente retêm menos água devido ao baixo volume livre entre as cadeias poliméricas que dificulta a acomodação das moléculas de água [180]. Uma característica semelhante foi relatada por Gao et al. [180] em AEMs, mostrando uma diminuição gradual no WU e grau de intumescimento com o aumento do grau de reticulação.

Determinar da extensão da reticulação de AEMs é essencial para entender suas propriedades intrínsecas. O teor de gel (TG) nos filmes de LDPE apenas irradiados após extração com solvente [174] foi determinado, onde foi possível inferir a reticulação nas amostras estudadas. As cadeias de LDPE efetivamente interligadas não são extraíveis por um solvente adequado como o xileno, sendo a quantidade da parte insolúvel do polímero, determinada pelo TG, diretamente relacionada ao grau de reticulação. Os TGs das amostras irradiadas por raios- γ foram determinados para filmes irradiados ao ar sem solução de monômero, para evitar qualquer interferência de cadeias enxertadas, e são listados na Tabela 3.

Tabela 3. Teor de Gel (TG) para filmes de LDPE puro e filmes LDPE irradiados por raios γ ou *e-beam*.

Amostra	Dose (kGy)	TG (%)
LDPE puro	-	0
Irrad-30-EB	30	42
Irrad-70-EB	70	60
Irrad-100-EB	100	69
Irrad-20-γ	20	8
Irrad-25-γ	25	11
Irrad-30-γ	30	11

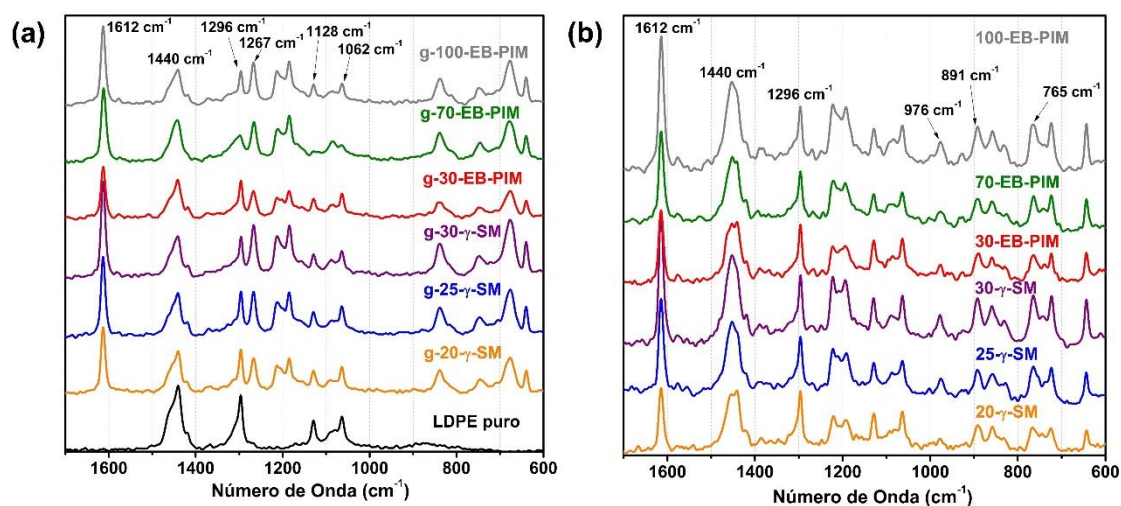
Os resultados observados na Tabela 3 evidenciam que a concentração de reticulação nas amostras de filmes de LDPE irradiados com EB é consideravelmente maior quando comparada com as amostras irradiadas com raios- γ . Além disso, o TG aumenta com a dose absorvida, o que está relacionado à formação de um grande número de radicais livres formados em altas doses, com significativa probabilidade de recombinação, principalmente nas amostras EB. Um fato interessante é que filmes irradiados com raios- γ no ar mostraram TG excepcionalmente baixo (<11%), mesmo na ausência de solução de monômero durante a irradiação. Como não há radicais monoméricos reagindo com o filme de LDPE, esperava-se alguma reticulação entre as cadeias, especialmente a 30 kGy. Amostras irradiadas com 30 kGy pelas duas técnicas diferentes (irrad-30-EB e irrad-30- γ) indicam como a taxa de dose afeta a extensão das reações entre os radicais livres formados na matriz do polímero. Esses radicais são do mesmo tipo, independentemente da fonte de radiação utilizada (mostrado na Figura 23). Porém, na irradiação com raios- γ , a taxa de dose é tão baixa, comparada ao EB, que os radicais livres preferem participar de reações reversíveis a se recombinarem, voltando à forma inicial. Isso resulta em menor TG em comparação com a amostra correspondente irradiada por EB usando a mesma dose absorvida. É importante considerar que quando o filme de LDPE está em imerso na solução monomérica, no caso das γ -SM-AEMs, a extensão da reticulação possivelmente seja ainda menor, devido à competitividade das reações que envolvem radicais livres de monômeros em alta concentração.

4.2 Estrutura molecular e Homogeneidade da enxertia

Os espectros Raman de filmes de LDPE puro, LDPE enxertados com 4-VBC e as AEMs funcionalizados com TMA são mostrados na Figura 25. O espectro do filme LDPE puro (Figura 25a) apresentou quatro bandas principais em 1440, 1296, 1128 e 1062 cm^{-1} . As bandas em 1440 e 1296 cm^{-1} correspondem a deformações dos grupos $-\text{CH}_2$, e 1128 e 1062 cm^{-1} estão relacionados ao modo de alongamento C-C [13]. Quando o 4-VBC foi adicionado ao LDPE - seja na pré-irradiação ou na enxertia simultânea - novas bandas foram detectadas: 1612 cm^{-1} , característico das vibrações do anel aromático do 4-VBC; 1267 cm^{-1} , que está relacionado ao modo de oscilação $-\text{CH}_2$ do grupo $-\text{CH}_2\text{Cl}$; e picos entre 600 e 800 cm^{-1} que correspondem ao alongamento da ligação C-Cl [13]. Nas AEMs funcionalizadas com TMA (Figura 25b) a banda em 1267 cm^{-1} está ausente porque o grupo $-\text{CH}_2\text{Cl}$ é substituído pelo grupo amônio quaternário. Os grupos funcionais baseados em TMA foram identificados pelas bandas bem definidas em 976, 891 e 765 cm^{-1} , que estão associadas a grupos catiônicos de trimetilamina [90]. Não foram

observadas diferenças notáveis entre as AEMs sintetizadas pelos diferentes métodos, indicando que a estrutura molecular é preservada independentemente do método RIG.

Figura 25. Espectros Raman de a) filme de LDPE puro (linha preta), filmes de LDPE enxertados com 4-VBC enxertados pelos diferentes métodos e doses (simultâneo: amostras “g- γ -SM” e pré-irradiação: amostras “g-EB-PIM”), e b) AEMs aminadas com TMA. Laser $\lambda = 1064$ nm.

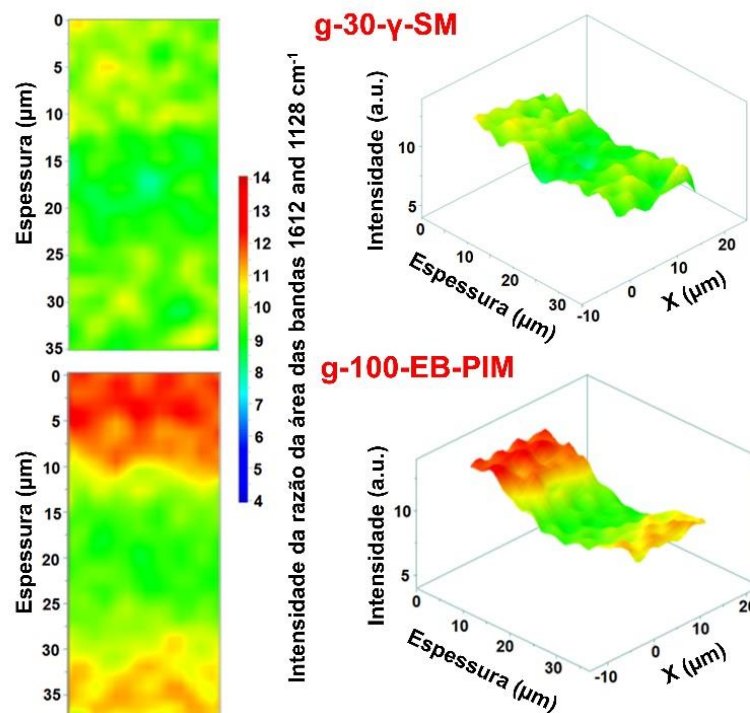


Fonte: adaptado de [172]

A homogeneidade dos filmes após a enxertia foi verificada por microscopia Raman, e mapas da seção transversal das amostras com o maior grau de enxertia de cada método (amostras g-30- γ -SM e g-100-EB-PIM) foram gerados conforme mostrado na Figura 26. As cores representam a intensidade da razão de área das bandas integrado em 1612 e 1128 cm^{-1} , relacionados ao 4-VBC e LDPE, respectivamente. É possível observar que em ambas as amostras a enxertia não é homogênea em toda a espessura, sendo mais concentrada na superfície. A menor concentração no *bulk* das amostras é consistente com a teoria conhecida como *grafting front mechanism* [50], no qual a reação de enxertia se inicia na superfície do filme e, conforme a reação acontece, o intumescimento do filme ocorre por um gradiente de difusão do monômero que acontece na superfície para o *bulk* [50]. Tal mecanismo e a homogeneidade final dependem de vários parâmetros, como tempo de reação, solvente e temperatura [81]. No caso das γ -SM-AEMs, espera-se uma enxertia mais homogênea devido à baixa taxa de dose absorvida (0,5 kGy h^{-1}). Uma taxa de dose tão baixa fornecida pela radiação γ requer tempos de reação mais longos para o SM do que para o PIM (usando EB), assim, o monômero tem um tempo maior para se difundir através da espessura (60 h *versus* 5 h para SM e PIM, respectivamente). Além disso, o tolueno na mistura de solventes aumenta a acessibilidade do monômero aos locais de enxertia por meio do inchaço do filme polimérico, favorecendo a

reação de enxertia [17]. No método PIM, a presença de um solvente muito polar (água), que tem baixa solubilidade para o polímero enxertado e baixa capacidade de intumescimento do filme de LDPE, favorece a enxertia da superfície, apesar de aumentar a cinética da reação [81]. Por outro lado, um alto grau de reticulação nessas amostras pode dificultar a difusão do monômero, resultando em enxertia heterogênea através da espessura da membrana [17]. Os mapas da Figura 26 mostram que a enxertia ocorreu ao longo da espessura do LDPE em ambos os métodos de enxertia, mas está mais concentrada nas superfícies, característica mais evidente em amostras PIM.

Figura 26. Mapas da seção transversal dos filmes de LDPE enxertados com 4-VBC por a) método simultâneo (amostra g-30- γ -SM) e b) método pré-irradiação (amostra g-100-EB-PIM). A escala de cores representa a razão da área do pico entre os picos 1612 cm^{-1} e 1128 cm^{-1} (referente ao anel aromático do 4-VBC *versus* LDPE).



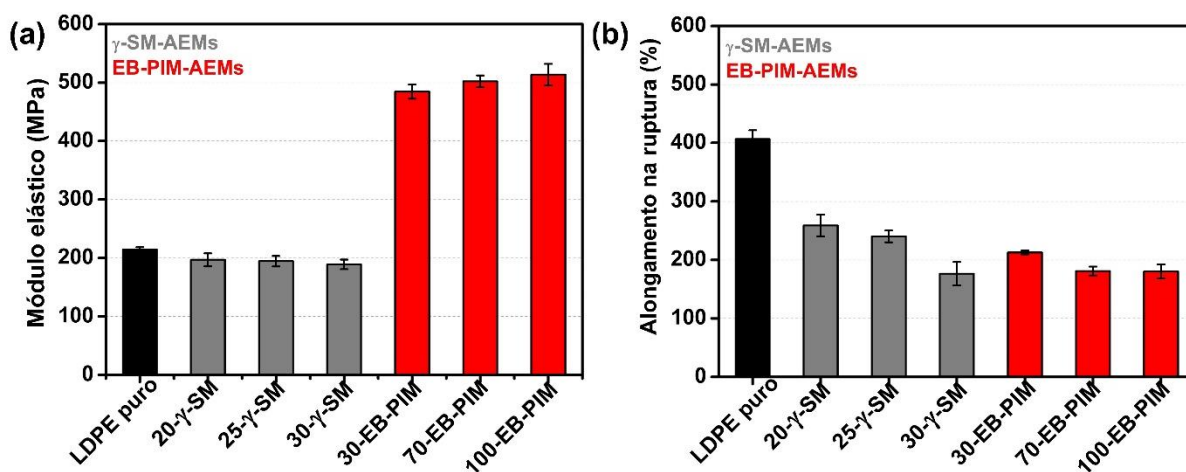
Fonte: adaptado de [172]

4.3 Propriedades mecânicas

A integridade física da AEM é crucial para garantir uma operação de célula a combustível a longo prazo. Para avaliar o efeito do método de enxertia nas propriedades mecânicas do AEM, foram realizados testes de tração uniaxial conforme mostrado na Figura 27. O comportamento mecânico das AEMs é afetado tanto pela irradiação – essencialmente por uma competição entre formação de reticulação e cisão da cadeia – quanto pelas etapas de enxertia e aminação. Na

Figura 27 é mostrada a influência do método de enxertia nas propriedades mecânicas das AEMs. Avaliando EB-PIM-AEMs com diferentes DoGs é possível observar um pequeno aumento no módulo de elasticidade com o aumento da dose de radiação (Figura 27a). Tal achado está possivelmente associado ao aumento da dose absorvida de irradiação e não à quantidade de monômero enxertado na matriz do polímero. Esta característica é um indicativo do maior grau de reticulação nessas amostras, em boa concordância com os valores de TG, que também aumentaram com a dose absorvida (consulte a Tabela 2). Por outro lado, não há diferenças significativas no módulo de elasticidade entre as 3 amostras de γ -SM-AEMs, uma vez que o grau de reticulação é muito baixa em todas elas, corroborando, assim, os valores de TG.

Figura 27. Propriedades mecânicas do filme LDPE puro; AEMs preparadas pelo método simultâneo (20- γ -SM, 25- γ -SM e 30- γ -SM); e método de pré-irradiação (30-EB-PIM, 70-EB-PIM e 100-EB-PIM): a) Módulo elástico; b) Alongamento na ruptura.



Fonte: adaptado de [172]

Ao comparar as AEMs sintetizados pelos métodos PIM e SM, é possível observar que as EB-PIM-AEMs apresentam valores de módulo de elasticidade significativamente maiores do que para γ -SM-AEMs. Esse observado é consistente com a reação de reticulação preferencial na matriz do LDPE para amostras de EB-PIM-AEM, que contribui para o reforço da estrutura do polímero. Analisando 30- γ -SM e 30-EB-PIM, na Figura 27a, é possível inferir que o reforço na matriz do polímero é fortemente dependente do tipo de irradiação (relacionado ao método de enxertia) e não da quantidade de dose absorvida. A amostra 30-EB-PIM exibe um aumento de quase três vezes no módulo de elasticidade em comparação com a amostra 30- γ -SM (485 e 189 MPa, respectivamente), apesar de apresentar DoGs diferentes. Em geral, o módulo de elasticidade aumenta com o aumento da densidade de reticulação para um material mais rígido.

Além disso, uma densidade de reticulação extremamente alta pode produzir um material frágil, reduzindo sua capacidade de alongamento.

O alongamento na ruptura das AEMs (Figura 27b) mostra uma dependência menos pronunciada do método de enxertia. Apesar da diferença apreciável no módulo de elasticidade entre as EB-PIM-AEMs e γ -SM-AEMs, a variação nos valores de alongamento na ruptura é menos evidente. Isso indica que o reforço proporcionado pela reticulação nas AEMs EB-PIM não fragilizou as amostras, preservando sua capacidade de alongamento. Assim, o comportamento do alongamento na ruptura e os valores do módulo de elasticidade indicam que as EB-PIM-AEMs possuem propriedades mecânicas aprimoradas em comparação às γ -SM-AEMs.

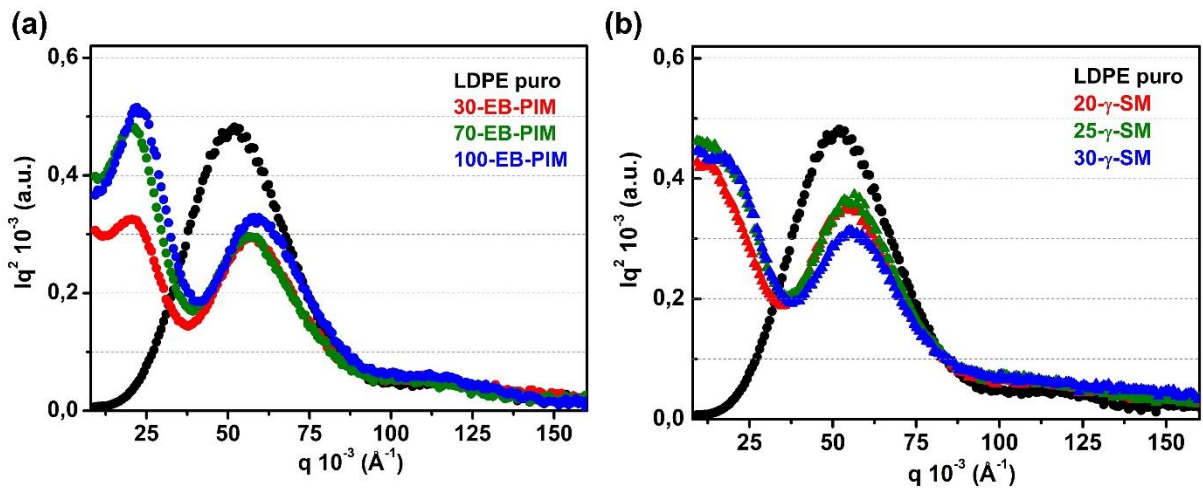
4.4 Microestrutura

O grau de reticulação na membrana, a absorção de água, e conseqüentemente as propriedades mecânicas estão estritamente relacionadas com as modificações microestruturais nos filmes de LDPE resultante de cada método RIG. A microestrutura da AEM determina a distribuição de água, o tamanho dos clusters iônicos e a interface entre domínios hidrofílicos e hidrofóbicos. Tais características, por sua vez, influenciam os processos de transporte de água e íons na AEM [181]. Medidas de SAXS foram realizadas em amostras secas, a fim de compreender as diferenças na microestrutura entre EB-PIM-AEMs e γ -SM-AEMs. O *long period* (D) é conhecido como a soma das espessuras das camadas cristalina e amorfa da amostra. O D pode ser calculado através do espalhamento máximo do perfil SAXS ($D = 2\pi/q$) que indica a microfase de separação. Portanto, as análises SAXS foram baseadas nas eventuais variações do parâmetro D .

A Figura 28 mostra os perfis SAXS gerados pela correção Lorentz do LDPE puro e AEMs. O típico pico D do LDPE puro aparece em torno de $q = 0,052 \text{ \AA}^{-1}$ ($D_1 = 12,0 \text{ nm}$). Por outro lado, a EB-PIM-AEMs, na Figura 28a é mostrado um deslocamento do pico D para ângulos mais altos, $q \sim 0,058 \text{ \AA}^{-1}$, e uma diminuição na intensidade em comparação com o filme LDPE puro. A mudança de pico para maiores ângulos está associada à redução dos tamanhos D_1 , $D_1 = 11,0 \text{ nm}$ para 30 e 70-EB-PIM e $D_1 = 10,7 \text{ nm}$ para 100-EB-PIM, e a redução da intensidade está associada a uma alteração na concentração de estruturas lamelares e fase amorfa. Além disso, nas EB-PIM-AEMs, é possível observar um novo pico agudo em ângulos baixos ($q \sim 0,022 \text{ \AA}^{-1}$) indicando a formação de uma nova separação de fases introduzida pelas etapas de síntese. Este novo pico parece estar relacionado aos domínios iônicos das AEMs, uma

vez que a adição de grupos amônio quaternário, ligados às cadeias de poli(VBC), introduz caráter hidrofílico às AEMs. A separação de fases entre domínios hidrofóbicos e hidrofílicos é importante para o transporte de íons OH^- . Domínios hidrofílicos bem conectados normalmente facilitam a condução iônica, enquanto a fase hidrofóbica é responsável pela estabilidade mecânica da membrana [181]. As distâncias interdomínios de baixo ângulo (D_2) são ~ 3 vezes maiores que o D para LDPE. Tamanhos semelhantes foram encontrados para domínios hidrofílicos de AEMs por Jae-Hong Choi et al. [182] (30 nm) e Pepa Cotanda et al. [183] (26–63 nm). Isso está de acordo com o fato de que os ânions precisam de um tamanho de domínio maior para serem transportados em comparação com o H^+ , sem o efeito estérico causado pelas fases hidrofóbicas [181].

Figura 28. Perfis SAXS com a correção Lorentz para LDPE puro (linhas pretas) e AEMs a) enxertados pelo método de pré-irradiação e b) enxertados pelo método simultâneo.

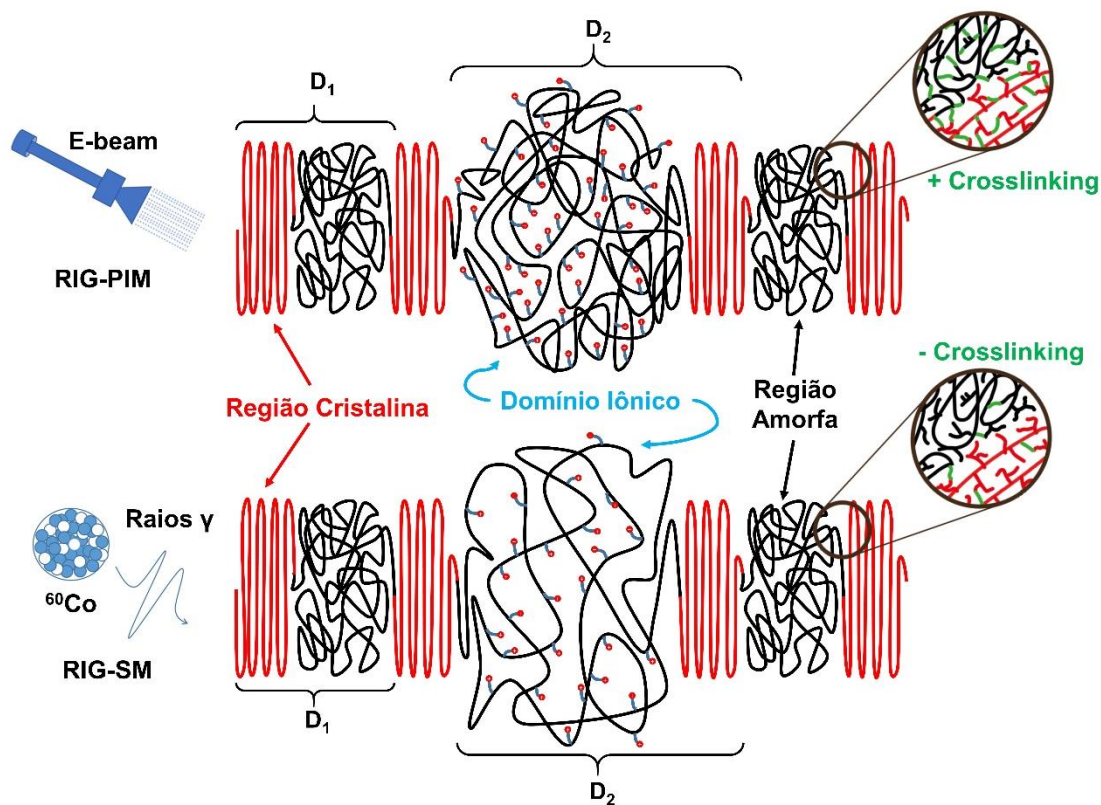


Fonte: adaptado de [172]

Na Figura 28b é mostrado o D em ângulos mais altos para as γ -SM-AEMs, que está relacionado ao LDPE, indicando uma diminuição nos tamanhos do *long period* ($q \sim 0,056 \text{ \AA}^{-1}$, $D_1 = 11,3$ para todas as γ -SM-AEMs) em comparação com filme LDPE puro ($D_1 = 12,0$ nm). No entanto, nas γ -SM AEMs, o pico em baixo ângulo, $q < 0,025 \text{ \AA}^{-1}$, é muito menos intenso e menos distinto quando comparado às EB-PIM-AEMs. Assim, a diferença neste pico entre os γ -SM-AEMs e EB-PIM-AEMs mostra inequivocamente uma correlação entre a morfologia da amostra e o método de enxertia. Nesse contexto, um modelo microestrutural é proposto na Figura 29 como uma tentativa em mostrar as possíveis microestruturas das γ -SM-AEMs e EB-PIM-AEMs e seus respectivos D_1 e D_2 . Nesta representação, pode-se observar que os domínios iônicos parecem ser mais organizados em EB-PIM-AEMs do que em γ -SM-AEMs. Nas

amostras EB-PIM-AEM, a maior concentração de centros de espalhamento gera um pico de espalhamento mais evidente.

Figura 29. Modelo do perfil estrutural das AEMs sintetizados por PIM e SM. D_1 representa o tamanho do *long period* relacionado à estrutura de LDPE e D_2 está relacionado ao tamanho dos domínios iônicos.



Fonte: adaptado de [172]

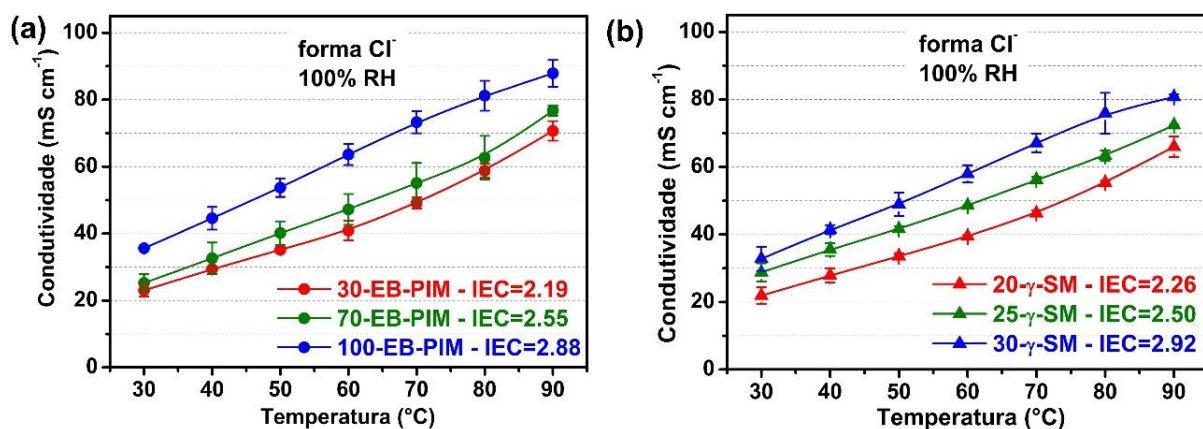
Os contrastes observados na microestrutura para os dois tipos de AEMs podem ser explicados pelas diferenças no grau de reticulação e homogeneidade dos enxertos. Além disso, o arranjo de grupos iônicos através das membranas está principalmente associado à microestrutura da AEM e influencia os mecanismos de transporte de água e íons. Portanto, a variação na morfologia causada pelo método escolhido certamente permitirá que a água seja distribuída de forma diferente em ambos tipos de AEMs durante a operação AEMFC.

4.5 Propriedades eletroquímicas

Na Figura 30 são apresentados os resultados de condutividade iônica em função da temperatura, σ (T), das AEMs na forma Cl^- para $\text{RH} = 100\%$. Os perfis de σ (T) apresentam comportamento termicamente ativado, e o IEC tem uma dependência direta com a condutividade das AEMs. Amostras com IECs semelhantes, sintetizadas por PIM e SM, exibem σ (T) comparável (consulte o APÊNDICE 1 para melhor visualização), assim há uma relação

proporcional em aumentar o IEC e σ (T) das AEMs. Os gráficos de $\ln \sigma$ (S cm^{-1}) versus $1000/T$ (temperatura em Kelvin), (consulte o APÊNDICE 2), seguem um comportamento de Arrhenius [184]. As energias de ativação calculadas (E_a) [185] das AEMs na forma Cl^- variaram de 13,9 a 16,6 kJ mol^{-1} e estão descritas no APÊNDICE 2. Curiosamente, a dependência da σ (T) com o IEC difere quando se substitui o ânion Cl^- por OH^- conforme mostrado na Figura 31. Na forma OH^- , AEMs com IECs semelhantes (25- γ -SM e 70-EB-PIM) apresentaram σ (T) diferentes, como 220 e 240 mS cm^{-1} a 80 °C, respectivamente. Vale ressaltar que as medidas em OH^- são normalmente afetadas pelo CO_2 no ar, promovendo a formação de espécies de $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ [186]. Para evitar qualquer carbonatação, uma tensão constante de 0,5 V foi aplicada durante todos os experimentos [143,144]. Em tal condição, os íons hidróxido são produzidos no cátodo pela quebra da água e os íons gerados purgam as espécies de bicarbonato na forma de CO_2 , o que permite que a AEM esteja em sua forma totalmente OH^- [177]. Os valores de E_a obtidos para AEMs na forma OH^- de 11,7 e 12,8 kJ mol^{-1} , para 70-EB-PIM e 25- γ -SM AEMs, respectivamente, são semelhantes aos encontrados na literatura para AEMs funcionalizadas com TMA [187]. A pequena diferença em E_a para difusão de hidróxido entre essas duas AEMs pode estar relacionada nos valores de λ [184].

Figura 30. A dependência da temperatura com condutividade iônica a 100% de RH das AEMs sintetizados pelo a) método de pré-irradiação e b) pelo método simultâneo na forma Cl^- .

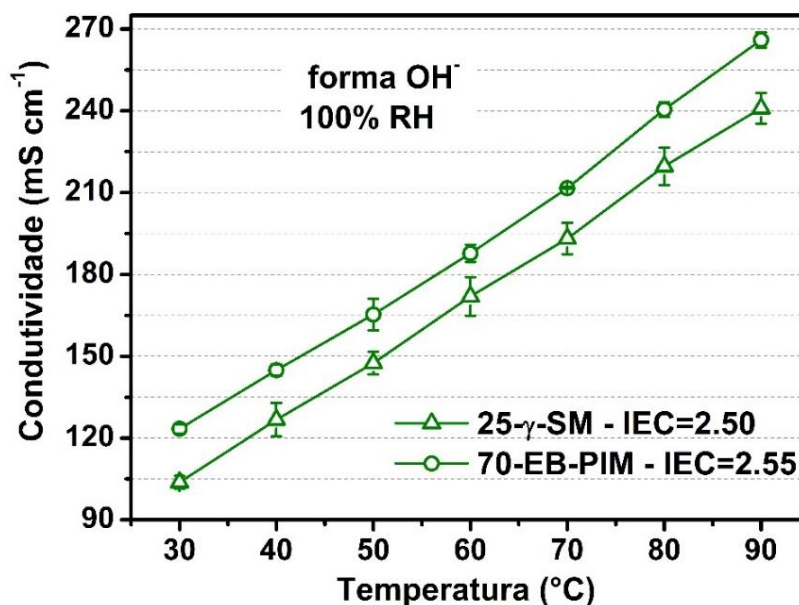


Fonte: adaptado de [172]

Os contrastes observados entre as condutividades de Cl^- e OH^- podem ser explicados pelo fato de que os grupos OH^- são transportados por dois mecanismos na membrana, enquanto o Cl^- é transportado apenas por um. O mecanismo veicular (i), onde o íon se move entre os grupos amônio por difusão/migração ou convecção [188,189], está disponível para íons OH^- e Cl^- . Enquanto isso, o mecanismo de Grothuss (ii) é acessível apenas para OH^- , no qual esse íon é transportado através da quebra e formação da ligação O–H com moléculas de água [190,191],

exigindo menor energia de ativação do que em (i). Ambos os mecanismos são fortemente dependentes da quantidade de água na membrana, no entanto, níveis de hidratação muito altos podem resultar em uma diminuição na densidade dos portadores de carga [192]. As propriedades microestruturais da AEM também desempenham um papel importante no transporte de íons [188], facilitando ou inibindo os mecanismos mencionados. Neste contexto, a absorção de água e a morfologia dos AEMs podem afetar a condutividade do hidróxido apesar de IECs semelhantes. Por outro lado, como o Cl^- é transportado apenas via mecanismo veicular [189], a condutividade não parece ser afetada pelo método de síntese AEM. Nesse caso, a propriedade mais importante que afeta esse parâmetro é a quantidade de QAs presentes na amostra, portanto, o IEC. Ao comparar amostras irradiadas com a mesma dose e preparadas pelos dois métodos diferentes (30-EB-PIM e 30- γ -SM AEMs), fica evidente que a condutividade iônica não está relacionada à dose absorvida, mas ao número de grupos funcionais na membrana. Assim, considerando a mesma dose absorvida, a condutividade iônica depende da metodologia de enxertia utilizada.

Figura 31. Dependência da temperatura com a “true OH⁻ conductivity” a 100% de RH das AEMs 25- γ -SM e 70-EB-PIM (as barras de desvio padrão para 70-EB-PIM são muito pequenas e em alguns pontos aparecem sobrepostas ou dentro dos círculos de dados).

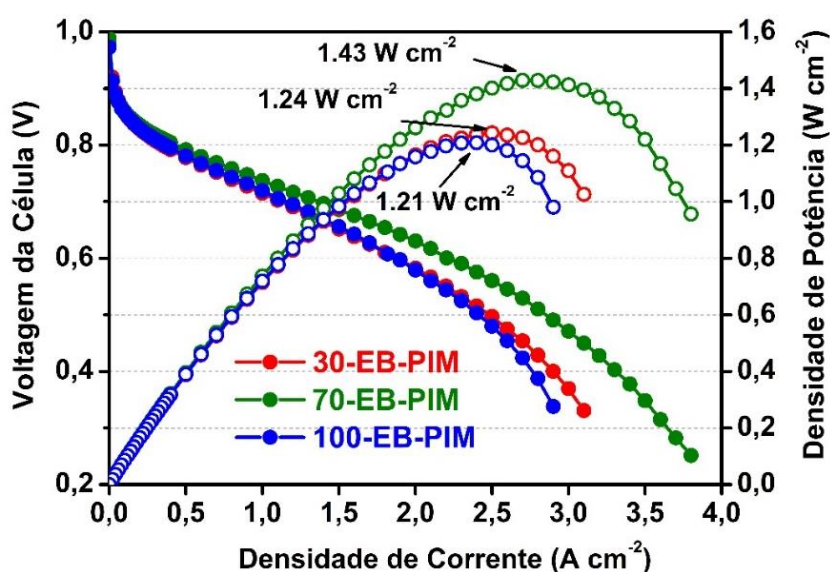


Fonte: adaptado de [172]

Um dos objetivos deste estudo é reunir evidências experimentais que possam levar a um melhor entendimento da influência do método de enxertia nas propriedades físico-químicas fundamentais das AEMs, que refletem no desempenho e durabilidade de células a combustível. Nesse contexto, as Figuras 32 e 33 mostram as curvas de polarização de AEMFCs operando a

80 °C para AEMs enxertados por PIM e SM. Ao analisar as AEMs produzidos via PIM (Figura 32), é possível observar que as AEMFCs contendo as AEMs 30-EB-PIM e 100-EB-PIM possuem o mesmo perfil de polarização, o que resulta em uma densidade de potência máxima bastante semelhante (diferentes em menos de $0,1 \text{ W cm}^{-2}$). Por outro lado, a AEM 70-EB-PIM apresenta o melhor desempenho ($\sim 1,43 \text{ W cm}^{-2}$) com aparente variação nos mecanismos ôhmicos e de transporte de massa.

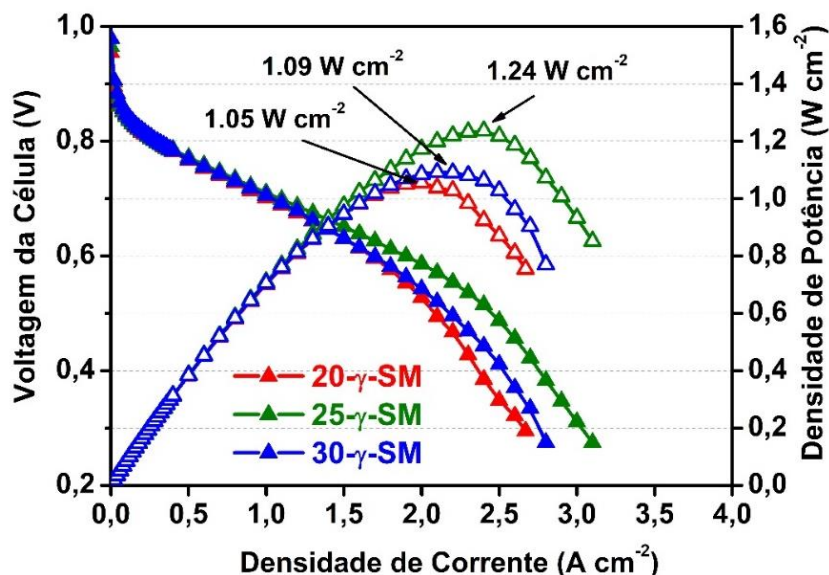
Figura 32. Desempenho AEMFCs a 80 °C para EB-PIM AEMs. Fluxo de gás H_2 no ânodo = $0,8 \text{ L min}^{-1}$, fluxo de gás no cátodo $\text{O}_2 = 0,5 \text{ L min}^{-1}$, ambos fornecidos sem pressão com temperaturas ideais de ponto de orvalho variando de 77 a 80 °C.



Fonte: adaptado de [172]

As curvas de polarização obtidas de AEMFCs contendo AEMs produzidas por SM (Figura 33) revelam o mesmo perfil de polarização evidenciado para EB-PIM-AEMs e amostras 20- γ -SM e 30- γ -SM, com desempenhos semelhantes. Por outro lado, a AEM 25- γ -SM apresentou, em relação às demais AEMs, perfil diferente nas regiões de polarização por queda ôhmica e de transporte de massa. É interessante notar que, para ambos os métodos de síntese, as membranas com valores de IEC intermediários apresentaram maiores densidades de potência máxima, $1,43$ e $1,24 \text{ W cm}^{-2}$ para 70-EB-PIM e 25- γ -SM, respectivamente. Tal comportamento pode ser explicado levando em consideração que tanto a queda ôhmica quanto o transporte de massa são processos dependentes da água.

Figura 33. Desempenho AEMFCs a 80 °C para γ -SM-AEMs. Fluxo de gás H₂ no ânodo = 0,8 L min⁻¹, fluxo de gás no cátodo O₂ = 0,5 L min⁻¹, ambos fornecidos sem pressão com temperaturas ideais de ponto de orvalho variando de 77 a 80 °C.



Fonte: adaptado de [172]

A gestão da água em AEMFCs é complexa e envolve um delicado equilíbrio entre a inundação do ânodo e a secagem do cátodo. Para cada reação de oxigênio, quatro moléculas de água são produzidas no ânodo e duas são consumidas no cátodo [193]. Além disso, o movimento dos íons OH⁻ do cátodo carrega mais água para o ânodo por arraste eletro-osmótico. Portanto, os dados de polarização estão intimamente relacionados à capacidade de absorção de água de cada AEM e ao gerenciamento de água. As AEMs com IECs muito altos provavelmente estão experimentando perdas ôhmicas e limitações de transporte de massa devido aos altos níveis de hidratação. Essa excessiva quantidade de água torna a célula de combustível mais propensa a inundações no ânodo. Por outro lado, as perdas de potencial (sobrepotencial) de células a combustível contendo AEMs com baixos IECs provavelmente decorrem da secagem do cátodo (e do ânodo). Assim, as AEMs com IECs intermediários lidam melhor com o gerenciamento da água e permitem atingir maiores densidades de corrente limite.

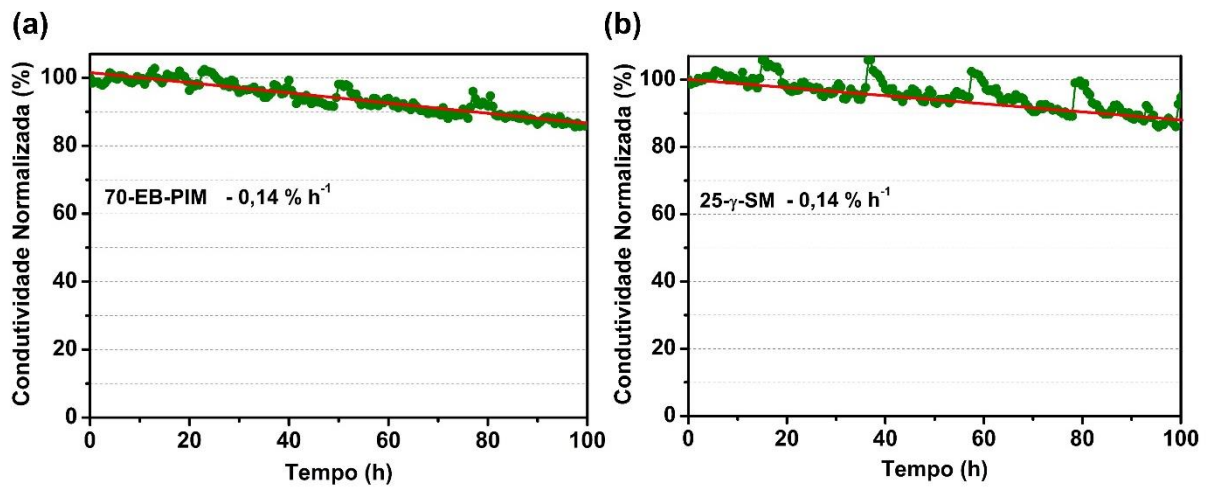
Comparando o desempenho de AEMFCs contendo AEMs de ambos métodos de enxertia, é possível notar que os AEMs sintetizados por PIM, em geral, promovem melhores desempenhos de células a combustível do que as AEMs correspondentes preparadas por SM (consulte o APÊNDICE 3 para melhor visualização). Considerando que os eletrodos são iguais em todas as AEMFCs, nenhuma variação apreciável na região de polarização de ativação é observada. As principais diferenças são evidenciadas nas regiões de queda ôhmica e transporte de massa das curvas de polarização. Este resultado sugere um melhor gerenciamento da água

para AEMs sintetizados por PIM do que por SM. Muitos fatores influenciam o equilíbrio/desequilíbrio da água, como fluxo de gás, ponto de orvalho, temperatura da AEMFC, camada de difusão de gás, ionômero na camada de catalisador e a própria morfologia da membrana [141,193,194]. Uma membrana que permite a retrodifusão rápida de água líquida do ânodo para o cátodo deve reduzir as perdas de corrente devido às limitações de transporte de massa.

Os dados da célula a combustível confirmam o que foi observado pelo SAXS, mostrando que há diferenças na morfologia estrutural entre as AEMs sintetizados pelos dois métodos diferentes e que essas diferenças morfológicas influenciam diretamente no desempenho das AEMFCs. Essa influência parece estar relacionada ao arranjo dos grupos iônicos nas membranas e à forma como a água é transportada através delas. No entanto, mais estudos são necessários para fornecer um modelo estrutural melhor e entender como o transporte hídrico realmente ocorre.

Finalmente, na Figura 34 são apresentados os testes de estabilidade de curto período que foram realizados para 70-EB-PIM e 25- γ -SM AEMs a fim de observar o impacto da metodologia de enxertia nesta propriedade. As medidas de estabilidade seguiram um método descrito como “*true OH- conductivity*” [143,144] para inferir com precisão a condutividade em hidróxido evitando o processo de carbonatação. A “*true OH- conductivity*” foi medida por 100 h a 60 °C e RH = 80%. Curiosamente, os resultados mostram a mesma queda de condutividade para ambas AEMs (0,14% h⁻¹), indicando que o método de síntese não influencia a estabilidade química em testes de curto período. Esta queda de condutividade é relativamente baixa considerando AEMs semelhantes na literatura. A maioria dos estudos relatados utiliza 100% de RH para os testes de estabilidade, o que é menos agressivo para a AEM. Muller et al. [143] tentaram simular condições mais críticas em uma AEM-LDPE-TMA usando RH = 60% a 80 °C e obtiveram um decaimento de 0,4% h⁻¹. A mesma membrana em RH = 100% teve um decaimento de 0,07% h⁻¹ da condutividade iônica. No entanto, vale a pena notar que a falha mecânica provavelmente ocorreria após longos períodos de operação [32]. Tal característica está diretamente ligada à capacidade de intumescimento, bem como às propriedades mecânicas das membranas. Nesse sentido, as membranas sintetizadas por PIM parecem ser mais vantajosas devido ao alto grau de reticulação em comparação com as membranas sintetizadas por SM, contribuindo para o reforço da matriz do polímero e, conseqüentemente, para a estabilidade mecânica e durabilidade a longo prazo da AEM.

Figura 34. A dependência da condutividade iônica normalizada em função do tempo de a) 70-EB-PIM e b) 25- γ -SM AEMs a 60 °C sob RH = 80%.



Fonte: adaptado de [172]

5. CONCLUSÕES DO CAPÍTULO

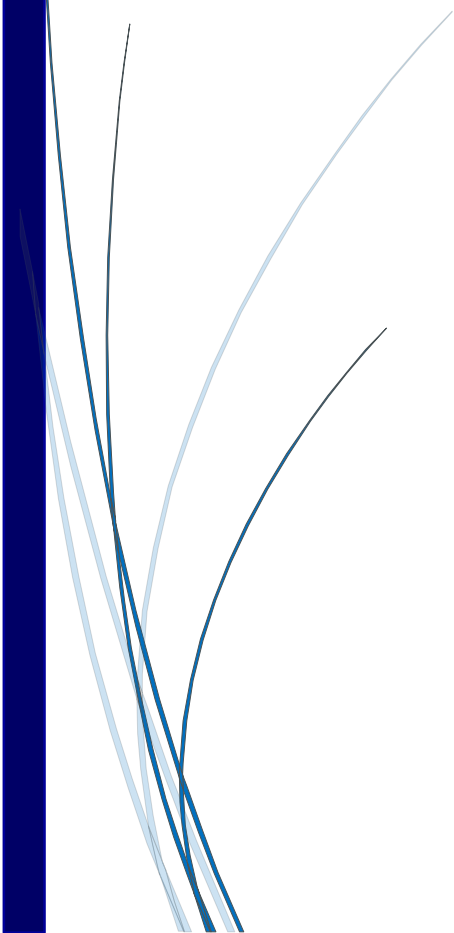
O impacto do método RIG nas propriedades das AEMs baseadas em LDPE com a mesma estrutura molecular foi estudado em detalhes durante este capítulo. A partir dos resultados experimentais e discussões é possível concluir que:

- Os resultados confirmaram a presença de maior grau de reticulação nas membranas sintetizadas pelo método de pré-irradiação (PIM) quando comparadas às sintetizadas pelo método simultâneo (SM);
- O mapeamento dos enxertos de VBC mostrou que a enxertia ocorre efetivamente na espessura dos filmes de LDPE em ambos os métodos, entretanto está mais concentrada na superfície, característica mais evidente em amostras PIM. Além disso, o alto grau de reticulação presente nas amostras PIM pode ser responsável por dificultar a difusão do monômero, resultando em enxertia heterogênea através da espessura da membrana;
- AEMs com DoG e IEC semelhantes foram avaliados para entender a influência da reticulação na matriz polimérica nas propriedades finais de AEMs. Os resultados mostraram que as propriedades mecânicas das AEMs sintetizadas por PIM foram aprimoradas devido ao maior grau de reticulação;
- As medidas de SAXS confirmaram que as microestruturas de EB-PIM-AEMs e γ -SM AEMs são diferentes, e esta característica está diretamente relacionada à condução de íons e transporte de água. Entretanto, o transporte de água neste tipo de AEMs ainda carece de mais estudos;
- A EB-PIM-AEM mostrou melhor desempenho AEMFCs ($1,43 \text{ W cm}^{-2}$) do que γ -SM-AEM ($1,24 \text{ W cm}^{-2}$), o que foi atribuído à maior mobilidade na água;
- Os resultados indicam que AEMs que possuem DoGs, IECs e condutividade iônica semelhantes não necessariamente terão desempenhos AEMFC semelhantes ou mesma estabilidade mecânica, uma vez que a etapa de enxertia influencia diretamente a estrutura morfológica.



CAPÍTULO 3

O controle das condições de pré-irradiação melhora a estabilidade e desempenho de membranas de troca aniônicas enxertadas induzidas por radiação



1. INTRODUÇÃO AO CAPÍTULO 3

No capítulo anterior mostramos que o método de enxerto induzido por radiação (RIG) escolhido é capaz de causar modificações estruturais na AEM que afetam significativamente suas propriedades, bem como o desempenho AEMFC. As AEMs sintetizadas pelo método de pré-irradiação (PIM) apresentaram propriedades superiores, assim, é relevante aprofundar investigações sobre o método PIM.

Uma análise detalhada da literatura mostrou que, nos principais estudos que utilizam o método PIM, os filmes poliméricos utilizados como matriz para AEMs são normalmente pré-irradiados no ar [13,15,195,196]. Apesar da irradiação no ar ser mais acessível, considerando a estrutura industrial de aceleradores de elétrons, o oxigênio do ar reage com os radicais gerados no polímero irradiado formando espécies peróxidos/hidroperóxidos [65,66,68]. O decaimento das espécies oxidadas é influenciado pelos parâmetros de irradiação, que leva à formação de outros compostos oxigenados, que não estão disponíveis para a reação de enxertia e causam degradação oxidativa no polímero [66,69,70]. Tal degradação oxidativa afeta as propriedades mecânicas e físico-químicas dos polímeros [57,69,71], entretanto, raramente são encontrados estudos na literatura que correlacionam a influência das condições de pré-irradiação com as propriedades finais da AEM e como tais parâmetros influenciam o desempenho e durabilidade de AEMFCs.

Nesta etapa da tese, é apresentada uma investigação aprofundada do método PIM, na qual parâmetros como dose absorvida (50 e 100 kGy), temperatura (temperatura ambiente (TA; ~ 25°C) e baixa temperatura (BT; ~ -10 °C)) e atmosfera (ar e nitrogênio) de irradiação são estudados, correlacionadas com as propriedades das AEMs, e avaliados quanto à sua influência em testes AEMFCs.

Finalmente, é importante destacar que os resultados apresentados a seguir foram divulgados no *23rd International Conference on Solid State Ionics*, Boston (USA), 2022 e publicados na revista científica de relevante prestígio internacional *Journal of Membrane Science* da editora Elsevier [197].

2. OBJETIVOS DO CAPÍTULO

Otimizar a estabilidade alcalina de AEMs e desempenho AEMFCs a partir do controle dos parâmetros de pré-irradiação de AEMs baseadas em LDPE.

2.1 Objetivos específicos

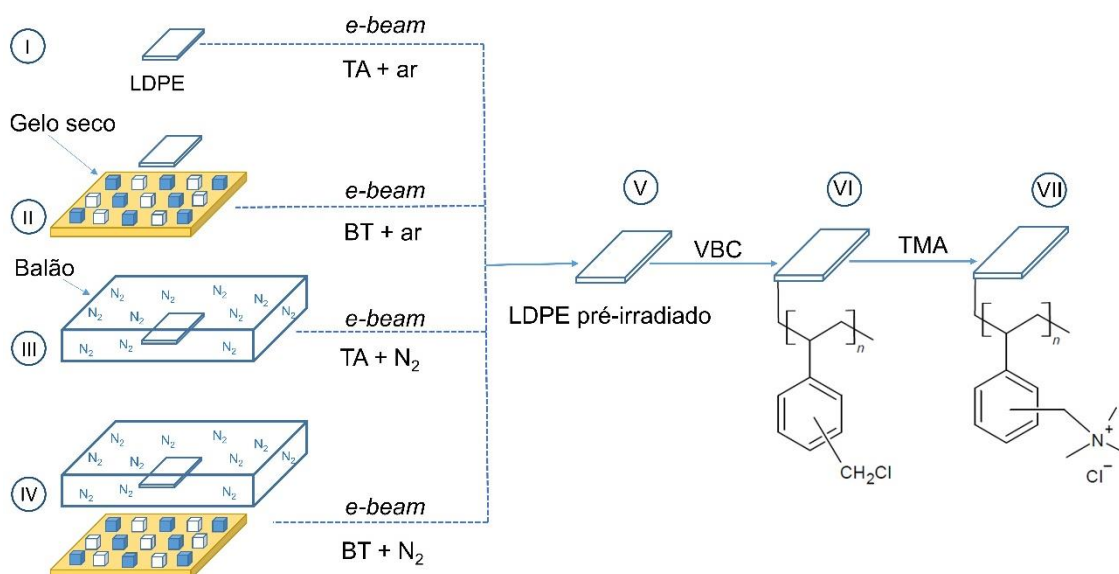
- i. Estudar os fatores que afetam a disponibilidade e estabilidade dos radicais gerados a partir da pré-irradiação de filmes de LDPE;
- ii. Avaliar como a homogeneidade dos enxertos pode ser afetada pelos parâmetros de irradiação;
- iii. Avaliar os impactos causados por diferentes condições de pré-irradiação nas propriedades mecânicas, físico-químicas e eletroquímicas das AEMs-LDPE.

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 Síntese das membranas

A Figura 35 mostra o esquema experimental para a preparação das AEMs. A rota de síntese seguiu um procedimento previamente descrito na literatura [13,15] com algumas modificações. Em resumo, os filmes de LDPE foram irradiados sob diferentes condições de irradiação, como dose absorvida (50 e 100 kGy), atmosfera (ar e N₂) e temperatura (ambiente e baixa temperatura). O processo de enxertia foi realizado usando uma mistura de isômeros 3- e 4-cloreto de vinilbenzil (VBC) como monômero a 55 °C por 6h. A AEMs foi finalizada pela funcionalização com trimetilamina (TMA) para formar grupos funcionais de amônio quaternário (QA).

Figura 35. Representação esquemática da síntese das AEMs. Etapas de preparação: (I – IV) Processo de irradiação com elétrons acelerados (*e-beam*) e parâmetros controlados, (V) filmes de LDPE irradiados sob diferentes atmosferas e temperatura contendo radicais livres, peróxidos e/ou hidroperóxidos, (VI) processo de pós-enxertia com monômero VBC, e (VII) AEM pronta funcionalizada com TMA.



Fonte: adaptado de [197]

Os filmes de LDPE (Goodfellow, 25 μm) foram pré-irradiados em quatro diferentes condições combinando atmosfera e temperatura: I) ar em temperatura ambiente (TA, ~25 °C), II) ar em baixa temperatura (BT, ~ -10 °C), III) N₂ em TA, e IV) N₂ em BT. A atmosfera de N₂ foi obtida colocando-se o filme de LDPE em um balão hermeticamente fechado contendo uma válvula unidirecional onde é possível retirar o gás aprisionado. Para eliminar o ar (desoxigenação), N₂ (99,992%) foi purgado no balão por 10 min. O balão foi então totalmente

preenchido com N₂, selado e esvaziada por meio da válvula pelo menos duas vezes. Por fim, o balão foi novamente preenchido com N₂, fechado e seguiu para processo de irradiação. Antes da irradiação, o balão foi verificado quanto a vazamentos. A baixa temperatura, ~ -10 °C, foi alcançada colocando as amostras em uma camada de gelo seco durante a irradiação. Os filmes foram irradiados com doses absorvidas de 50 e 100 kGy. A dose absorvida foi calculada usando a densidade, a espessura do material e controlando o deslocamento da bandeja que suporta a amostra pelo número de exposições ao feixe de elétrons (10 kGy por passada). Para tal, um acelerador de elétrons da RDI- Radiation Dynamics Inc. USA, modelo DC 1500/25/4 - JOB 188 com energia máxima de 1,5 MeV foi utilizado. A energia utilizada neste estudo foi de 0,55 MeV, corrente de feixe de 5,74 mA, velocidade de bandeja de 6 m min⁻¹ e taxa de dose de 39,97 kGy s⁻¹. As amostras irradiadas foram armazenadas por 24 horas a -40 °C em um ultrafreezer antes da reação de enxertia. Todos os processos que envolvem as etapas de enxertia, funcionalização e troca iônica são detalhadamente descritos na seção 3.1 do Capítulo 2.

Nesse trabalho, as AEMs são descritas de acordo com a dose absorvida e as condições de irradiação. Por exemplo, 100-BT-N₂ refere-se às amostras irradiadas com 100 kGy, em baixa temperatura (BT) e atmosfera de N₂. Amostras apenas enxertadas possuem o prefixo “g” e amostras de filmes apenas irradiados (antes da etapa de enxertia) possuem o sufixo “filme” na descrição, conforme seguem os exemplos: g-100-BT-N₂ e 100-BT-N₂-filme, respectivamente.

3.2 Caracterização dos filmes irradiados e membranas

Os filmes irradiados sob condições específicas foram caracterizados em termos de teor de gel (TG), ensaio mecânico e espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (EPR, do inglês, *Electron Paramagnetic Resonance*). As AEMs em sua forma Cl⁻ foram caracterizadas medindo o DoG, IEC, WU, TPS, IPS, ensaio mecânico uniaxial, espectroscopia Raman, microscopia Raman, e condutividade iônica na forma OH⁻. Os detalhes das técnicas utilizadas foram descritos na seção 3 do Capítulo 2, exceto para a técnica de EPR.

O EPR foi utilizado para identificar e estimar de forma semi-quantitativa os radicais em cada amostra irradiada. Um espectrômetro Bruker EMXplus EPR operando na banda X foi usado para obter os espectros de filmes de LDPE irradiados com 100 kGy nas diferentes condições de pré-irradiação. As medidas foram realizadas nos filmes imediatamente 1 h após a irradiação, e 24 h após a irradiação mantendo as amostras armazenadas em ultrafreezer. É importante mencionar que a etapa de enxertia, com monômero VBC, foi sempre executada 24 h após a irradiação. Todas as medidas de EPR foram realizadas em baixa temperatura usando

nitrogênio líquido na cavidade do equipamento para evitar a perda de radicais durante o experimento. A temperatura da cavidade do equipamento foi ajustada para $-40\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 10\text{ }^{\circ}\text{C}$ para simular o ambiente de armazenamento das amostras pré-irradiadas. Os espectros foram coletados com varredura de 30,0 mT, amplitude de modulação de 0,1 mT, potência de micro-ondas de 2 mW, constante de tempo de 81,92 ms e 10 varreduras. Todas as medidas foram realizadas em triplicata e os espectros foram normalizados pela massa de cada amostra.

3.3 Conjunto membrana-eletrodo (MEA) e Teste de Célula a Combustível

Os GDEs foram usados para os testes de AEMFC. A camada catalítica catódica foi preparada com Pt/C (Alfa Aesar, Johnson Matthey HiSPEC 4000, 40% em massa de Pt) e um pó de AEI (20% da massa sólida total) misturado com 1 mL de água e 9 mL de propan-2-ol. O AEI é o mesmo descrito na seção 3 do Capítulo 2. A mistura catalítica foi homogeneizada em ultrassom por 30 min, pulverizada sobre papel carbono Toray TGP-H-60 (GDL, não teflonado) e, em seguida, seca no ar. A camada catalítica anódica contém o catalisador PtRu/C (Alfa Aesar, Johnson Matthey HiSPEC 12100, 40% em massa de Pt e 20% em massa de Ru), o pó de ETFE-AEI (20% da massa sólida total) e uma quantidade extra de Carbono Vulcan (27% da massa sólida total). O mesmo procedimento experimental descrito para a fabricação do cátodo foi empregado para o ânodo. A área geométrica dos GDEs foi de $5,0\text{ cm}^2$ e as cargas de Pt para todos os cátodos e ânodos foram de $0,50 \pm 0,03\text{ mg cm}^{-2}$.

Antes dos testes de célula a combustível, os eletrodos e AEM foram imersos em uma solução aquosa de KOH 1M por 1 h para converter a AEM-Cl⁻ para a forma AEM-OH⁻, seguido de lavagem com UPW para remover o excesso de íons. O procedimento experimental utilizado na preparação do MEA, montagem do dispositivo e descrições da estação de testes AEMFCs são iguais aqueles apresentados na seção 3.3 do Capítulo 2.

As curvas de polarização foram realizadas em modo galvanostático com uma varredura de corrente em duas etapas: 0 A até 2 A (5 Segundo/Ponto; 0,1 A/Ponto), e 2 A até 30 A (7 Segundo/Ponto; 0,3 A/Ponto). As AEMFCs foram alimentadas com H₂ (99,999%) e O₂ (99,998%). Os testes foram realizados a 80 °C com suprimento de gás de 0,8 L min⁻¹ para o ânodo e 0,5 L min⁻¹ para o cátodo. Cada conjunto AEMFC exigiu diferentes temperaturas de umidificação do gás, as temperaturas exatas de umidificação para cada experimento podem ser verificadas no APÊNDICE 6.

3.4 Teste de estabilidade

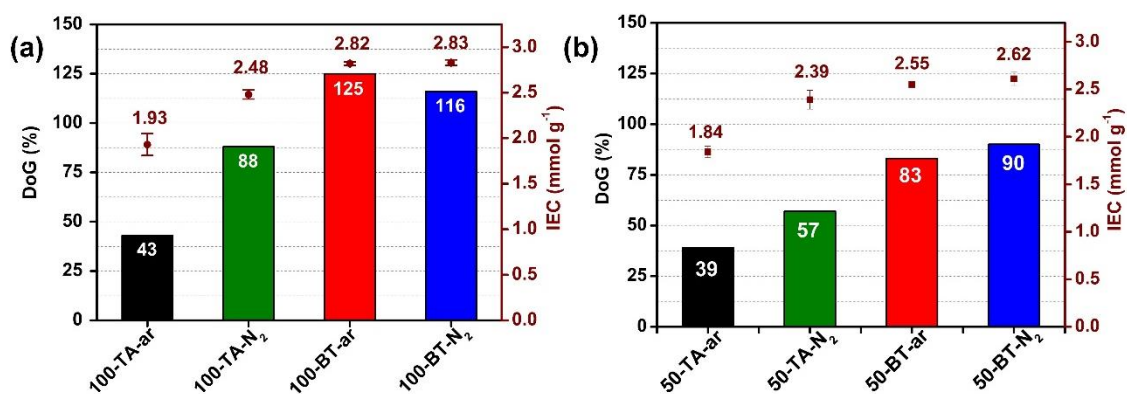
Os testes de estabilidade alcalina para as AEMs foram realizados com base na metodologia desenvolvida por Dekel et al. [143,144,177], seguindo exatamente o mesmo procedimento experimental descrito detalhadamente na seção 3.3 do Capítulo 2.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Síntese das AEMs baseadas em LDPE

A Figura 36 apresenta os dados de DoG e IEC das AEMs irradiadas com dose absorvida de 50 kGy e 100 kGy em diferentes temperaturas e atmosferas. Como esperado, as amostras irradiadas com 100 kGy (Figura 36a), apresentam DoG maior do que as irradiadas com 50 kGy (Figura 36b), como segue: DoG das amostras de BT-N₂: 90% - 50 kGy vs 116% - 100 kGy; BT-ar: 83% - 50 kGy vs 125% - 100 kGy; TA-N₂: 57% - 50 kGy vs 88% - 100 kGy; TA-ar: 39% - 50 kGy vs 43% - 100 kGy. Dessa forma, é possível inferir que o número de radicais livres produzidos pela interação do feixe de elétrons com o filme de LDPE aumenta com o aumento da dose de radiação absorvida [20]. O IEC de amostras irradiadas com 50 kGy segue a tendência DoG: 50-BT-N₂ = 2,62 mmol g⁻¹ > 50-BT-ar = 2,55 mmol g⁻¹ > 50-TA-N₂ = 2,39 mmol g⁻¹ > 50-TA-ar = 1,84 mmol g⁻¹. Para ambos os conjuntos de amostras (50 e 100 kGy), é possível notar uma dependência significativa do DoG (e IEC) com a atmosfera e temperatura de irradiação. Analisando amostras irradiadas na mesma atmosfera (N₂ ou ar), fica evidente que a irradiação em BT produz AEMs com DoG e IEC maiores do que em TA. Considerando as amostras irradiadas em TA, as amostras irradiadas em atmosfera inerte (N₂) apresentaram maiores valores de DoG (e IEC) em comparação com as amostras irradiadas em ar. Uma tendência semelhante foi encontrada anteriormente para AEMs-RIG baseadas em ETFE [72]. Por outro lado, as amostras irradiadas em BT (BT-ar e BT-N₂) mostraram DoG e IEC muito semelhantes, em ambos os grupos de AEMs, 100 kGy ou 50 kGy, indicando que o efeito da atmosfera no DoG (e IEC) é menos pronunciado em baixas temperaturas.

Figura 36. O DoG e IEC de AEMs baseadas em LDPE sob diferentes condições de pré-irradiação com 100 kGy (a) e 50 kGy (b).



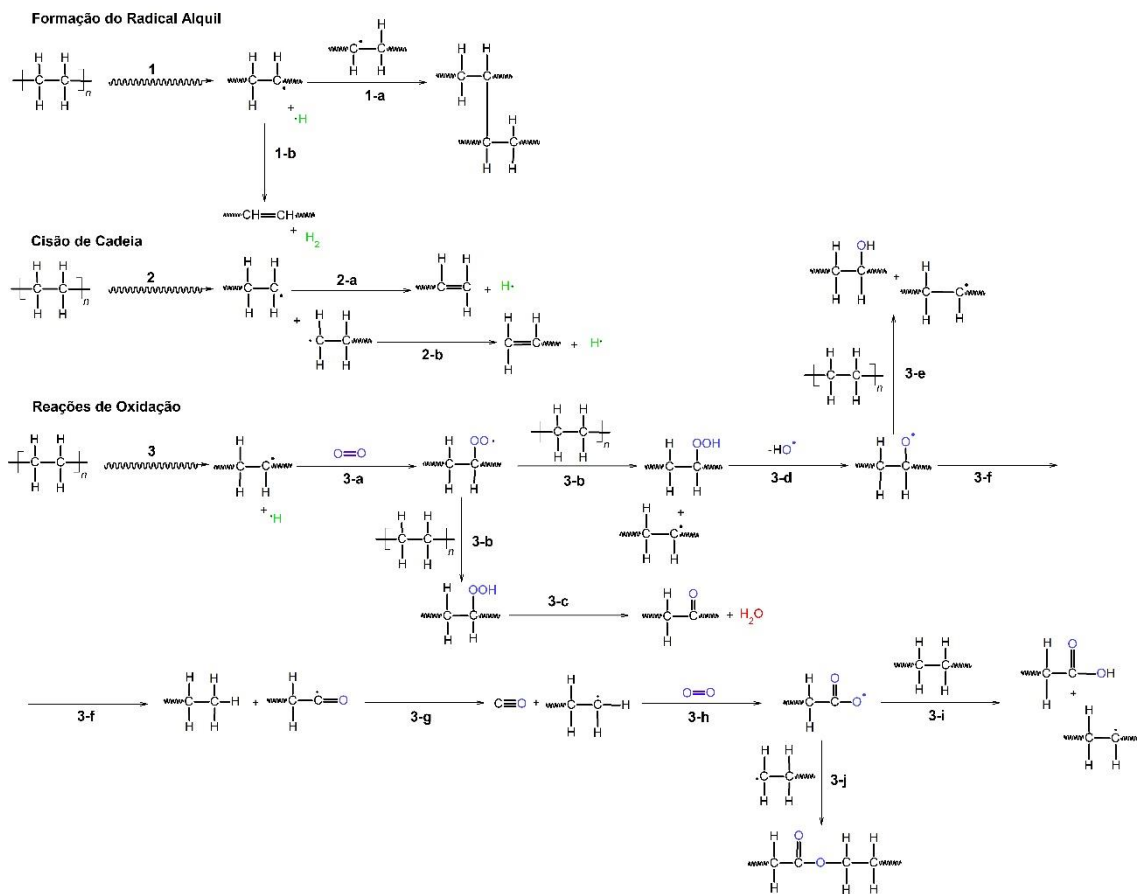
Fonte: adaptado de [197]

Os efeitos observados das condições de irradiação mostradas na Figura 36 podem ser entendidos analisando as reações que ocorrem no filme de LDPE durante o processo de irradiação, conforme mostrado na Figura 37. A irradiação do filme leva à formação de radicais através da quebra das ligações C–H ou C–C, que são as reações de iniciação [68]. Um radical alquil pode levar à formação de uma ligação dupla, se a clivagem da ligação C-H ocorrer prontamente no carbono vicinal [68]. Como sequência, as reações de propagação em cadeia ocorrem entre radicais livres com duplas ligações vinil ou vinilideno, formando novos radicais [68]. Na presença de oxigênio, esses novos radicais geram produtos oxigenados (cetonas, ácidos carboxílicos, ésteres, hidroperóxidos e álcoois). Finalmente, as reações de terminação levam à formação de produtos que podem gerar novos radicais ou produtos neutros/estáveis o suficiente para não iniciar novos ciclos de reações radicalares [68]. Essas reações são altamente influenciadas pelas características intrínsecas do polímero (cristalinidade, tamanho do cristalito, ramificação) e pelas condições de irradiação (dose absorvida, taxa de dose, atmosfera e temperatura) [68]. Por exemplo, os PEs são polímeros semicristalinos e, portanto, possuem regiões amorfas, cristalinas e de interfase. A radiação leva à formação de radicais em todas as regiões do polímero, mas os radicais gerados na fase cristalina podem migrar, por mecanismo tipo *hopping*, até interfase e/ou regiões amorfas [65,198,199]. Essa migração é influenciada pela cristalinidade do material, pelo caminho percorrido até a interfase e pela temperatura de irradiação, que aumenta a velocidade do processo. Apenas moléculas muito pequenas podem atingir a fase cristalina, como H₂, H*, OH* e He. As moléculas de oxigênio normalmente não são encontradas nesta região, devido a sua baixa solubilidade e volume molecular, de forma que a oxidação dos radicais ocorra preferencialmente na interfase e nas zonas amorfas [200].

Na Figura 37 são apresentados os possíveis caminhos reacionais percorridos pelos radicais durante e após a irradiação. A irradiação pode criar radicais e macrorradicais por abstração de hidrogênio (reação 1), levando à reticulação (1a) e/ou formação de ligações duplas (reação 1b). Ao quebrar as ligações C–C, a irradiação também pode levar à cisão da cadeia (reação 2) seguida pela formação de ligações duplas (reações 2a e 2b). A irradiação em atmosfera oxidativa gera radicais peroxil (reação 3a), que são conhecidos por terem um rápido decaimento, meia-vida curta e por serem sensíveis à temperatura [61,71,201]. Esses radicais livres podem reagir para formar peróxidos ou abstrair um hidrogênio e formar hidroperóxidos (reação 3b). Essas espécies também podem se decompor em radicais alcooxila para formar outras espécies oxigenadas (cetonas, ácido carboxílico, ésteres) (reações 3c-j). Os radicais oxidados podem se recombinar entre as cadeias do polímero, já que o LDPE é um polímero

ramificado e de linearidade baixa [12], ou causar degradação oxidativa. A irradiação de polímeros em atmosfera inerte ou vácuo pode evitar problemas causados pela degradação oxidativa, deixando mais locais ativos para reação de enxertia, conforme o resultado interpretado na Figura 37.

Figura 37. Exemplos de reações que podem ocorrer durante a irradiação de LDPE com feixe de elétrons. 1) Formação do radical alquil; 1a) formação de reticulação; 1b) formação de ligação dupla; 2) cisão da cadeia; 2a) e 2b) formação de ligações duplas; 3) formação do radical alquila; 3a) formação do radical peroxil; 3b) formação de hidroperóxido; 3c) formação de cetona; 3d) decomposição do hidroperóxido em radical alcóxila; 3e) formação de álcool; 3f) formação do radical carbonila por degradação oxidativa; 3g) decomposição do radical carbonila; 3h) formação do radical carboxila; 3i) formação de ácido carboxílico; e 3j) formação de ésteres.



Fonte: adaptado de [197]

Em geral, a temperatura de saída do filme após irradiação no acelerador de elétrons é significativamente maior do que a temperatura de entrada. Uma medida rápida usando um papel indicador de temperatura irreversível (GEX P8003) mostrou uma diferença acima de 20 °C em filmes irradiados com 100 kGy em TA. Essa diferença de temperatura é resultado do calor gerado pela radiação ionizante de energia alta. Considerando que os radicais formados na matriz

do polímero são sensíveis à temperatura e decaem ao longo do tempo [61,71,201], é razoável dizer que o aumento da temperatura durante a irradiação pode levar a uma perda acelerada de radicais. Além disso, a recombinação entre os radicais (reação de reticulação 1-a, Esquema 1) é mais provável de acontecer se as cadeias poliméricas tiverem maior mobilidade. Essas características influenciam os locais disponíveis para o processo de enxertia, justificando as diferenças observadas no DoG para BT e TA-AEMs. Além disso, o aumento da temperatura durante a etapa de irradiação promove um aumento na difusão de oxigênio no *bulk* do material, facilitando os processos de degradação oxidativa [57,71]. O oposto também é verdadeiro e a degradação oxidativa é minimizada em BT, uma vez que a difusão do oxigênio na estrutura é dificultada pela baixa mobilidade das moléculas de O₂ [57,71]. Uma diferença de alguns graus em TA durante a irradiação afeta diretamente o rendimento da enxertia. Assim, um ambiente de temperatura não controlada pode levar a AEMs com propriedades distintas, mesmo sendo sintetizados pelo mesmo método. A irradiação do filme de LDPE colocado sobre uma camada de gelo seco (BT-AEMs) certamente minimiza a perda de radicais que normalmente é causada pelo calor local proporcionado pelo feixe de radiação, aumentando a disponibilidade de sítios para posterior reação de enxertia. Mélot et al. [73] relataram que a mobilidade dos radicais gerados pela irradiação em polímeros é insignificante em temperaturas muito baixas. A baixa mobilidade das cadeias poliméricas impede a recombinação entre os radicais, minimizando a formação de reticulações e/ou espécies não reativas.

A Tabela 4 apresenta o IEC e os parâmetros relacionados à absorção de água das membranas sintetizadas, ou seja, WU, TPS e IPS, que são propriedades importantes para estabilidade dimensional e condutividade em AEMs. O WU de todas os AEMs apresenta correlação direta com os valores do IEC, o que significa que a capacidade de absorção de água aumenta com o número de grupos funcionais. Controlar o parâmetro WU é imperativo, pois valores baixos podem minimizar a condutividade iônica e valores muito altos podem levar a uma perda de estabilidade dimensional, condutividade iônica e propriedades mecânicas dos AEMs [202,203]. TPS e IPS seguem exatamente a mesma tendência observada para WU.

Tabela 4. O IEC, WU, TPS e IPS de AEMs (Cl⁻) sintetizadas após diferentes condições de pré-irradiação.

Amostra	IEC (mmol g⁻¹)	WU (%)	TPS (%)	IPS (%)
100-TA-ar	1,93 ± 0,12	35 ± 5	3 ± 1	17 ± 5
100-TA-N₂	2,48 ± 0,05	58 ± 9	6 ± 1	28 ± 6
100-BT-ar	2,83 ± 0,02	77 ± 4	12 ± 1	38 ± 1
100-BT-N₂	2,82 ± 0,03	71 ± 1	10 ± 1	39 ± 2
50-TA-ar	1,84 ± 0,06	33 ± 4	3 ± 1	14 ± 2
50-TA-N₂	2,39 ± 0,10	46 ± 3	5 ± 1	23 ± 2
50-BT-ar	2,55 ± 0,03	55 ± 1	5 ± 1	29 ± 3
50-BT-N₂	2,62 ± 0,07	58 ± 6	10 ± 1	30 ± 1

Os parâmetros relacionados à água têm relação direta com o IEC de cada membrana, pois este parâmetro estima o número de grupos catiônicos que serão solvatados pela água. No entanto, a reticulação também desempenha um papel importante na capacidade de hidratação das AEMs. A reticulação forma uma estrutura tridimensional com um alto impedimento estérico que pode dificultar a penetração da água nas estruturas internas da AEM, resultando em menores valores de WU [204,205]. O TG é uma medida que pode estimar o grau de reticulação dos filmes de LDPE irradiados e, conseqüentemente, o grau teórico de reticulação nas AEMs.

Na Tabela 5 é apresentado o TG de filmes de LDPE irradiados (antes das etapas de enxertia e funcionalização), mostrando que os filmes de LDPE irradiados em BT têm TG consistentemente menor do que os filmes irradiados em TA, considerando a mesma atmosfera. Este comportamento é provavelmente resultante da menor taxa de recombinação de radicais causada pela baixa mobilidade das cadeias poliméricas em BT [57,206]. Considerando as duas AEMs com IECs semelhantes, 100-BT-ar e 100-BT-N₂, as pequenas diferenças em WU podem ser atribuídas ao distinto grau de reticulação das amostras. A quantidade de reticulação nas amostras também é influenciada pela atmosfera na qual os filmes de LDPE foram irradiados. Quando o filme é irradiado em N₂, não há moléculas de oxigênio para oxidar os radicais e eles são facilmente recombinados para formar reticulação, aumentando a concentração de reticulação. Em contraste, as amostras irradiadas em atmosfera oxidante (100-BT-ar-filme e 100-TA-ar-filme) têm menos reticulação na microestrutura do que as correspondentes irradiadas na mesma temperatura, mas em atmosfera inerte, como pode ser verificado na Tabela 5. Durante a irradiação, o oxigênio é responsável por oxidar os radicais em espécies peróxido e hidroperóxido. Conseqüentemente, o rendimento da reticulação é menor porque a recombinação entre os radicais é inibida [72]. O TG também foi medido para filmes de LDPE

irradiados com 50 kGy e uma tendência semelhante foi verificada, conforme mostrado na Tabela 5.

Tabela 5. O TG de filmes de LDPE pré-irradiado em diferentes condições de irradiação.

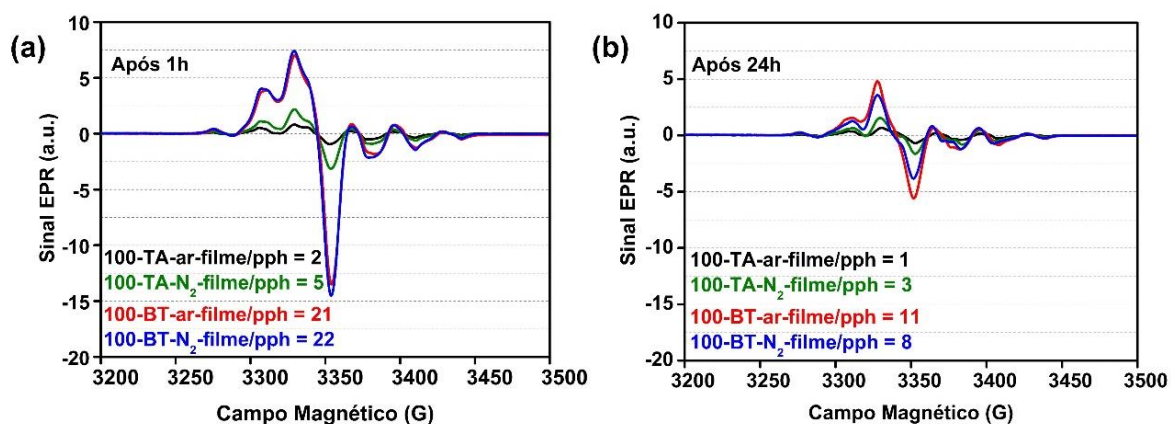
Amostras 100 kGy	TG (%)	Amostras 50 kGy	TG (%)
100-TA-ar-filme	52 ± 2	50-TA-ar-filme	30 ± 2
100-TA-N₂-filme	62 ± 1	50-TA-N₂-filme	43 ± 1
100-BT-ar-filme	42 ± 2	50-BT-ar-filme	32 ± 2
100-BT-N₂-filme	50 ± 1	50-BT-N₂-filme	39 ± 1

4.2 Ressonância paramagnética eletrônica - EPR

Na Figura 38 são mostrados espectros de EPR obtidos a partir dos filmes de LDPE irradiados com 100 kGy sob diferentes condições de atmosfera e temperatura em duas situações diferentes: 1 h imediatamente após a irradiação e 24 h após a irradiação (as amostras foram armazenadas a -40 °C até a medida de EPR). Os radicais mais importantes gerados pela irradiação de PEs são os radicais alquil ($-\text{CH}_2-\text{CH}^*-\text{CH}_2-$), formados pela abstração de um átomo de hidrogênio nas cadeias do polímero, os radicais alila ($-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}^*-\text{}$) e radicais polienil ($-(\text{CH}=\text{CH})_n-\text{CH}^*-\text{}$), ambos formados por migração radical para uma ligação dupla [61,62,64]. Se o processo de irradiação ocorre na presença de oxigênio, esses radicais são oxidados para formar radicais peroxil/hidroperoxil [207,208].

Os espectros na região do campo magnético entre 3200 e 3500 G mostram um multipletto que corresponde à sobreposição de sinais que representam uma mistura de radicais do tipo alquil, alila, polienil, peroxil e hidroperoxil formados a partir da irradiação do filme de LDPE [62]. A altura pico a pico (pph, do inglês, *peak to peak height*) é uma informação valiosa que pode ser quantitativamente relacionada com a população de radicais gerados. Aqui, os valores de pph são definidos em relação ao pico mais intenso do espectro. Os valores de pph na Figura 38a mostram uma tendência de $100\text{-BT-N}_2\text{-filme} \approx 100\text{-BT-ar-filme} > 100\text{-TA-N}_2\text{-filme} > 100\text{-TA-ar-filme}$, que é uma estimativa da disponibilidade de radicais logo após a irradiação do filme (1h).

Figura 38. Espectros de EPR dos filmes de LDPE irradiados em diferentes condições de atmosfera e temperatura. (a) Medida 1 h após irradiação dos filmes (b) medida 24 h após irradiação dos filmes.



Fonte: adaptado de [197]

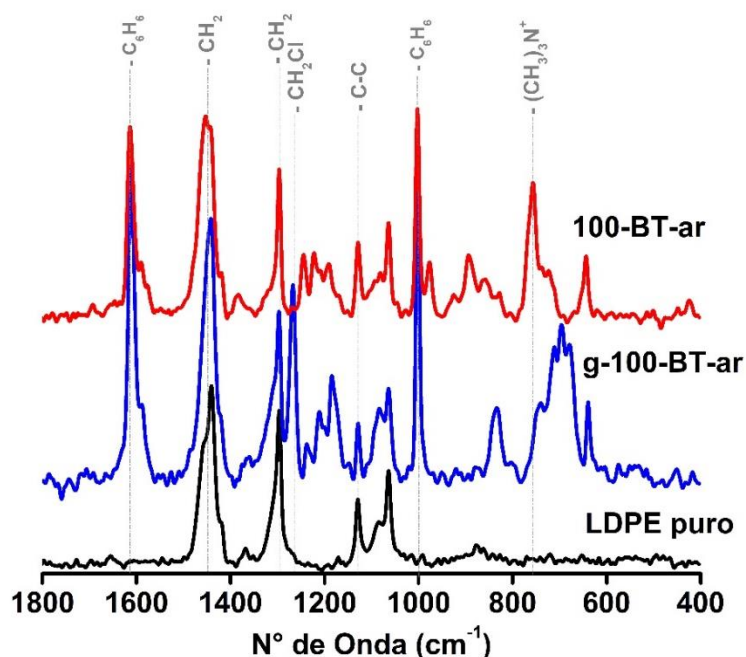
Os valores de pph obtidos para filmes de LDPE após 24 h de irradiação são apresentados na Figura 38b. Os dados revelam que a concentração estimada de radicais segue a sequência: 100-BT-ar-filme > 100-BT-N₂-filme > 100-TA-N₂-filme > 100-TA-ar-filme, que é a mesma tendência observada para os valores de DoG (Figura 36). É importante mencionar que os valores de pph 24 h após a irradiação são menores quando comparados àqueles medidos após 1 h, indicando uma queda significativa na população de radicais após 24 h de armazenamento a – 40 °C. Por exemplo, o pph da amostra de 100-BT-ar-filme diminuiu cerca de 50% após 24 h de irradiação em comparação ao pph da mesma amostra observado após 1h de irradiação. A exposição dos filmes ao ar antes da reação de enxertia (durante o armazenamento, por exemplo) induz à formação de espécies peróxido/hidroperóxido mesmo que os radicais alquil, alil e polienil sejam preferencialmente formados durante a irradiação. Tal conversão de espécies do tipo alquil, por exemplo, para peróxido/hidroperóxido ocorre em um curto período de tempo [61].

4.3 Espectroscopia Raman e mapeamento dos enxertos

A reação de enxertia e a etapa de funcionalização foram verificadas por espectroscopia Raman. Na Figura 39 são mostrados os espectros de FT-Raman dos filmes de LDPE puro, LDPE-g-VBC enxertado e AEM resultante (100-BT-ar). A descrição “g” foi dada à amostra apenas enxertada (antes da funcionalização). Os espectros de todas as AEMs podem ser consultados nos APÊNDICES 4 e 5. O espectro Raman do filme de LDPE apresenta modo de dobra –CH₂ em 1443 cm⁻¹, torção –CH₂ em 1298 cm⁻¹ e modos de alongamento C–C em 1130 cm⁻¹ [13]. Para g-100-BT-ar, é possível identificar as bandas relacionadas ao VBC, como

vibração do anel aromático em 1611 cm^{-1} , vibração meta-aromático em 1000 cm^{-1} , alongamento da ligação C-Cl entre 600 e 800 cm^{-1} , e modo de oscilação de CH_2 do grupo $-\text{CH}_2\text{Cl}$ em 1268 cm^{-1} [13,90]. Para as AEMs funcionalizadas com TMA, a aminação foi confirmada pelo desaparecimento da banda em 1268 cm^{-1} e aparecimento de bandas referentes ao grupo trimetilamina, ou seja, 760 cm^{-1} para estiramento simétrico de $-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$, e 894 e 975 cm^{-1} associados ao alongamento assimétrico do grupo [13,90]. Não foram observadas diferenças notáveis entre os espectros das AEMs sintetizadas por diferentes parâmetros, exceto para intensidade das bandas que estão relacionadas aos enxertos, que está associada à concentração de VBC em cada amostra.

Figura 39. Espectros Raman do filme LDPE puro (linha preta); filme de LDPE-g-VBC (linha azul), e AEM aminada com trimetilamina (linha vermelha). Os dados foram coletados após 128 *scans* usando um comprimento de onda de excitação de 1064 nm e potência de laser de 600 mW.



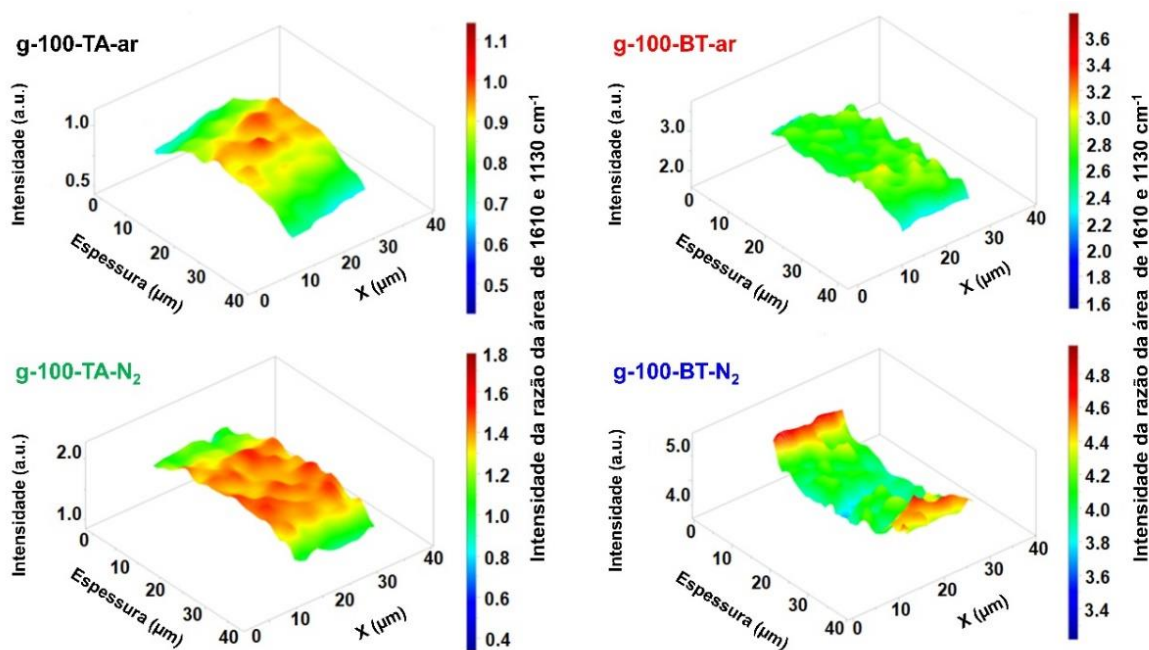
Fonte: adaptado de [197]

A homogeneidade dos enxertos foi avaliada mapeando a seção transversal da espessura dos filmes de LDPE-g-VBC por microscopia Raman (Figura 40). Os mapas foram gerados pela razão entre as áreas integradas das bandas 1610 cm^{-1} (anel aromático do monômero) e 1130 cm^{-1} (referente a ligação C-C do LDPE). É importante mencionar que a intensidade do sinal de cada mapa Raman não pode ser exibida na mesma escala devido aos diferentes valores de DoG para cada amostra (consulte a Figura 36 para valores de DoG).

Na Figura 40 são mostrados os mapas das amostras g-100-TA-ar e g-100-TA-N₂, onde é possível verificar que as amostras são mais enxertadas no *bulk* do que nas superfícies. Uma

distribuição de enxertos semelhante para uma AEM preparada sob TA-ar foi observada por Wang et al. [13]. Por outro lado, g-100-BT-N₂ mostra mais enxertos na superfície do que no *bulk* da amostra. A amostra g-100-BT-ar tem enxertos mais homogêneos na espessura quando comparado aos demais casos. Esses resultados indicam que a temperatura de irradiação tem mais efeito na distribuição da enxertia do que a atmosfera. A maior concentração de enxertos no *bulk* do que nas superfícies foi atribuída à rápida difusão do monômero na estrutura do polímero durante a etapa de purga com N₂ combinada com a rápida desativação de radicais na superfície do filme durante o processo de enxertia [13]. Os radicais na superfície do filme estão mais expostos e susceptíveis à desativação, portanto é razoável inferir que ocorre menos enxertia nessa região do filme, principalmente em altas temperaturas. A enxertia em amostras pré-irradiadas em BT (g-100-BT-ar e g-100-BT-N₂) apresenta uma distribuição mais homogênea quando comparada às pré-irradiadas em TA. Este achado revela que os radicais presentes na superfície dos filmes de LDPE irradiados em BT provavelmente foram preservados tanto quanto aqueles no *bulk*. A baixa temperatura, certamente, minimiza a recombinação de radicais devido à sua baixa mobilidade, possibilitando uma maior distribuição dos enxertos por toda a seção transversal. Além disso, a amostra g-100-BT-N₂ apresentou uma concentração um pouco maior de poli(VBC) nas superfícies. Isso pode ser o resultado de uma saturação de enxerto e inchaço no bulk de LDPE dificultando a difusão do monômero após algum tempo de reação. Os resultados sugerem que a homogeneidade da enxertia está associada principalmente ao decaimento dos radicais livres durante e após a irradiação e, posteriormente, relacionada à reação de enxertia em filmes de LDPE. Assim, os resultados apresentados aqui, indicam fortemente que a melhor distribuição de enxertos pode ser obtida quando o filme polimérico for pré-irradiado em BT e ar.

Figura 40. Mapas da seção transversal gerados a partir da razão entre a áreas integradas dos picos 1610 cm^{-1} , anel aromático do monômero, e 1130 cm^{-1} , referente a ligação C-C do LDPE.



Fonte: adaptado de [197]

4.4 Propriedades mecânicas

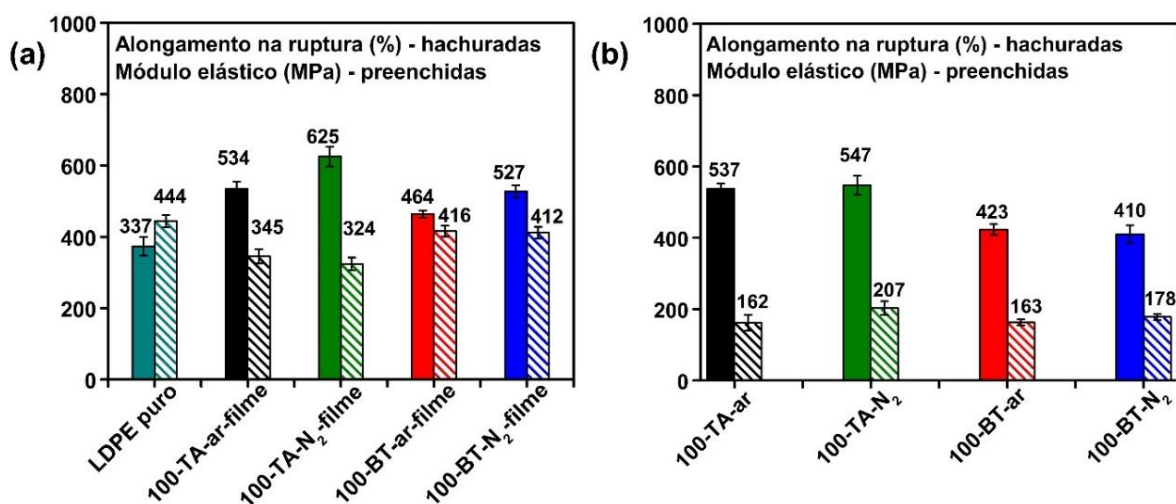
As propriedades mecânicas foram avaliadas por testes de tração realizados no LDPE puro, nos filmes apenas irradiados e nas AEMs sintetizadas, conforme mostrado na Figura 41. As medidas realizadas nos filmes de LDPE apenas irradiados visam isolar os efeitos da irradiação dos impactos da enxertia e aaminação nas propriedades mecânicas do material final.

Analisando os filmes de LDPE irradiados que são mostrados na Figura 41a, pode-se observar que todas as amostras apresentam módulo elástico maior do que o LDPE puro, confirmando o enrijecimento do material devido a reticulação [209]. Os resultados também mostram que a irradiação em atmosfera de N_2 leva a um maior módulo de elasticidade quando comparado aos filmes irradiados no ar na mesma temperatura (BT ou TA). A mesma característica foi encontrada em um trabalho recente para filmes ETFE quando irradiados em N_2 [72]. Comparando-se amostras irradiadas na mesma atmosfera (ar ou N_2), observa-se que amostras irradiadas em TA possuem módulo elástico maior do que as amostras irradiadas em BT. Já o alongamento na ruptura parece não ser afetado pela mudança da atmosfera, sendo mais influenciado pela variação da temperatura de irradiação. Os filmes irradiados em BT apresentam maior alongamento na ruptura do que as amostras irradiadas em TA, independentemente da atmosfera, o que pode estar relacionado à menor extensão de degradação

em BT [210]. Curiosamente, os valores do módulo elástico das amostras irradiadas estão em concordância com os resultados de TG (Tabela 5), confirmando a relação direta entre o grau de reticulação e as propriedades mecânicas.

Na Figura 41b são apresentados os resultados das propriedades mecânicas das AEMs sintetizadas. Os dados são consistentes com as propriedades mecânicas de AEMs preparados de forma semelhante. A adição de grupos espacialmente volumosos, como poli(VBC) e TMA, a matriz de LDPE altera a microestrutura do filme [209]. Isso afeta diretamente a cristalinidade e rigidez do material, impactando suas propriedades mecânicas [209]. O módulo de elasticidade neste caso sofreu pouca modificação comparando as AEMs com seus respectivos filmes irradiados da Figura 41a. Entretanto, é possível notar que as AEMs com maiores valores de DoG e IEC, irradiadas em BT, apresentam os menores valores de módulo elástico entre as amostras analisadas. Os valores de alongamento na ruptura são muito semelhantes para todas as AEMs e diminuíram notavelmente após enxertia e aminação. Portanto, o impacto causado nesta propriedade pela adição de grupos funcionais não permite distinguir os efeitos da pré-irradiação utilizando esta técnica nas AEMs.

Figura 41. Alongamento na ruptura e módulo elástico do (a) filme de LDPE puro e filmes de LDPE irradiados, (b) AEMs.



Fonte: adaptado de [197]

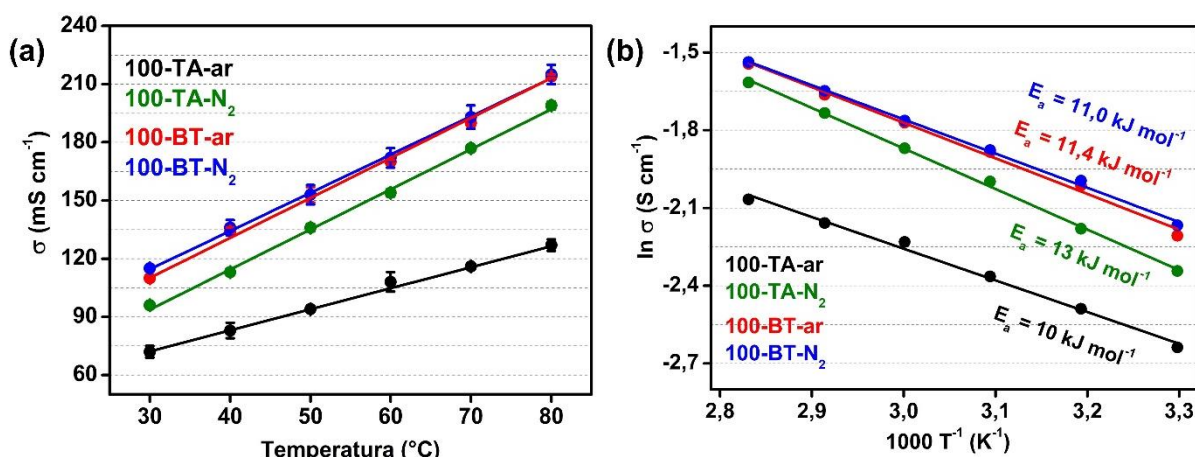
4.5 Teste de condutividade

Na Figura 42 é mostrada a dependência da “*true OH conductivity*” com a temperatura (30-80 °C) das AEMs em 100% de RH. Neste método, os íons de hidróxido são formados no cátodo pela divisão da água e os íons gerados purgam as espécies de bicarbonato que são convertidas em CO₂, permitindo que a AEM esteja em sua forma totalmente OH⁻ [177]. Assim,

a carbonatação da AEM é evitada pela aplicação de um potencial constante de 0,5 V durante todo o experimento. A condutividade segue exatamente a tendência do IEC como observado na Figura 42a. Tal característica é consequência do número de grupos funcionais em cada amostra, que são responsáveis pela condução iônica [202,203]. As AEMs 100-BT-ar e 100-BT-N₂ têm os maiores valores para IECs e condutividade iônica (215 mS cm⁻¹ a 80 °C). Por outro lado, a AEM 100-TA-ar apresenta a menor condutividade (127 mS cm⁻¹ a 80 °C) e IEC (1,93 mmol g⁻¹), enquanto a AEM 100-TA-N₂, com IEC = 2,48 mmol g⁻¹, apresenta condutividade intermediária (199 mS cm⁻¹ a 80 °C).

A condutividade iônica das AEMs segue um mecanismo do tipo Arrhenius [184] e as energias de ativação são mostradas na Figura 42b. A mobilidade OH⁻ é fortemente dependente das características inerentes da membrana, como hidrofobicidade, microestrutura e capacidade de hidratação [204]. A reticulação pode melhorar a condutividade das AEMs devido a introdução de uma microfase de separação entre domínios hidrofóbicos e hidrofílicos, que podem facilitar a condução iônica. Entretanto, o excesso de reticulação também pode ser responsável por diminuir a condutividade se as fases hidrofóbicas atuarem como barreiras físicas na estrutura molecular da AEM [187,204]. A energia de ativação (E_a) encontrada para AEMs variou de 10 a 13 kJ mol⁻¹, semelhante aos dados relatados anteriormente para AEMs funcionalizadas com TMA [172]. Pequenas diferenças na E_a de cada AEM podem ser decorrentes de características distintas relacionadas à hidratação e microestrutura.

Figura 42. A dependência da condutividade iônica com a temperatura para AEMs em RH = 100%. Medindo a “true OH conductivity” entre 30-80 °C.



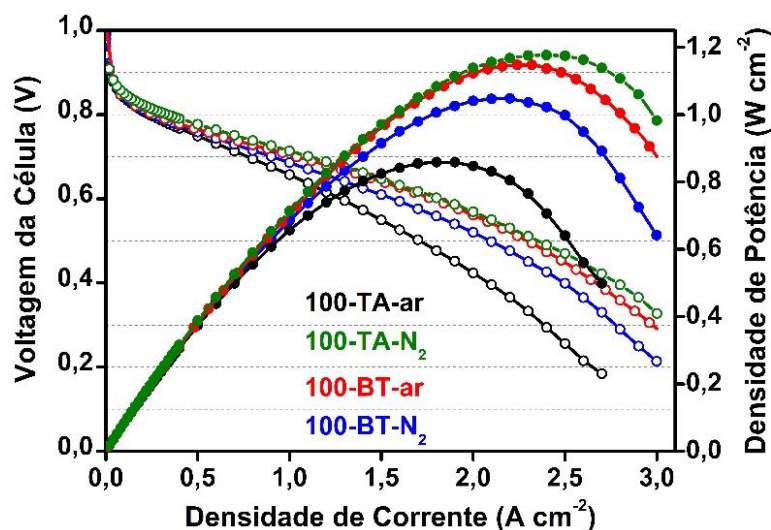
Fonte: adaptado de [197]

4.6 Testes de célula a combustível

Para avaliar o desempenho AEMFC, curvas de polarização de começo de vida (*beginning-of-life*) foram obtidas em um dispositivo de células a combustível unitária, alimentado com H₂/O₂ (livre de CO₂), usando a série de AEMs irradiadas com 100 kGy e 50 kGy, respectivamente mostradas nas Figura 43 e 44. As células a combustível foram operadas a 80 °C e as condições de umidificação de gás foram otimizadas para cada membrana até atingir sua operação ideal (consulte o APÊNDICE 6). Todas as curvas demonstram variações de sobrepotencial insignificantes associadas com a polarização de ativação em baixas densidades de corrente (<0,2 A cm⁻²). A principal diferença nas curvas de polarização está nas regiões limite da queda ôhmica e transporte de massa, que abrangem vários aspectos além da condutividade iônica do eletrólito. As AEMFCs que usam as membranas 100-BT-N₂, 100-TA-N₂ e 100-BT-ar apresentam densidades de potência comparáveis (1,06–1,17 W cm⁻²). Esses resultados são consistentes com os valores de condutividade apresentados na Figura 42 (199–215 mS cm⁻¹ a 80 °C). Por outro lado, a AEM 100-TA-ar apresentou o menor valor de densidade de potência (0,86 W cm⁻²) concordando com sua condutividade (127 mS cm⁻¹ a 80 °C). Isso representa uma melhoria acima de 30% para AEMFCs montadas com AEMs que tiveram parâmetros de pré-irradiação bem controlados.

O gerenciamento de água em células a combustível desempenha um papel importante nos mecanismos de condução iônica, que envolvem o arraste eletro-osmótico da água para o ânodo através da solvatação dos íons OH⁻ e a retrodifusão de água do ânodo para o cátodo. O estudo apresentado no Capítulo 2 mostrou que a microestrutura das AEMs afeta diretamente a condução de íons e o transporte de água. Assim, os desempenhos observados podem estar associados a diferenças de condutividade, mas também à microestrutura de cada membrana. O grau de reticulação, a cisão da cadeia do polímero, e a degradação oxidativa durante o processo de irradiação levam a AEMs com propriedades distintas que influenciam o desempenho AEMFC.

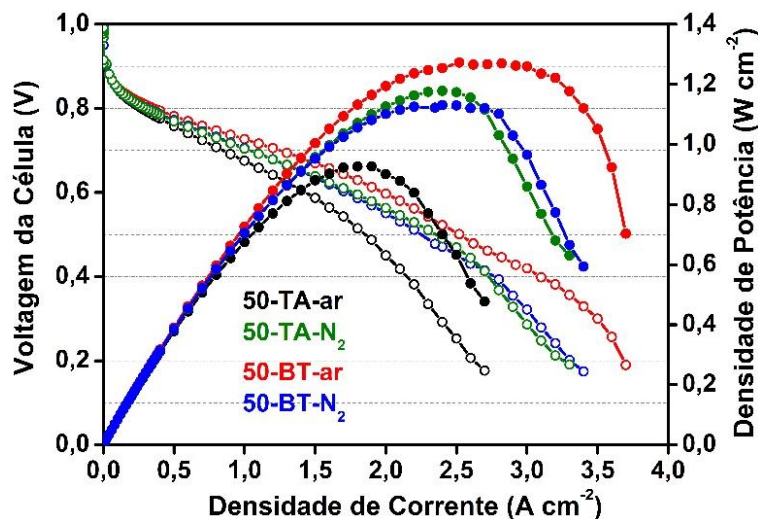
Figura 43. Desempenho AEMFC em 80 °C com fluxo = 0,8 L min⁻¹ de H₂ no anodo, e fluxo = 0,5 L min⁻¹ de O₂ no cátodo, ambos fornecidos sem pressão com temperaturas ideais de ponto de orvalho variando de 76 a 80 °C.



Fonte: adaptado de [197]

A série de membranas irradiadas com 50 kGy (Figura 44) mostrou uma tendência semelhante aos desempenhos de AEMFCs montadas com as membranas irradiadas com 100 kGy. A membrana 50-BT-ar apresentou o melhor desempenho de célula a combustível com 1,26 W cm⁻² de densidade de potência, seguida pelas membranas 50-TA-N₂ e 50-BT-N₂ (ambas AEMFCs atingindo 1,18 W cm⁻²). A amostra 50-TA-ar apresentou o menor desempenho de célula a combustível com 0,92 W cm⁻² de densidade de potência. Portanto, é possível usar doses mais baixas de radiação absorvida no método PIM com pouco efeito no desempenho da célula a combustível. Esses achados confirmam que condições de irradiação descontroladas podem resultar em AEMs com propriedades físico-químicas e eletroquímicas inadequadas para essa aplicação.

Figura 44. Desempenho AEMFC em 80 °C com fluxo = 0,8 L min⁻¹ de H₂ no anodo, e fluxo = 0,5 L min⁻¹ de O₂ no cátodo, ambos fornecidos sem pressão com temperaturas ideais de ponto de orvalho variando de 77 a 80 °C.

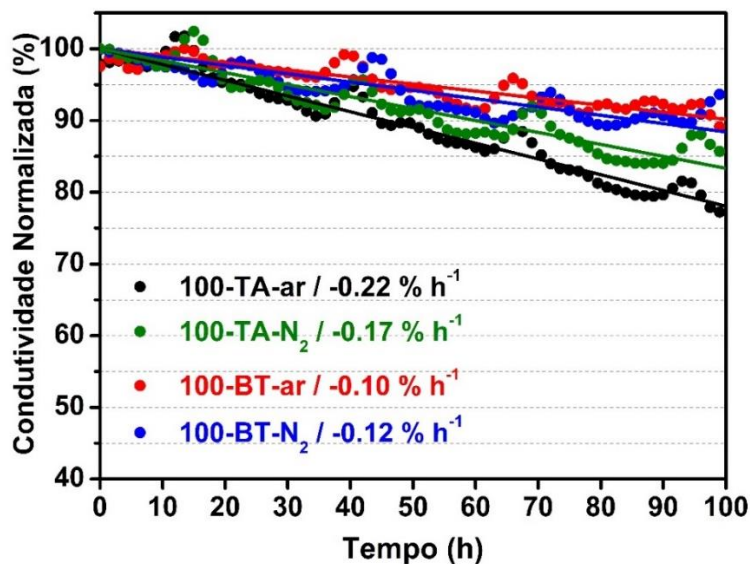


Fonte: adaptado de [197]

4.7 Testes de estabilidade

Na Figura 45 são apresentados os resultados normalizados da perda da “*true OH conductivity*” ao longo do tempo. Após um ajuste linear dos dados experimentais, a taxa de perda de estabilidade, ou seja, a perda de condutividade de hidróxido foi calculada em termos de porcentagem por hora (% h⁻¹). A perda de condutividade, na Figura 45, segue a sequência 100-TA-ar > 100-TA-N₂ > 100-BT-N₂ ≈ 100-BT-ar. As AEMs irradiadas em BT, ou seja, 100-BT-ar e 100-BT-N₂, apresentaram taxas de perda de condutividade semelhantes (0,10 e 0,12% h⁻¹, respectivamente), enquanto as amostras irradiadas em TA exibiram taxas de perda de condutividade mais altas (0,17 e 0,22% h⁻¹ para 100-TA-N₂ e 100-TA-ar, respectivamente). Portanto, a irradiação de filmes de LDPE em BT é favorável para produzir AEMs com maior estabilidade química. Como todas as amostras foram enxertadas e funcionalizadas usando a mesma metodologia, assim, é possível atribuir os perfis de estabilidade das AEMs às diferenças causadas pelas distintas condições de pré-irradiação usadas na matriz de LDPE. A extensão da cisão da cadeia ou o grau de reticulação durante a irradiação, por exemplo, pode danificar ou reforçar, respectivamente, os filmes que posteriormente irão gerar as AEMs.

Figura 45. A “true OH conductivity” normalizada para 100-TA-ar (linha preta), 100-BT-ar (linha vermelha), 100-TA-N₂ (linha verde) e 100-BT-N₂ (linha azul) AEMs a 60 °C em RH = 80% durante 100 h.



Fonte: adaptado de [197]

Os resultados obtidos por este estudo mostram que a estabilidade de curto prazo das AEMs é mais afetada pela temperatura da etapa de pré-irradiação do que pela atmosfera. Tal característica é um indicativo da influência da temperatura de irradiação na aceleração das taxas de reação de degradação, e cisão de cadeia [22], causando enfraquecimento da estrutura polimérica. No entanto, considerando amostras irradiadas em TA, é visível que a AEM 100-TA-N₂ tem uma taxa de perda de condutividade menor em comparação com aquela irradiada no ar (100-TA-ar). Portanto, a baixa estabilidade da amostra de 100-TA-ar também pode ser atribuída à degradação oxidativa do polímero, que é aumentada se mais oxigênio tiver acesso à sua estrutura [57,61,71].

5. CONCLUSÕES DO CAPÍTULO

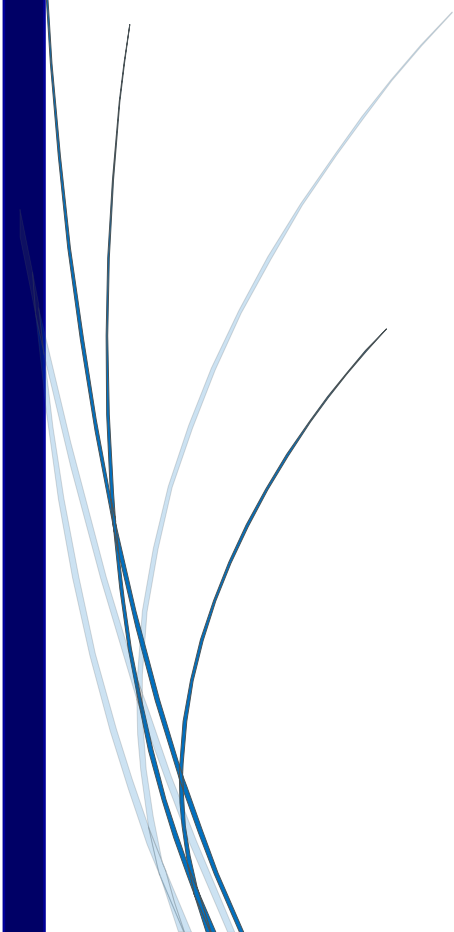
Neste Capítulo foi apresentada uma investigação sistemática do efeito das condições de irradiação (dose absorvida, atmosfera e temperatura) sob as propriedades físico-químicas de AEMs-LDPE preparadas via PIM. A partir dos resultados e discussões apresentados é possível concluir que:

- As condições de pré-irradiação têm forte influência no tipo, quantidade e decaimento dos radicais formados durante e após a irradiação;
- Preservar os radicais gerados durante e após a pré-irradiação é crucial para o sucesso da etapa de enxertia; esse processo pode ser melhorado em 190%;
- O mapeamento Raman mostrou que AEMs com homogeneidade superior de enxertos são obtidas quando as condições de pré-irradiação são controladas;
- Fatores como reticulação, cisão de cadeia e degradação oxidativa na estrutura do polímero são parâmetros relevantes para as propriedades mecânicas das AEMs;
- É possível melhorar o desempenho AEMFC em > 30% quando a etapa de pré-irradiação é controlada, além disso, é possível usar doses de radiação menores no método PIM com pouco efeito no desempenho AEMFC;
- A estabilidade química das AEMs que foram pré-irradiadas em BT e ar é melhorada em 120% em comparação a amostra de referência TA e ar;
- A caracterização detalhada revelou que a preparação de AEMs baseadas em LDPE que combinam boas propriedades mecânicas, eletroquímicas, desempenho AEMFC, e estabilidade requerem um controle cuidadoso dos parâmetros de irradiação. Assim, é fortemente recomendado pré-irradiar filmes para AEMs em BT e ar.



CAPÍTULO 4

Um reator eletroquímico de fluxo tipo GDE baseado em membrana de troca aniônica para convenção direta de metano a produtos oxigenados



1. INTRODUÇÃO AO CAPÍTULO 4

Nesta última etapa da tese, é abordada a aplicabilidade de AEM condutora de íons carbonatos em outro tipo de dispositivo eletroquímico, um reator de fluxo tipo GDE para conversão direta de metano a produtos oxigenados. A emissão de metano, um gás poluente responsável pelo efeito estufa, tem aumentado ao longo dos anos e afeta significativamente o clima da Terra. Portanto, converter metano a produtos químicos de alta valor agregado, e menos agressivos ao meio ambiente, é uma alternativa a ser considerada para controlar sua emissão na atmosfera. Aqui, o reator eletroquímico de fluxo para oxidação direta de metano é montado com uma AEM ultrafina baseada em HDPE para aumentar a condutividade dos íons carbonato na AEM, já que esse portador de carga possui mobilidade iônica menor quando comparado a íons OH⁻. É importante reforçar que AEMs baseadas em LDPE poderiam ser utilizadas nesta etapa, entretanto, não havia disponibilidade no mercado de filmes de LDPE tão finos quanto para filmes de HDPE (10 µm). Neste sentido, a troca da matriz polimérica foi realizada devido a possibilidade de melhorar a condutividade da AEM. Parâmetros de operação como potencial aplicado (0,7-1,4V), temperatura (40-80 °C), fluxo de reagente (50-100 mL min⁻¹), quantidade de catalisador (1-3 mg cm⁻² de um catalisador CeO₂/ZrO₂ no ânodo) e a quantificação dos produtos por GC-FID foram estudados em um reator de fluxo tipo GDE de 5 cm². Os resultados experimentais foram utilizados para escalonar o reator e construir uma configuração otimizado para 25 cm². É a primeira vez que um estudo original e sistemático é realizado nas condições descritas nesta etapa da tese. Neste contexto, são fornecidos resultados sobre condições operacionais essenciais, ampliando as discussões sobre a aplicação de AEMs como eletrólitos sólidos em reatores de fluxo para a oxidação direta do metano. Por fim, este trabalho foi divulgado e selecionado para apresentação oral no XXIV Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica realizado entre os dias 2-5 de outubro de 2023 em Porto Alegre-RS.

2. OBJETIVOS DO CAPÍTULO

Construir um reator eletroquímico de fluxo tipo GDE baseado em AEM ultrafina como eletrólito sólido polimérico para oxidação direta de metano a produtos oxigenados.

2.1 Objetivos específicos

- i. Sintetizar uma AEM ultrafina baseada em HDPE de alta condutividade através do método PIM;
- ii. Avaliar a eletroxidação do metano em meio hidróxido e carbonato;
- iii. Avaliar e quantificar o cruzamento dos reagentes no reator;
- iv. Avaliar diferentes condições de operação do reator como temperatura, fluxo, potencial aplicado e carga de catalisador;
- v. Determinar a taxa de geração dos produtos gerados no reator;
- vi. Construir um reator de 25 cm² para oxidação direta de metano em condições otimizadas.

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 Síntese da AEM baseada em HDPE

Filmes de HDPE (10 μm , Goodfellow) foram pré-irradiados ao ar em baixa temperatura (-10 $^{\circ}\text{C}$, usando uma camada de gelo seco abaixo do filme) com dose absorvida total de 100 kGy. A dose absorvida foi calculada usando a densidade, a espessura do material e controlando o deslocamento da bandeja que suporta a amostra pelo número de exposições ao feixe de elétrons (10 kGy por passada). Para tal, um acelerador de elétrons da *Radiation Dynamics Inc.* USA, modelo DC 1500/25/4 - JOB 188 com energia máxima de 1,5 MeV foi utilizado. A energia utilizada foi de 0,55 MeV, corrente de feixe de 5,74 mA, velocidade de bandeja de 6 m min^{-1} e taxa de dose de 39,97 kGy s^{-1} . As amostras irradiadas foram armazenadas por 24 horas a -40 $^{\circ}\text{C}$ em um ultrafreezer antes da reação de enxertia.

A síntese da AEM foi realizada em três etapas: pré-irradiação, copolimerização por enxertia e quaternização. Uma solução de enxertia com 5% (v/v) de VBC (90%, mistura de isômeros 3- e 4-VBC, Sigma-Aldrich), 1% (v/v) de surfactante 1-octil-2-pirrolidona (Sigma-Aldrich) e 94% (v/v) de água ultrapura (UPW) foram colocados em um reator e previamente desoxigenada com nitrogênio por 30 min antes e após adicionar os filmes de HDPE pré-irradiado. O reator foi selado, colocado em banho a 50 $^{\circ}\text{C}$ por 4 h sob agitação. Após o término da reação, os filmes foram removidos do reator e lavados exaustivamente com tolueno e acetona para remover o homopolímero formado. Os filmes enxertados foram secos em estufa a vácuo a temperatura ambiente por 12 h. O DoG foi determinado pela Equação 8 apresentada na seção experimental do capítulo 2, onde m_i é a massa inicial do filme antes da enxertia e m_f é a massa seca após a reação de enxertia.

A reação de quaternização foi realizada pela adição do filme HDPE-g-VBC em uma solução aquosa de trimetilamina (TMA, 25 % Sigma-Aldrich) em temperatura ambiente sob agitação por 5 h. A reação foi finalizada removendo a AEM da solução de TMA, seguindo por lavagem exaustiva com UPW. Para remover o excedente de TMA que não reagiu, a AEM foi colocada em UPW a 50 $^{\circ}\text{C}$ por 1 h sob agitação. A AEM foi lavada e posteriormente imersa em solução de NaCl 1M por 24 h. A solução salina foi trocada pelo menos 3 vezes. Por fim, a AEM foi lavada para retirar o excesso de NaCl e armazenada em UPW na forma cloreto (AEM-Cl⁻).

3.2 Síntese do eletrocatalisador anódico CeO₂/ZrO₂

Um eletrocatalisador CeO₂/ZrO₂ adequado para oxidação direta de metano foi desenvolvido previamente em nosso grupo de pesquisa, como descrito detalhadamente por Patrício [211]. O eletrocatalisador CeO₂/ZrO₂ foi preparado na proporção molar de 2:1 pelo método hidrotermal. Primeiramente, ZrO₂ foi preparado a partir de soluções aquosas de nitrato de zirconil (ZrO(NO₃)₃·xH₂O, Sigma-Aldrich) 0,05 M e KOH 1,2 M preparadas separadamente. A solução de KOH foi vertida na solução de nitrato de zirconil para precipitar o óxido-hidróxido. A solução foi homogeneizada e submetida a ultrassom por 30 min a temperatura ambiente. A solução percussora foi adicionada a um vaso hermético de Teflon e colocada em um reator hidrotermal micro-ondas SynthWAVE MRS2012, Milestone com potência máxima para 600 W a 200 °C por 30 min. O pó formado foi lavado com água ultrapura até pH neutro, seco a 80 °C por 24 horas. Na etapa seguinte, o pó de ZrO₂ obtido foi vertido em uma solução aquosa 0,05 M de nitrato de cério (Ce(NO₃)₃·6H₂O, Sigma-Aldrich), e homogeneizado até a adição de uma solução aquosa de KOH 1,2M. A solução foi submetida a ultrassom por 30 min a temperatura ambiente. A etapa final corresponde à formação do eletrocatalisador propriamente dito, que corresponde a zircônia crescida sobre céria. A mesma rota descrita anteriormente para formação de ZrO₂ é novamente executada, que passa pela reação hidrotermal, lavagem do pó até pH neutro e secagem (consulte o APÊNDICE 16 para visualizar um resultado de difração de raios X).

3.3 Caracterização da AEM

As AEM foram caracterizadas em termos de IEC, WU, FT-Raman, e condutividade iônica na forma hidróxido e carbonato. O IEC de cada AEM foi determinado conforme descrito por Wang et al. [80], na forma de cloreto em um titulador potenciométrico Titrino 848 Plus Metrohm com eletrodo seletivo para Cl⁻, onde o cloreto da amostra é determinado por precipitação na forma de AgCl a partir de uma solução 0,0205 N de AgNO₃ (Neon). A medida foi realizada em triplicata e o valor do IEC foi calculado pela Equação 14, onde V é o volume de solução utilizado, Fc é o fator de correção da solução de AgNO₃ e m_{sec} é a massa da amostra seca.

$$IEC (mmol/g) = \frac{V * F_c}{m_{sec}} \quad (14)$$

A absorção de água (WU) foi obtida pela diferença de massa entre a AEM totalmente hidratado (na forma Cl⁻), e a AEM seca após 12 h a 50 °C em estufa a vácuo. Todas as medidas

foram repetidas em $n = 3$ amostras para garantir a reprodutibilidade dos resultados. O valor WU foi determinado pela Equação 9 apresentada na seção 3 do capítulo 2.

Os espectros Raman foram coletados entre 400 e 1800 cm^{-1} em um espectrômetro FT-Raman MultiRaman (Bruker Optics). Os dados foram coletados após 128 varreduras usando um comprimento de onda de excitação de 1064 nm e potência de laser de 600 mW (consulte o espectro no APÊNDICE 7).

A condutividade da AEM-HDPE em sua forma OH^- foi medida usando o método "*true OH conductivity*" [143,144,177], os detalhes do procedimento experimental podem ser verificados na seção 3.2.5 do capítulo 2. Um método semelhante foi utilizado para determinar a condutividade da AEM-HDPE em sua forma CO_3^{2-} , entretanto, a corrente aplicada para descarbonatar a membrana não foi aplicada. A resistência foi obtida pelo ajuste linear dados de tensão-corrente e a condutividade foi calculada usando a Equação 13 apresentada na seção 3.2.5 do Capítulo 2. Todos os experimentos nesta seção foram repetidos para três amostras idênticas.

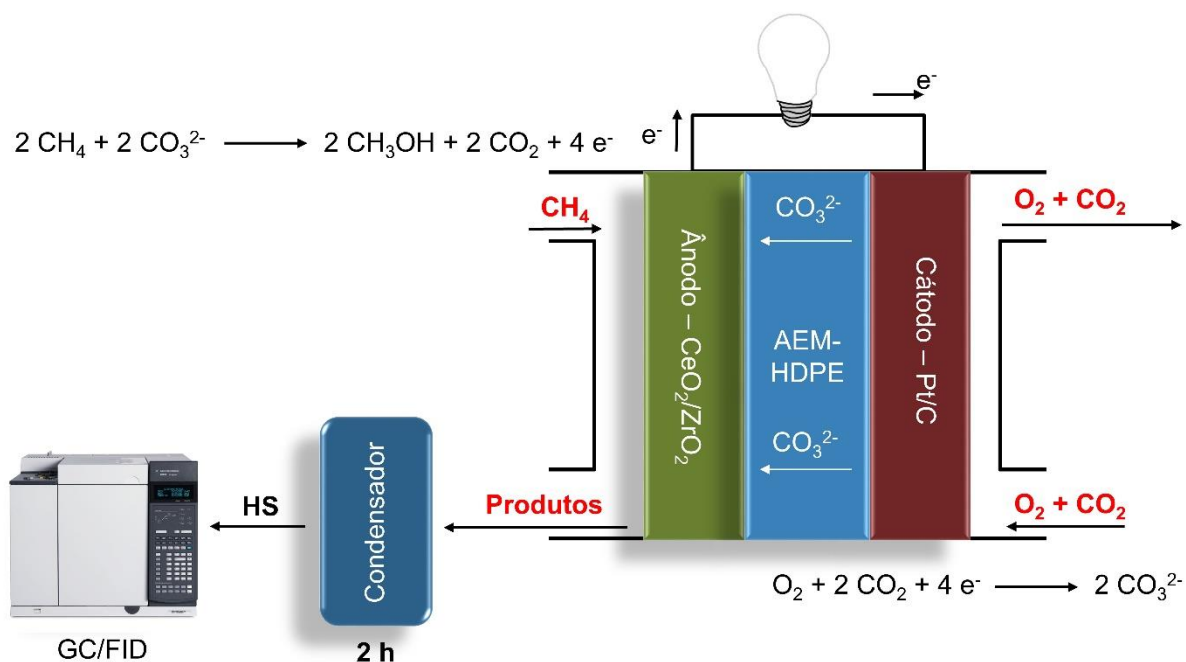
3.4 Preparação do conjunto membrana-eletrodo (MEA) e o Reator alcalino de fluxo

Os eletrodos foram preparados pelo método GDE. O ânodo foi preparado utilizando o pó de $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ (sem carbono) nas cargas de catalisador de 1 ou 3 mg cm^{-2} e carga de ionômero sólido (AEI-TMA) de 20 % em massa. A síntese do AEI foi descrita no Capítulo 2. O cátodo foi preparado com Pt/C (Alfa Aesar, Johnson Matthey HiSPEC 4000, 40 % em peso Pt) e pó AEI (20 % em peso da massa sólida total para AEI-TMA). Em ambos os casos, a mistura catalítica foi pulverizada e misturada com 1 mL de água e 9 mL de propan-2-ol. A mistura catalítica foi homogeneizada em ultrassom por 30 min, pulverizada sobre uma camada de difusão de gás de papel carbono Toray TGP-H-60 (GDL, Teflonado) e seca ao ar. O mesmo procedimento experimental para confecção do ânodo foi empregado para o cátodo. A área geométrica dos GDEs foi de 5 cm^2 e as cargas de Pt para todos os cátodos foram de $0,50 \pm 0,03 \text{ mg cm}^{-2}$. Por fim, a área geométrica dos GDEs foi ampliada para 25 cm^2 para o teste otimizado.

Para os testes de oxidação direta de metano, as AEMs medindo 4 x 4 cm (ou 6 x 6 cm quando para 25 cm^2) foram previamente imersas em solução aquosa de Na_2CO_3 1M por 1 h para converter AEM- Cl^- para a forma AEM- CO_3^{2-} . O mesmo procedimento foi realizado para o teste em hidróxido, onde as membranas são imersas em solução aquosa de KOH 1M por 1 h para converter AEM- Cl^- para a forma AEM- OH^- . Para ambos os casos, a troca iônica foi realizada nos eletrodos para converter os íons cloreto no AEI. O MEA foi montado intercalando a AEM entre os eletrodos, com duas placas de grafite usinadas com canais de distribuição tipo

serpentina (um reator tipo célula a combustível com multiposição de 5 cm² e 25 cm² adquirida na Scribner Associates, EUA), aplicando torque de 5,5 N m. Uma estação de teste tipo 850e Scribner Associates – USA foi usada para os testes eletrocatalíticos realizados a 40, 60 e 80 °C com suprimento de gás metano (99,992%) no ânodo de 50, 75 e 100 mL min⁻¹ e uma mistura gasosa de O₂ (99,998%) e 30% de CO₂ (99,998%) no cátodo fixado em 100 mL min⁻¹ em todos os casos. Para cada variação de parâmetro, os testes foram realizados no modo de cronoamperometria aplicando um potencial fixo (0,7; 1,0; 1,2; 1,4 V) para gerar uma corrente durante 2 h de experimento (consulte os APÊNDICES 8 a 13 para visualizar a corrente gerada). O efluente na saída do reator foi coletado pelo lado do ânodo, borbulhando o fluxo de gás da saída em um condensador com 20 mL de UPW mantido a ~ 10 °C. O efluente foi acumulado por 2h de experimento, no entanto, as amostras foram coletadas a cada 1 h com troca de UPW. A Figura 46 mostra a configuração do sistema utilizado para a reação de oxidação direta do metano.

Figura 46. Representação do sistema utilizado para os testes de eletroxidação direta do metano.



Fonte: autor da tese

3.5 Cruzamento de reagentes e análise do efluente anódico por cromatografia gasosa com detector de chama (GC/FID)

Para analisar os produtos gerador pela reação de eletroxidação parcial do metano, o efluente coletado na saída do ânodo foi analisado por cromatografia gasosa em um equipamento da Agilent 7890B acoplado a um detector de ionização por chama (FID), com coluna HP-

PLOT/U de 30 mm x 0,535 mm x 20 μm . Alíquotas de 3 mL foram coletadas nos tempos selecionados e transferidas para frascos de vidro de 20 mL, que foram selados com septos de borracha e lacre de alumínio. Os frascos lacrados foram colocados em banho-maria por 5 min a 80 °C. A fase gasosa foi coletada pelo método *headspace* (HS) com uma seringa para preencher um sistema de injeção tipo válvula de *looping* com 1 mL de amostra que foi injetada a 200 °C no cromatógrafo. Todas as medidas foram repetidas em $n = 3$ amostras para garantir a reprodutibilidade dos resultados. As condições da corrida foram definidas para um gradiente de temperatura de 35 °C por 4 minutos, seguido de uma rampa de aquecimento de 50 °C min^{-1} até 130 °C por 10 min sob fluxo contínuo de 12 mL min^{-1} de He (99,998%). A temperatura do FID foi de 250 °C e a chama foi gerada a partir de uma mistura gasosa de 50 mL min^{-1} de H_2 (99,998%), 500 mL min^{-1} de Ar sintético (porcentagem geral de 99,999%) e 25 mL min^{-1} de N_2 (99,998 %). A mesma configuração do sistema foi utilizada para o experimento de cruzamento de gases (CO_2 e metano) entre o cátodo e ânodo, entretanto, o gás foi injetado no *looping* através de uma linha de transferência aquecida a 120 °C conectada diretamente na saída do reator. Curvas de calibração foram construídas usando padrões de metanol, etanol, isopropanol, acetona e acetaldeído, CO_2 e metano, todos com grau analítico. Consulte os APÊNDICES 14 e 15 para exemplos de cromatograma gerado.

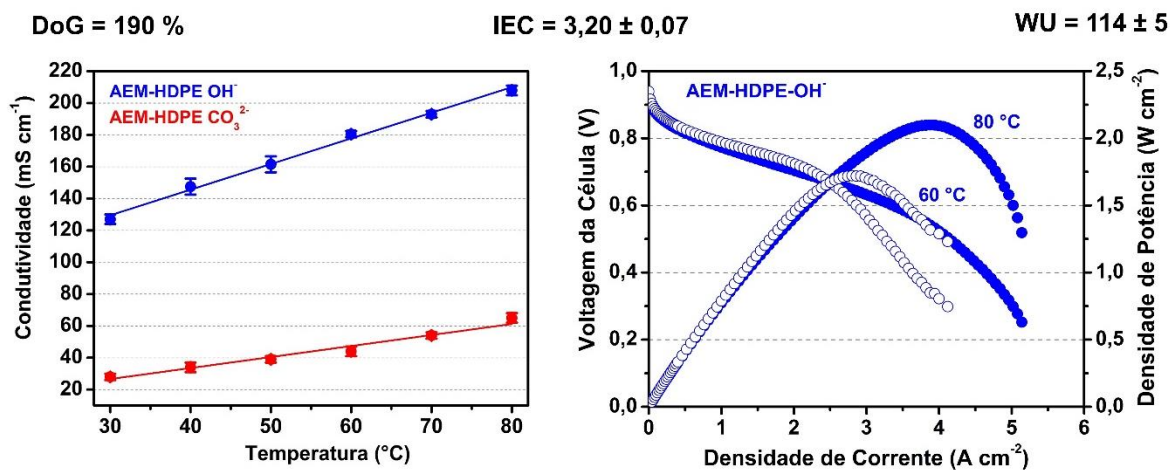
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterizações e testes em células a combustível H₂/O₂ para verificar o funcionamento da AEM-HDPE

Os dados de DoG, IEC e WU das AEM-HDPE são mostrados na Figura 47. O aumento da massa molar devido a copolimerização entre o filme ultrafino de HDPE e poli(VBC) gerou um DoG de 190%. A etapa posterior, que corresponde à funcionalização do filme HDPE-g-VBC com TMA gerou uma AEM com IEC de 3,20 mmol g⁻¹. O teste de WU mostrou que a membrana é capaz de absorver 114% de água a partir da sua massa original. Na Figura 47a são apresentados os dados de condutividade iônica da AEM-HDPE nas formas OH⁻ e CO₃²⁻. Por exemplo, a AEM-HDPE-OH⁻ apresentou condutividade de 148 mS cm⁻¹ a 40 °C e RH = 100%, enquanto que a condutividade da AEM-HDPE-CO₃²⁻ é de apenas 34 mS cm⁻¹ sob as mesmas condições. É importante mencionar, que a baixa condutividade dos íons carbonato foi o motivo principal para escolher filmes ultrafinos de HDPE, como matriz polimérica para a síntese de AEMs nesta etapa do trabalho. Filmes de LDPE poderiam ser utilizados como foi apresentado nos capítulos anteriores, entretanto, não havia disponibilidade de filmes ultrafinos de LDPE (apenas > 25 µm) para aquisição. A maior espessura do filme compromete a condutividade da AEM, porque a redução da condutividade iônica ocorre devido a baixa mobilidade de CO₃²⁻, quando comparado ao OH⁻, além do pequeno grau de dissociação do CO₃²⁻ dos grupos funcionais da AEM [212,213].

Os fatores como absorção de água, arranjo da estrutura do polímero e organização dos canais iônicos são responsáveis por governar o mecanismo de condutividade na membrana. Esse mecanismo em AEMs ainda não é claro, mas corresponde a uma contribuição entre Grøtthuss e veicular para íons OH⁻, enquanto que difusão, convecção e migração são os fenômenos que guiam o mecanismo de condutividade de íons CO₃²⁻ [188,214]. Um teste AEMFC H₂/O₂ (livre de CO₂) foi realizado para avaliar o funcionamento das reações eletroquímicas da AEM-HDPE. A curva de polarização mostrada na Figura 47b apresenta voltagem de circuito aberto em 0,9 V, que é um bom indicativo da função de barreira física com baixo cruzamento de gases exercido pela AEM-HDPE. Além disso, os picos de densidade de potência em 1700 e 2100 mW cm⁻², respectivamente para 60 e 80 °C, mostram excelente desempenho eletroquímico das amostras. Assim, a AEM-HDPE pode ser aplicada em testes de oxidação direta do metano na etapa seguinte desse estudo.

Figura 47. DoG, IEC, WU, condutividade iônica e desempenho AEMFCs de H₂/O₂ a 60 e 80 °C com fluxo de 1,0 L min⁻¹ no ânodo e cátodo. Para ambos os casos, a temperatura umidificação foi de 70 °C. Catalisadores: PtRu/C no ânodo e Pt/C no cátodo. Carga de Pt de 0,5± 0,03 mg cm⁻². A espessura da AEM é de 30 μm.



Fonte: autor da tese

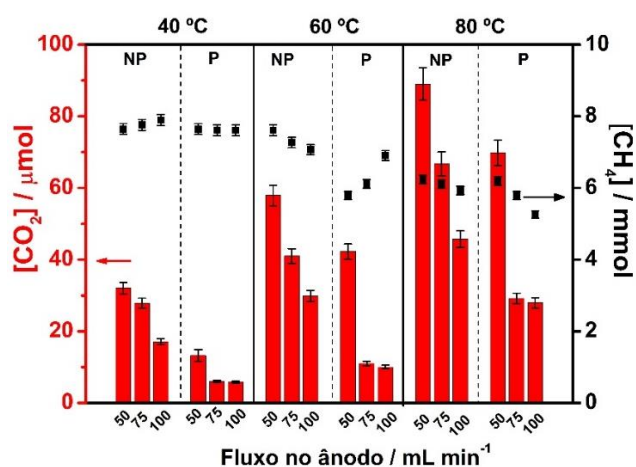
4.2 Análise do cruzamento dos gases entre o ânodo e cátodo

Na Figura 48 é mostrado o experimento de quantificação dos gases CO₂ e metano no ânodo do reator. O objetivo é identificar a quantidade de CO₂ que migrou do cátodo para o ânodo e determinar a quantidade de CO₂ gerada através das reações de oxidação do metano. O ânodo é alimentado com metano, então, a quantidade determinada desse gás deve seguir uma tendência próxima da linear, já que o fornecimento de gás é contínuo. Em geral, quando o fluxo no ânodo aumenta, a quantidade de CO₂ que migra é menor. Isso pode ser observado pela quantificação no reator polarizado (P) e reator não-polarizado (NP). Quando o reator está polarizado, o fluxo de espécies iônicas ocorre do sentido do cátodo para o ânodo, esse sentido do fluxo serve de barreira para as espécies que migram no sentido contrário. Esse é o motivo pelo qual o cruzamento foi avaliado em ambas as condições P e NP. Apesar do reator ser fechado com pressão teórica igual em todos os pontos devido ao torque aplicado (5,5 N m), entretanto a distribuição de pressão não é totalmente uniforme na serpentina de cada placa bipolar. Assim, há uma micropressurização causada pela diferença de fluxo de gás, que é capaz de diminuir o cruzamento dos gases por gradiente de pressão. Além disso, é conhecido que a distribuição do fluxo de gás na placa bipolar não é totalmente uniforme [215,216]. O aumento da temperatura foi responsável por aumentar a migração do CO₂ para o ânodo tanto no reator-P quanto no reator-NP, provavelmente, isso ocorre devido ao aumento da difusão do gás através da AEM.

Apesar da AEM ser literalmente a barreira física entre o cátodo e o ânodo, ocorre difusão dos gases reagentes através dela. Para um reator alcalino tipo GDE, com a configuração apresentada neste estudo, os íons CO_3^{2-} são formados no cátodo pela RRO na presença de CO_2 , e difundem através da membrana para reagir com espécies reativas geradas no ânodo. Os íons CO_3^{2-} são solvatados por moléculas de água, e outras espécies como CO_2 e O_2 que não reagiram, acompanham o transporte dos íons CO_3^{2-} por arraste eletro-osmótico até o ânodo. Por outro lado, a diferença de gradiente de concentração causada no processo, faz com as as espécies presentes no ânodo sejam transportadas para o cátodo pelo fenômeno de retrodifusão.

O CO_2 quantificado no ânodo está em escala de μmol sendo um indicativo que o processo de cruzamento realmente ocorre em baixa proporção. A reação de oxidação total do metano gera CO_2 e H_2O , assim, é esperado que a presença de CO_2 no ânodo esteja relacionada ao transporte do CO_2 do cátodo para o ânodo. Porém, é possível observar que a quantidade de CO_2 determinada no ânodo apresentada na Figura 48 sempre é menor para o reator-P do que quando o reator-NP está polarizado. Esse observado é uma forte evidência de que a oxidação total do metano é baixa e que o CO_2 quantificado está mais relacionado ao transporte do cátodo para o ânodo. É importante reforçar que talvez a configuração do experimento não esteja totalmente adequada para a quantificar o CO_2 gerado pela reação. Isso porque o experimento corresponde a uma medida *online* para uma coleta direta no reator em um momento específico do experimento. Saturar os gases em solução pode ser uma alternativa, entretanto a baixa solubilidade pode causar perdas na quantificação dos gases.

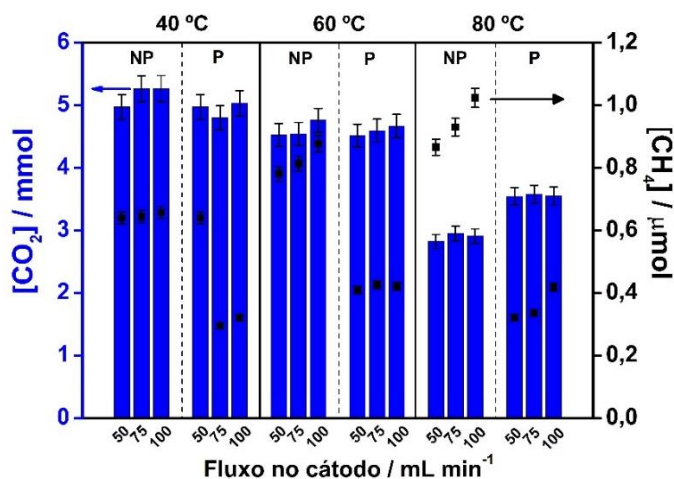
Figura 48. Análise do CO_2 e metano presentes no ânodo do reator. Uma linha de transferência aquecida a $120\text{ }^\circ\text{C}$ fez a conexão entre a saída do ânodo e o injetor do GC/FID. Foi aplicado um potencial de $1,0\text{ V}$ para o reator-P. As amostras gasosas foram coletadas com $n = 3$.



Fonte: autor da tese

Na Figura 49 é mostrada a quantificação dos gases diretamente na saída do cátodo do reator. O cátodo foi alimentado com uma mistura 30% de CO₂ e 70% de O₂ para formar os íons CO₃²⁻ pela RRO tornando o fornecimento de CO₃²⁻ autossustentável no reator. Como esperado, a quantidade de CO₂ segue uma tendência linear, em razão do fornecimento desse gás ser o mesmo para todas as situações no cátodo. As pequenas variações estão dentro do desvio padrão dos resultados, exceto quando o reator opera a 80 °C, com valores quantificados abaixo daqueles obtidos nos experimentos realizados a 40 ou 60 °C. A quantificação de metano no cátodo mostra que houve difusão deste gás através da AEM, mesmo que em quantidade baixa (os valores estão na escala de μmol). Em resumo, a retrodifusão do metano para o cátodo foi pouco significativa para o aumento do fluxo no ânodo, tanto no reator-P quanto para o reator-NP. Por outro lado, o efeito da polarização diminuiu a quantidade de metano no cátodo devido a retrodifusão no sentido oposto do fluxo de migração dos íons CO₃²⁻, que foi capaz de bloquear a difusão de metano. Aumentar a temperatura do reator-NP aumentou relativamente a difusão do metano para o cátodo, entretanto, quando o reator está polarizado o metano quantificado no cátodo está em um patamar semelhante.

Figura 49. Análise do CO₂ e metano no cátodo do dispositivo. Uma linha de transferência aquecida a 120 °C fez a conexão entre a saída do reator e injetor do GC/FID. Foi aplicado um potencial de 1,0 V para o reator-P. As amostras gasosas foram coletadas usando n = 3.



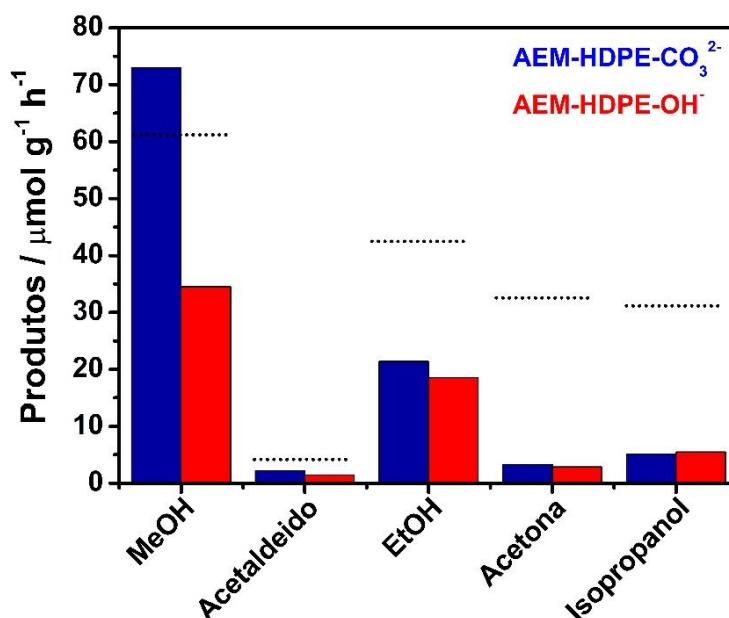
Fonte: autor da tese

4.3 Análise dos produtos oxigenados no efluente anódico por GC/FID

Na Figura 50 é mostrada a quantificação dos produtos gerados a partir dos testes de oxidação direta de metano utilizando uma AEM-HDPE com diferentes portadores de carga (OH⁻ ou CO₃²⁻) e o catalisador CeO₂/ZrO₂ no ânodo. Em ambos os casos, a AEM-HDPE foi capaz de transportar os íons para oxidar diretamente o metano a 5 produtos detectáveis, como

metanol, acetaldeído, etanol, acetona e isopropanol em diferentes quantidades (embora o único produto que está no limite de quantificação seja o metanol). É relevante destacar que a sensibilidade do detector varia para cada composto; portanto, o limite de quantificação determinado para cada padrão a partir das curvas de calibração é diferente. Claramente, o metanol foi o produto majoritário gerado pela reação de oxidação direta de metano para ambos os casos. A AEM-HDPE-OH⁻ gerou 35 $\mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ e AEM-HDPE-CO₃²⁻ gerou 73 $\mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$, e a seletividade do processo foi de 58% e 75%, respectivamente. Para os valores de seletividade, apenas os valores dos produtos líquidos foram considerados. A concentração de CO₂ não foi considerado no cálculo, apesar de ser um produto em quantidade relevante, a concentração de CO₂ determinado no branco da água que foi usada para coletar o efluente estava acima da quantidade de CO₂ nas amostras do efluente analisado, assim, consideramos que o CO₂ do ar saturou a solução antes mesmo do experimento iniciar.

Figura 50. Desempenho da eletroxidação direta do metano a 100% de RH. A temperatura do reator é 40 °C, fluxo no ânodo é 50 mL min⁻¹ de metano, carga de catalisador de 1 mg cm⁻² no ânodo. Para ambos os casos, o potencial aplicado é 1,0 V e o fluxo no cátodo é 100 mL min⁻¹. O cátodo foi alimentado apenas com O₂ para o experimento com a AEM-HDPE-OH⁻, e uma mistura 30% de CO₂+O₂ quando para a AEM-HDPE- CO₃²⁻. A linha tracejada representa o limite de quantificação de cada produto.

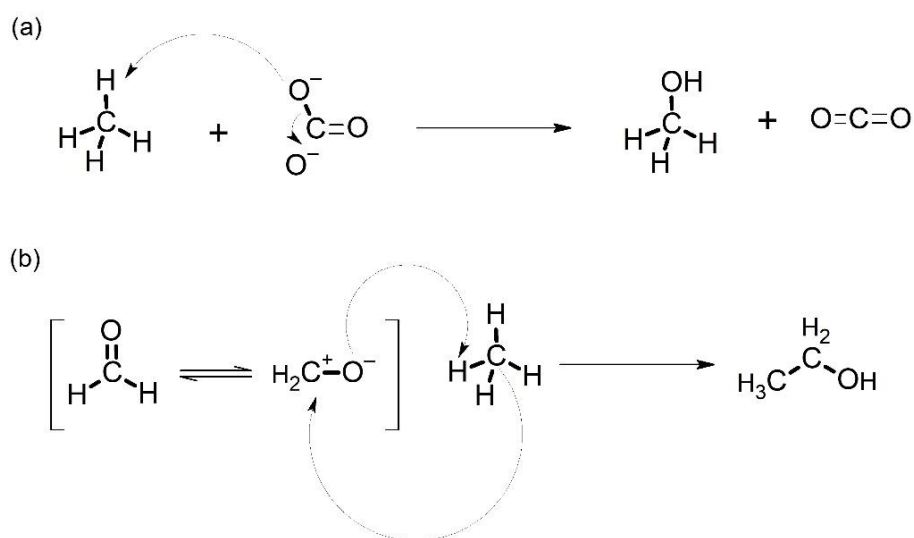


Fonte: autor da tese

Os diferentes resultados obtidos mostrados na Figura 50 estão relacionadas às significativas diferenças no mecanismo de formação do metanol. Quando o portador de carga é OH⁻, a rota de formação do metanol é a abstração do próton da ligação C-H na molécula do

metano, seguido por uma adição e formação de metanol [167]. Entretanto, devido à alta energia de ligação ($104 \text{ kcal mol}^{-1}$), esse processo ocorre em baixíssima proporção, sendo significativamente desfavorável em condições brandas [167,217]. Por outro lado, a via de oxidação do metano por íons CO_3^{2-} é diferente, nesse caso a formação de metanol é iniciada pela doação de um átomo de oxigênio carregado proveniente dos íons carbonato, seguido de liberação de CO_2 [217,218]. Esse processo é favorecido termodinamicamente pela entalpia da reação, além de cinética de oxidação favorável [161,217,218]. Além disso, o catalisador pode ter favorecido o processo devido a quantidade de sítios ativos de Lewis e uma boa aceitação de elétrons, que tornam catalisadores baseados em ZrO_2 adequados para adsorção dos íons CO_3^{2-} [167,218]. Em outras palavras, enquanto ZrO_2 atuam na adsorção de íons carbonato, a CeO_2 é responsável por desestabilizar a ligação C-H [211]. Produtos semelhantes foram observados para o dispositivo eletroquímico baseado em AEM- CO_3^{2-} para oxidação direta do metano descrito por Mustain et al. [28,30]. A presença de produtos oxigenados C_2 e C_3 indica que reações de acoplamento C-C ocorrem, e são iniciadas a partir de metanol que é o produto majoritário. O metano é oxidado parcialmente pelo carbonato, que gera metanol, e se houver tempo suficiente no sítio catalítico a reação segue para formar formaldeído [167,219]. A presença de metano, metanol e formaldeído próximo à camada reacional é capaz de gerar acetaldeído a partir de etanol [167], que foi o segundo maior produto quantificado ($22 \mu\text{mol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$). Na Figura 51 é mostrado o mecanismo de formação do metanol e etanol.

Figura 51. Mecanismo da reação para a formação de metanol via carbonato (a), e mecanismo de formação de etanol via acoplamento C-C (b).

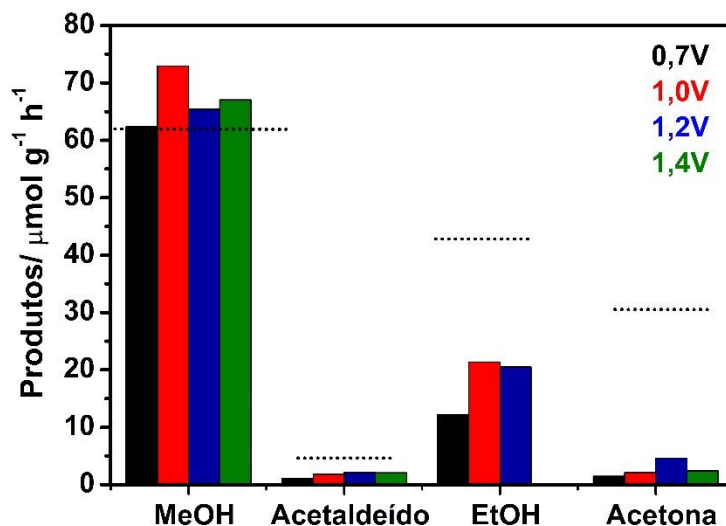


Fonte: autor da tese

A presença de isopropanol ($5 \mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$) e acetona ($3 \mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$) indica que reações de formação de produtos C_3 ocorrem, e tais produtos podem ser formados a partir de reações entre acetaldeído ($2 \mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$) e radicais metil ativados através da reação do CO_3^{2-} com metano. É importante mencionar que a detecção de isopropanol pode induzir a erro, e sua presença pode estar relacionada meramente ao isopropanol usado como solvente na tinta catalítica do ânodo, que não foi removido totalmente dos poros do catalisador pelo aquecimento durante a confecção do eletrodo. Entretanto, uma rota química que descreve a formação de isopropanol é totalmente possível, como a formação do isômero de álcool vinílicos que é o produto da enolização do acetaldeído. A energia de formação do intermediário álcool vinílicos é maior do que acetaldeído, entretanto, a energia de formação do processo é de 45 kJ mol^{-1} , que é totalmente alcançável em meio de CO_3^{2-} [220,221]. Assim, a alquilação do intermediário enol ocorre pela adição eletrofílica seguindo a regra de Markovnikov a partir do metano para formar isopropanol [167,22]. Finalmente, a formação de acetona, provavelmente a partir do isopropanol, é um forte indicativo de que os produtos continuam a sofrer oxidação, mesmo que em menor proporção como mostrado na Figura 50. Os resultados apresentados na Figura 50 foram utilizados para confirmar que o carbonato é o melhor portador de carga como agente de oxidação nos testes de conversão direta do metano.

Em processos eletroquímicos, o potencial pode ser responsável pela cinética, taxa de geração dos produtos e seletividade da reação, assim, controlar esse parâmetro é essencial. Na Figura 52 são apresentados os resultados de variação de potencial aplicado de 0,7 V a 1,4 V usando a AEM-HDPE- CO_3^{2-} . A temperatura de $40 \text{ }^\circ\text{C}$ foi utilizada como referência para os testes de variação de potencial. Em todos os casos, o produto gerado em maior concentração foi o metanol. No potencial aplicado intermediário de 1,0 V, a oxidação parcial do metano foi quantitativamente mais eficiente para a formação de metanol apresentando uma taxa de geração de $73 \mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$. A reação em 1,4 V foi mais seletiva para metanol e apenas traços de acetaldeído e isopropanol foram identificados. Apesar da maior seletividade para esse potencial aplicado, em potencial elevado a reação de evolução de O_2 (REO) pode ser favorecida [152], resultando em uma perda extra de energia, além de aumento do custo do processo. Considerando apenas os produtos líquidos gerados (excluindo a isopropanol para minimizar os erros), a tendência de seletividade para metanol foi $1,4 \text{ V (94\%)} > 0,7 \text{ V (81\%)} > 1,0 \text{ V (75\%)} > 1,2 \text{ V (71\%)}$. Assim, o potencial 1,0 V foi fixado para outros testes de variação de temperatura, fluxo e carga de catalisador.

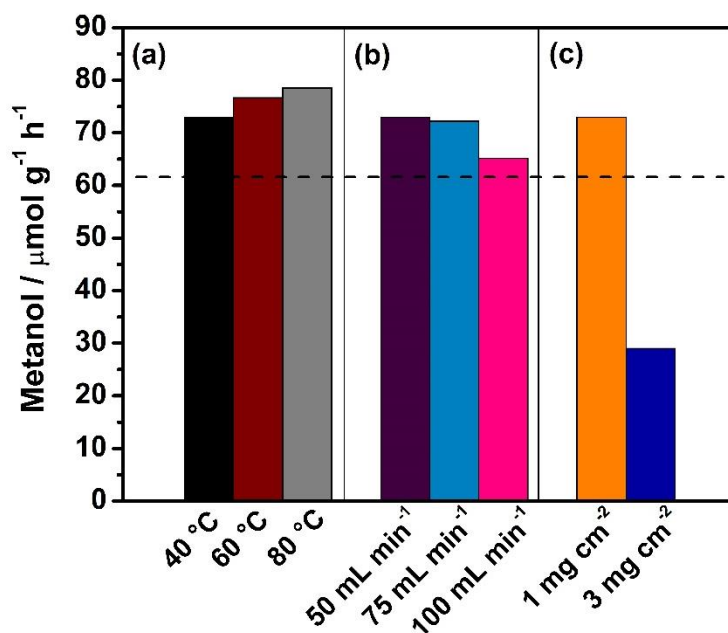
Figura 52. Desempenho da eletroxidação direta do metano a 100% de RH sob diferentes potenciais aplicados. Para todos os casos, a temperatura do reator é 40 °C, fluxo no ânodo é 50 mL min⁻¹ de metano e cátodo é 100 mL min⁻¹ (mistura O₂ e 30 % de CO₂). A carga do catalisador CeO₂/ZrO₂ é 1 mg cm⁻² no ânodo e no cátodo é 0,5 mg cm⁻² de Pt/C. A linha tracejada representa o limite de quantificação dos produtos.



Fonte: autor da tese

Na Figura 53 é apresentado o desempenho das reações eletrocatalíticas em termos de taxa de formação de metanol sob diferentes condições, como temperatura (40, 60 e 80 °C), fluxo de metano (50, 75 e 100 mL min⁻¹) e carga de catalisador CeO₂/ZrO₂ (1 e 3 mg cm⁻²) no ânodo. Como os demais produtos oxigenados identificados estão abaixo do limite de quantificação, os resultados foram sumarizados apenas em termos de metanol que atendeu a esse requisito. A temperatura aumenta a cinética do processo de ativação do metano para favorecendo as reações de formação dos produtos [223]. Além disso, os fenômenos de colisão são acelerados, e os fenômenos de adsorção das espécies reativas e dessorção dos produtos devem criar uma condição ideal de funcionamento para não haver obstrução das espécies no caminho reacional e evitar a superoxidação dos produtos [223]. Apesar disso, o efeito do aumento da temperatura da reação não foi significativo, mostrando que a formação de metanol foi praticamente a mesma, ou seja: 73, 77 e 79 $\mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ respectivamente para 40, 60 e 80 °C (Figura 53a).

Figura 53. Desempenho da eletroxidação direta do metano sob diferentes condições de (a) temperatura, é fixado o fluxo no ânodo em 50 mL min^{-1} e carga de $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ em 1 mg cm^{-2} ; (b) a variação do fluxo de metano no ânodo, é fixado a temperatura em $40 \text{ }^\circ\text{C}$ e carga de $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ em 1 mg cm^{-2} ; e (c) a variação da carga de catalisador no ânodo, fixado a temperatura em $40 \text{ }^\circ\text{C}$ e fluxo no ânodo em 50 mL min^{-1} . Para todos os casos, o potencial aplicado é $1,0 \text{ V}$, e o fluxo no cátodo é de 100 mL min^{-1} (mistura O_2 e 30 % de CO_2).



Fonte: autor da tese

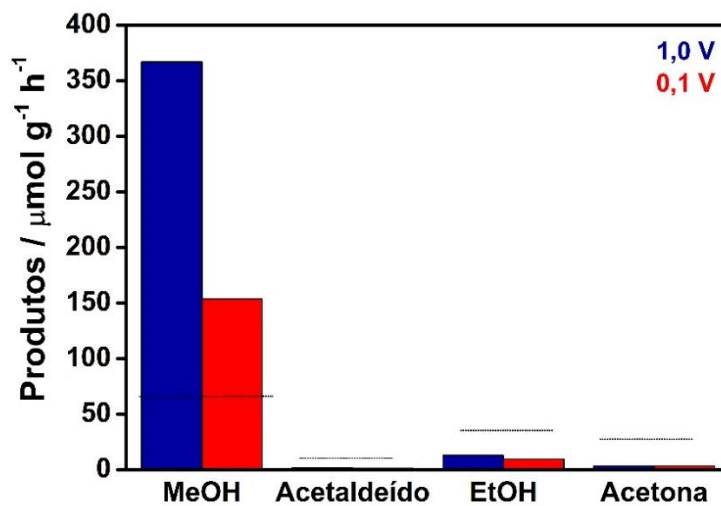
O aumento no fluxo de metano pode ser uma boa estratégia para aumentar o rendimento da formação dos produtos, já que uma concentração maior de metano está disponível para ser ativado, reagir e formar os produtos. Entretanto, um fluxo alto pode significar diminuir o tempo de residência das espécies reativas geradas nos sítios ativos do eletrocatalisador, que dificulta a formação de produtos de forma seletiva. Apesar disso, os resultados na Figura 53b mostram que o aumento de fluxo de metano de 50 para 75 mL min^{-1} não reflete na concentração de metanol (73 para $72 \mu\text{mol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$). Todavia, o aumento do fluxo para 100 mL min^{-1} diminuiu levemente a taxa de formação de metanol para $65 \mu\text{mol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$. Apesar da maior quantidade de metano, a velocidade alta do fluxo provavelmente diminuiu o tempo de residência dos reagentes na superfície do eletrodo.

Na Figura 53c é mostrado que o aumento da carga do eletrocatalisador no ânodo foi o parâmetro mais significativo quando comparado aos demais parâmetros avaliados. O aumento da carga de eletrocatalisador, pode aumentar a quantidade de sítios ativos que são capazes de interagir com as espécies reagentes para formar os produtos oxigenados. Entretanto, a quantidade de metanol gerado para a reação com 3 mg cm^{-2} ($29 \mu\text{mol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$) de $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ no

ânodo é inferior ao teste com apenas 1 mg cm^{-2} ($73 \text{ } \mu\text{mol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$). Esse fato pode estar relacionado com o aumento da espessura da camada catalítica sendo responsável por obstruir a difusão de espécies ativas, e aumentar o tempo de difusão do metano através do GDE até a camada reacional trifásica. No sentido oposto, a menor espessura da camada catalítica aumenta a disponibilidade de metano na superfície do eletrodo, melhorando os fenômenos de transporte de massa, de modo que, o transporte de massa do produto para longe do sítio ativo do catalisador deve ser mais rápido do que sua oxidação [223], esse é o motivo pelo qual a concentração de metanol é maior para a reação com 1 mg cm^{-2} de catalisador no ânodo.

Os resultados experimentais obtidos até aqui, mostraram que a condição mais adequada para a reação foi de $1,0 \text{ V}$, $40 \text{ }^\circ\text{C}$, 50 mL min^{-1} e 1 mg cm^{-2} . Assim, esses parâmetros foram levados em consideração para ampliar o MEA do reator para 25 cm^2 (consulte o APÊNDICE 17 para verificar o sistema). Na Figura 54 são mostrados os valores da taxa de geração de produtos para a reação de oxidação parcial do metano a produtos para o reator com área geométrica de 25 cm^2 . Em termos de produtos detectáveis, os resultados são comparáveis aos resultados obtidos no experimento com reator a 5 cm^2 sob as mesmas condições (consulte a Figura 52). O processo responde efetivamente ao aumento da área ativa da reação eletrocatalítica, gerando $368 \text{ } \mu\text{mol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ de metanol que corresponde a cinco vezes o valor quantificado deste mesmo produto ($73 \text{ } \mu\text{mol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$) para a reação de referência a 5 cm^2 . Em termos de seletividade, a ampliação do reator para 25 cm^2 gerou metanol de forma mais seletiva com 95% entre os produtos contra 75% de metanol para 5 cm^2 . Surpreendentemente, a reação com MEA de 25 cm^2 a $1,0 \text{ V}$ de potencial aplicado gerou uma corrente que variou de $1,4 \text{ A}$ até estabilização em 2 A (consulte o cronoamperograma no APÊNDICE 13). Quando comparado à reação de referência, apenas 36 mA foram gerados pelo mesmo potencial (consulte o cronoamperograma do APÊNDICE 9). Para verificar se a corrente gerada na reação era excessivamente oxidante para os produtos da reação, um experimento extra diminuindo o potencial aplicado para $0,1 \text{ V}$ foi realizado, que gerou uma corrente de 200 mA (consulte o cronoamperograma no APÊNDICE 13). Entretanto, os resultados apresentados na Figura 57 mostram que a taxa de geração de metanol foi de $154 \text{ } \mu\text{mol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$, assim, um potencial menor pode ser aplicado para a configuração 25 cm^2 obtendo um resultado razoável e diminuindo o custo energético, ainda assim, o resultado aplicando $1,0 \text{ V}$ foi cerca de 140 % superior.

Figura 54. Desempenho do reator de fluxo de 25 cm² para a reação de eletroxidação direta do metano a 1,0 V e 0,1 V, 40 °C, RH = 100%. O fluxo no ânodo é 50 mL min⁻¹ de metano e cátodo é 100 mL min⁻¹ (mistura O₂ e 30 % de CO₂). A carga do eletrocatalisador CeO₂/ZrO₂ é 1 mg cm⁻² no ânodo e no cátodo é 0,5 ± 0,03 mg cm⁻² de Pt/C.



Fonte: autor da tese

5. CONCLUSÕES DO CAPÍTULO

Frente aos resultados experimentais e discussões apresentados, é possível concluir que:

- Foi possível sintetizar uma membrana de troca aniônica ultrafina baseada em HDPE com características adequadas para a condução de íons OH^- e CO_3^{2-} ;
- A AEM-HDPE foi capaz de fornecer um fluxo contínuo de íons CO_3^{2-} para a reação de oxidação direta do metano em um reator de fluxo tipo GDE;
- Claramente, o metanol foi o produto majoritário obtido a partir das reações de oxidação direta de metano no reator eletroquímico proposto em todos os casos (OH^- versus CO_3^{2-} , potencial, temperatura, fluxo, carga de catalisador), apesar de outros compostos oxigenados serem identificados (etanol, isopropanol, acetaldeído e acetona);
- A partir dos testes de cruzamento de gases foi possível quantificar o metano e CO_2 no ânodo e cátodo sob diferentes condições de testes, esses os resultados suportaram as escolhas das melhores condições dos testes para mitigar o cruzamento dos gases reagentes;
- Apesar dos esforços, não foi possível afirmar que a concentração CO_2 no ânodo é oriunda da superoxidação da reação ou apenas do cruzamento do cátodo para o ânodo;
- A temperatura e fluxo não melhoraram a taxa de geração de metanol, mas podem afetar o cruzamento dos gases entre o cátodo/ânodo ou ânodo/cátodo;
- O aumento da carga de catalisador no ânodo afetou negativamente a difusão do metano até a camada reacional trifásica, conseqüentemente a formação de metanol foi prejudicada;
- Finalmente, a reunião dos resultados adquiridos neste estudo mostrou que a melhor condição para a geração de metanol é 1,0 V, 40 °C, 50 mL min^{-1} de metano no ânodo e 1 mg cm^{-2} de eletrocatalisador $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$. Tais resultados foram utilizados para escalonar o MEA do reator para 25 cm^2 em condições otimizada para gerar 368 $\mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ de metanol com seletividade de 95%. Além disso, mostra que é possível ampliar o reator para experimentos em larga escala sem prejuízos na geração do produto.

CONCLUSÃO GERAL

Nesta tese de doutorado foi apresentado um estudo exploratório sobre AEMs baseadas em polietileno em diferentes setores, desde estudos detalhados sobre a síntese das AEMs até a sua posterior aplicação como eletrólito sólido polimérico em dispositivos eletroquímicos alcalinos. O efeito do método RIG foi avaliado detalhadamente frente as propriedades físico-químicas e eletroquímicas de AEMs com mesma estrutura molecular, mas sintetizadas por diferentes métodos. Os resultados confirmaram a maior concentração de reticulação nas membranas sintetizadas pelo método PIM, quando comparadas às sintetizadas pelo método SM. As AEMs com DoG e IEC semelhantes foram avaliadas para entender a influência da reticulação nas propriedades finais de cada tipo de AEM. As medidas de SAXS confirmaram que a microestrutura da AEM-PIM e AEM-SM são significativamente diferentes, e que essa característica está intimamente relacionada às diferenças marcantes de reticulação e tamanho de domínio iônico em cada tipo de AEM, afetando a condutividade iônica e o transporte hídrico nas membranas. Este fato foi atribuído como responsável pelo desempenho melhor de testes AEMFCs de H₂/O₂ para a AEM-PIM quando comparado aos resultados de AEM-SM, e demonstra que o método PIM produz AEMs com propriedades superiores, em geral.

Determinado que o método PIM é a melhor escolha, as investigações sobre esse método foram aprofundadas em relação ao efeito das condições de pré-irradiação (dose absorvida, atmosfera e temperatura) nas propriedades físico-químicas das AEMs. A caracterização detalhada mostrou que tais condições de pré-irradiação têm forte influência no tipo, quantidade e decaimento dos radicais formados durante e após a irradiação. Preservar os radicais gerados é crucial para o sucesso da reação de enxertia. Os valores de DoG para as amostras 100-TA-ar (43%) e 100-BT-ar (125%) representaram um aumento de 190%. Evitar a perda de radicais produz AEMs com homogeneidade superior que foram obtidas quando as condições de pré-irradiação foram rigorosamente controladas (BT+ar). Além disso, fatores como reticulação, cisão de cadeia e degradação oxidativa na estrutura do polímero são parâmetros relevantes nas propriedades das membranas. A partir dessas características, diferenças significativas foram observadas no IEC e condutividade OH⁻, que contribuíram significativamente no aprimoramento do desempenho AEMFC de H₂/O₂ (livre de CO₂) gerando uma diferença no pico de densidade de potência máxima de 0,3 mW cm⁻² entre as curvas obtidos. Para além disso, o principal avanço foi mostrar que estabilidade química das AEMs é fortemente afetada pelas condições de pré-irradiação, ainda que, a estabilidade é melhorada em 120% para a AEM 100-BT-ar.

Por fim, na seção de oxidação direta de metano foi mostrado que íons OH^- na AEM-HDPE atuam oxidando excessivamente o metano, e que a troca para íons CO_3^{2-} é a rota mais adequada devido ao mecanismo da reação favorecido em condições amenas. Assim, a AEM-HDPE foi capaz de fornecer um fluxo contínuo de íons CO_3^{2-} para a reação de oxidação direta de metano em um reator de fluxo do tipo GDE. O metanol foi o produto majoritário obtido a partir das reações de oxidação parcial do metano no reator eletroquímico proposto em todos os casos estudados variando parâmetros como potencial, temperatura, fluxo e carga de catalisador. Os parâmetros temperatura e fluxo não melhoraram significativamente a taxa de formação de metanol, mas podem afetar o cruzamento dos gases entre o cátodo/ânodo ou ânodo/cátodo. O aumento da carga de catalisador no ânodo afetou negativamente a difusão do metano, limitando/bloqueando o seu transporte até a camada reacional trifásica, conseqüentemente a formação de metanol foi prejudicada em até 60%. A reunião dos resultados adquiridos, mostraram que a melhor condição para a formação de metanol é 1,0 V, 40 °C, 50 mL min^{-1} de metano no ânodo e 1 mg cm^{-2} de eletrocatalisador, onde o metanol é formado em maior quantidade e as condições são favoráveis para custo baixo de operação. Tais informações foram consideradas para construir um reator com MEA de 25 cm^2 sob condições otimizadas para geração de metanol. A taxa de geração de metanol respondeu adequadamente ao aumento de área ativa do reator, além de melhorar a seletividade do processo de 75% para 95%.

Finalmente, é evidente que os resultados apresentados nesta tese representam um avanço significativo para a área de pesquisa de AEMs. Esses resultados não apenas fortalecem a robustez metodológica do presente trabalho, mas também apontam para um entendimento mais profundo e abrangente dos fatores que influenciam as propriedades das AEMs estudadas, bem como sua aplicação em diferentes dispositivos eletroquímicos. Este avanço promissor contribuiu substancialmente para o campo, abrindo novas perspectivas e estabelecendo um conjunto de informações sólidas para futuras pesquisas e desenvolvimentos na área de AEMs.

PERSPECTIVAS

- Estudar como as condições de pré-irradiação afetam a homogeneidade dos enxertos para filmes de espessuras diferentes;
- Estudar as condições de pré-irradiação para outros tipos de polímeros base como HDPE ou UHMWPE avaliando a microestrutura do polímero;
- Avaliar o desempenho de célula a combustível e testes de durabilidade para AEM baseadas em LDPE e HDPE com mesma espessura e IEC;
- Avaliar a estabilidade termomecânica e nanoestrutural associando técnicas como SAXS, WAXS, DSC, Raman e testes mecânicos para AEMs com grupos funcionais diferentes;
- Estudar como a reação de oxidação parcial do metano pode ser afetada pela espessura e IEC da AEM;
- Estudar a reação do metano em fluxos menores ($< 50 \text{ mL min}^{-1}$);
- Avaliar o comportamento da reação de oxidação direta de metano sob condições de umidade relativa diferentes;
- Avaliar a durabilidade da reação de oxidação direta de metano em testes de longa duração;
- Avaliar o efeito de metais não PGM na reação de oxidação direta de metano impregnando metais como Ni, Fe, ou Co na superfície do catalisador $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$.

PRODUÇÃO ACADÊMICA

Artigos Científicos Indexados Publicados

- SANTOS, B. S. S.; **BARBOSA, A. S.**; KODAMA, Y.; QUEIROZ, T. B.; SANTIAGO, E. I. Tailoring highly stable anion exchange membranes with graft molecular structure ordering using reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization for alkaline fuel cells. **Journal of Membrane Science**, v. 628, n. December, p.122071, 2023.
- **BARBOSA, A. S.**; BIANCOLLI, A. L. G.; LANFREDI, A. J. C.; JR, O. R.; FONSECA, F. C.; SANTIAGO, E. I. Enhancing the durability and performance of radiation-induced grafted low-density polyethylene-based anion-exchange membranes by controlling irradiation conditions, **Journal of Membrane Science**, v. 659, n. October, p. 120804, 2022.
- BIANCOLLI, A. L. G.; BSOUL-HAJ, S.; DOUGLIN, J. C.; **BARBOSA, A. S.**; DE SOUSA, R. R.; RODRIGUES, O.; LANFREDI, A. J. C.; DEKEL, D. R.; SANTIAGO, E. I. High-performance radiation grafted anion-exchange membranes for fuel cell applications: Effects of irradiation conditions on ETFE-based membranes properties. **Journal of Membrane Science**, v. 641, n. September, p. 119879, 2022.
- BIANCOLLI, A. L. G.; **BARBOSA, A. S.**; KODAMA, Y.; LANFREDI, A. J. C.; FONSECA, F. C.; REY, Q.; SANTIAGO, E. I. Unveiling the influence of radiation-induced grafting methods on the properties of polyethylene-based anion-exchange membranes for alkaline fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 512, n. September, p. 230484, 2021.

Artigos Científicos em Processo de Escrita

- **BARBOSA, A. S.**; BIANCOLLI, A. L. G.; SANTOS, B. P. S.; KODAMA, Y.; FONSECA, F. C.; MERINO, D. H.; SANTIAGO, E. I. Mitigation of the degradation effects in the radiation process of high-density polyethylene-based anion-exchange membranes for fuel cell, 202-.
- **BARBOSA, A. S.**; BOUITA, M.; BOYRON, O.; MARCHAL, P.; SANTIAGO, E. I.; ROYAUD, I.; MERINO, D. H.; The thermal-mechanical stability behavior of anion-exchange membranes studied by the combination in situ spectroscopy Raman and X-ray scattering synchrotron radiation, 202-.

- **BARBOSA, A. S.**; CARDOSO, J. C.; PATRICIO, N. B.; BIANCOLLI, A. L. G.; SANTIAGO, E. I. Direct oxidation of methane to methanol in an anion exchange membrane flow reactor GDE-type, 202-.
- KODAMA, Y.; **BARBOSA, A. S.**; SANTOS, B. P. S.; BIANCOLLI, A. L. G.; SANTIAGO, E. I.; Preparation of a well-defined radiation-induced grafting low-density polyethylene-based anion-exchange membrane synthesized by RAFT for alkaline fuel cells, 202-.

Eventos Científicos

- Apresentação de trabalho no 2rd CINE-M2P Workshop em 26 e 27 de agosto de 2019 em IPEN-SP;
- Apresentação de trabalho oral no 3rd CINE-M2P Workshop Online em 4-6 de junho de 2020 em IPEN-SP;
- Apresentação no *71st Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry*, 30 August - 4 September 2020 Belgrade (Serbia) - Poster;
- Apresentação de trabalho oral no 4rd CINE-M2P Workshop Online em 4-6 de junho de 2021 em IPEN-SP;
- Apresentação de trabalho oral no 5rd CINE-M2P Workshop Online em 9-10 de maio de 2022 em IPEN-SP;
- Apresentação no *23rd International Conference on Solid State Ionics*, Boston-USA, July 2022 – Poster;
- Apresentação no *Second International Conference on Applications of Radiation Science and Technology (ICARST-2022) International Atomic Energy Agency (IAEA)*, Vienna (Austria) – Poster;
- Apresentação no 241st ECS Meeting, 29 May – June 2, 2022, Vancouver (Canada) – Poster;
- Apresentação oral no *Workshop – Microstructure of Polymers: from synthesis to application*, November, 21th, 2022, Metz (France) – Palestrante convidado;
- Apresentação de pôster no *Workshop on Ion Exchange Membranes* em June 20th-22th, 2023, Bad Zwischenahn (Germany).
- Apresentação oral no XXIV Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica (SIBEE) realizado entre os dias 2-5 de outubro de 2023 em Porto Alegre-RS.

REFERÊNCIAS

- [1] CHEN, N.; LEE, Y. M. Anion exchange polyelectrolytes for membranes and ionomers. *Progress in Polymer Science*, v. 113, p. 101345, 2021.
- [2] MERLE, G.; WESSLING, M.; NIJMEIJER, K. Anion exchange membranes for alkaline fuel cells: A review. *Journal of Membrane Science*, v. 377, p. 1–35, 2011.
- [3] HUANG, J.; YU, Z.; TANG, J.; WANG, P.; TAN, Q.; WANG, J.; LEI, X. A review on anion exchange membranes for fuel cells: anion-exchange polyelectrolytes and synthesis strategies. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 47, p. 27800–27820, 2022.
- [4] TRICKER, A. W.; LEE, J. K.; SHIN, J. R.; DANILOVIC, N.; WEBER, A. Z. Design and operating principles for high-performing anion exchange membrane water electrolyzers. *Journal of Power Sources*, v. 567, p. 232967, 2023.
- [5] TSEHAYE, M. T.; YANG, X.; JANOSCHKA, T.; HAGER, M. D.; SCHUBERT, U. S.; PLANES, E.; ALLOIN, F.; IOJOIU, C. Anion exchange membranes with high power density and energy efficiency for aqueous organic redox flow batteries. *Electrochimica Acta*, v. 438, p. 141565, 2023.
- [6] KHAN, M. I.; SHANABLEH, A.; OSMAN, S. M.; LASHARI, M. H.; MANZOOR, S.; REHMAN, A. ur; LUQUE, R. Fabrication of trimethylphosphine-functionalized anion exchange membranes for desalination application via electro dialysis process. *Chemosphere*, v. 308, p. 136330, 2022.
- [7] HOSSEN, M. M.; HASAN, M. S.; SARDAR, M. R. I.; HAIDER, J. Bin; MOTTAKIN; TAMMEVESKI, K.; ATANASSOV, P. State-of-the-art and developmental trends in platinum group metal-free cathode catalyst for anion exchange membrane fuel cell (AEMFC). *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 325, p. 121733, 2022.
- [8] HAMADA, T.; ZHAO, Y.; YOSHIMURA, K.; RADULESCU, A.; OHWADA, K.; MAEKAWA, Y. Hydrophobic effect on alkaline stability of graft chains in ammonium-type anion exchange membranes prepared by radiation-Induced graft polymerization. *ChemistrySelect*, v. 6, p. 8879–8888, 2021.
- [9] ABOUZARI-LOTF, E.; GHASSEMI, H.; NASEF, M. M.; AHMAD, A.; ZAKERI, M.; TING, T. M.; ABBASI, A.; MEHDIPOUR-ATAEI, S. Phase separated nanofibrous anion exchange membranes with polycationic side chains. *Journal of Materials Chemistry A*, v. 5, p. 15326–15341, 2017.
- [10] HE, X.; ZOU, J.; GUO, Y.; WANG, K.; WU, B.; WEN, Y.; ZANG, X.; CHEN, D. Synthesis of halogenated benzonorbornadiene monomer and preparation of self-crosslinking bisimidazole cationic functionalized benzonorbornadiene triblock copolymer anion exchange membrane. *Polymer*, v. 218, p. 123535, 2021.
- [11] COUTURE, G.; ALAAEDDINE, A.; BOSCHET, F.; AMEDURI, B. Polymeric materials as anion-exchange membranes for alkaline fuel cells. *Progress in Polymer Science (Oxford)*, v. 36, p. 1521–1557, 2011.
- [12] PEACOCK, A. J. *Handbook polyethylene: structures, properties, and applications*. New York: Basel, 2000.
- [13] WANG, L.; BRINK, J. J.; LIU, Y.; HERRING, A. M.; PONCE-GONZÁLEZ, J.;

WHELLIGAN, D. K.; VARCOE, J. R. Non-fluorinated pre-irradiation-grafted (peroxidated) LDPE-based anion-exchange membranes with high performance and stability. *Energy and Environmental Science*, v. 10, p. 2154–2167, 2017.

[14] ESPIRITU, R.; MAMLOUK, M.; SCOTT, K. Study on the effect of the degree of grafting on the performance of polyethylene-based anion exchange membrane for fuel cell application. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 41, p. 1120–1133, 2016.

[15] WANG, L.; PENG, X.; MUSTAIN, W. E.; VARCOE, J. R. Radiation-grafted anion-exchange membranes: The switch from low- to high-density polyethylene leads to remarkably enhanced fuel cell performance. *Energy and Environmental Science*, v. 12, p. 1575–1579, 2019.

[16] WANG, L.; BELLINI, M.; MILLER, H. A.; VARCOE, J. R. A high conductivity ultrathin anion-exchange membrane with 500+ h alkali stability for use in alkaline membrane fuel cells that can achieve 2 W cm⁻² at 80 °C. *Journal of Materials Chemistry A*, v. 6, p. 15404–15412, 2018.

[17] GÜRSEL, S. A.; GUBLER, L.; GUPTA, B.; SCHERER, G. G. *Fuel Cells I*. 215. ed., Berlin: Springer Berlin Heidelberg, 2008. Cap. 1, Radiation grafted membranes, p. 157–217.

[18] DAWES, K.; GLOVER, L. C.; VROOM, D. A. *Physical Properties of Polymers Handbook*. 2 ed., New York: Springer, 2007. Cap. 52, The effects of electron beam and g-irradiation on polymeric materials, p. 867–887.

[19] NASEF, M. M. Radiation-grafted membranes for polymer electrolyte fuel cells: current trends and future directions. *Chemical Reviews*, v. 114, p. 12278–12329, 2014.

[20] ASHFAQ, A.; CLOCHARD, M.-C.; COQUERET, X.; DISPENZA, C.; DRISCOLL, M. S.; ULAŃSKI, P.; AL-SHEIKHLY, M. Polymerization reactions and modifications of polymers by ionizing radiation. *Polymers*, v. 12, p. 2877, 2020.

[21] ZHOU, T.; SHAO, R.; CHEN, S.; HE, X.; QIAO, J.; ZHANG, J. A review of radiation-grafted polymer electrolyte membranes for alkaline polymer electrolyte membrane fuel cells. *Journal of Power Sources*, v. 293, p. 946–975, 2015.

[22] GUBLER, L. Polymer design strategies for radiation-grafted fuel cell membranes. *Advanced Energy Materials*, v. 4, p. 1300827, fev. 2014.

[23] NASEF, M. M.; HEGAZY, E. S. A. Preparation and applications of ion exchange membranes by radiation-induced graft copolymerization of polar monomers onto non-polar films. *Progress in Polymer Science*, v. 29, p. 499–561, 2004.

[24] VECCHIO, C. Lo; CARBONE, A.; GATTO, I. Investigation of Fumasep FAA3-50 membranes in alkaline direct methanol fuel cells. *Polymers*, v. 15, 1555, 2023.

[25] FUJIWARA, N.; SIROMA, Z.; YAMAZAKI, S.; IOROI, T.; SENOH, H.; YASUDA, K. Direct ethanol fuel cells using an anion exchange membrane. *Journal of Power Sources*, v. 185, p. 621–626, 2008.

[26] LIU, Y.; PAN, Z.; ESAN, O. C.; XU, X.; AN, L. Performance characteristics of a direct ammonia fuel cell with an anion exchange membrane. *Energy&Fuels*, v. 36, p. 13203-13211, 2022.

[27] MA, M.; KIM, S.; CHORKENDORFF, I.; SEGER, B. Role of ion-selective membranes in the carbon balance for CO₂electroreduction: Via gas diffusion electrode reactor designs.

Chemical Science, v. 11, p. 8854–8861, 2020.

[28] SPINNER, N.; MUSTAIN, W. E. Electrochemical methane activation and conversion to oxygenates at room temperature. *Journal of The Electrochemical Society*, v. 160, p. 363–363, 2013.

[29] MILLER, H. A.; BOUZEK, K.; HNAT, J.; LOOS, S.; IMMANUEL, C.; WEISSG, T.; ANDREW, H. Green hydrogen from anion exchange membrane water electrolysis: a review of recent developments in critical materials and operating conditions. *Sustainable Energy & Fuels*, v. 4, p. 2114–2133, 2020.

[30] OMASTA, T. J.; RIGDON, W. A.; LEWIS, C. A.; STANIS, R. J.; LIU, R.; FAN, C. Q.; MUSTAIN, W. E. Two pathways for near room temperature electrochemical conversion of methane to methanol. *Journal of The Electrochemical Society*, v. 66, p. 129–136, 2015.

[31] CHEN, H.; TAO, R.; BANG, K.; SHAO, M.; KIM, Y. Anion exchange membranes for fuel cells: State-of-the-Art and Perspectives. *Advanced Energy Materials*, v. 12, p. 1–11, 2022.

[32] MUSTAIN, W. E.; CHATENET, M.; PAGE, M.; KIM, Y. S. Durability challenges of anion exchange membrane fuel cells. *Energy and Environmental Science*, v. 13, p. 2805–2838, 2020.

[33] MAMLOUK, M.; HORSFALL, J. A.; WILLIAMS, C.; SCOTT, K. Radiation grafted membranes for superior anion exchange polymer membrane fuel cells performance. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 37, p. 11912–11920, 2012.

[34] MOHAMMED, Y.; MATSUMAE, T.; SHAKOURI, A.; MANDAL, M.; HUANG, G.; HASSAN, N. U.; PENG, X.; GU, T.; BROOKS-STARKS, A. H.; BAHAR, B.; MUSTAIN, W. E.; KOHL, P. A. The importance of water transport in high conductivity and high-power alkaline fuel cells. *Journal of the Electrochemical Society*, v. 167, p. 054501, 2019.

[35] WRIGHT, A. G.; FAN, J.; BRITTON, B.; WEISSBACH, T.; LEE, H. F.; KITCHING, E. A.; PECKHAM, T. J.; HOLDCROFT, S. Hexamethyl-*p*-terphenyl poly(benzimidazolium): a universal hydroxide-conducting polymer for energy conversion devices. *Energy and Environmental Science*, v. 9, p. 2130–2142, 2016.

[36] WANG, J.; ZHAO, Y.; SETZLER, B. P.; ROJAS-CARBONELL, S.; YEHUDA, C. Ben; AMEL, A.; PAGE, M.; WANG, L.; HU, K.; SHI, L.; GOTTESFELD, S.; XU, B.; YAN, Y. Poly(aryl piperidinium) membranes and ionomers for hydroxide exchange membrane fuel cells. *Nature Energy*, v. 4, p. 392–398.

[37] CHEN, N.; WANG, H. H.; KIM, S. P.; KIM, H. M.; LEE, W. H.; HU, C.; BAE, J. Y.; SIM, E. S.; CHUNG, Y. C.; JANG, J. H.; YOO, S. J.; ZHUANG, Y.; LEE, Y. M. Poly(fluorenyl aryl piperidinium) membranes and ionomers for anion exchange membrane fuel cells. *Nature Communications*, v. 12, p. 1–12, 2021.

[38] MANDAL, M.; HUANG, G.; UL HASSAN, N.; PENG, X.; GU, T.; BROOKS-STARKS, A. H.; BAHAR, B.; MUSTAIN, W. E.; KOHL, P. A. The Importance of water transport in high conductivity and high-power alkaline fuel cells. *Journal Electrochemical Society*, v. 167, p. 1–12, 2020.

[39] LED, W. H.; PARK, E. J.; HAN, J.; SHIN, D. W.; KIM, Y. S.; BAE, C. Poly(terphenylene) anion exchange membranes: the effect of backbone structure on morphology and membrane property. *ACS Macro Letters*, v. 6, p. 6–10, 2017.

- [40] HOU, I. C.; HU, Y.; NARITA, A.; MÜLLEN, K. Diels – Alder polymerization: a versatile synthetic method toward functional polyphenylenes, ladder polymers and graphene nanoribbons. *Nature Publishing Group*, v. 50, p. 3–20, 2017.
- [41] PARK, E. J.; MAURYA, S.; HIBBS, M. R.; FUJIMOTO, C. H.; KREUER, K.; KIM, Y. S. Alkaline stability of quaternized diels – alder polyphenylenes. *Macromolecules*, v. 52, p. 5419-5428, 2019.
- [42] HIBBS, M. R.; FUJIMOTO, C. H.; CORNELIUS, C. J. Synthesis and characterization of poly(phenylene)-based anion exchange membranes for alkaline fuel cells. *Macromolecules*, v. 42, p. 8316–8321, 2009.
- [43] QAISRANI, N. A.; MA, Y.; MA, L.; LIU, J.; GAO, L.; LI, L.; GONG, S.; YAN, X.; ZHANG, F.; HE, G. Facile and green fabrication of polybenzoxazine-based composite anion-exchange membranes with a self-cross-linked structure. *Ionics*, v. 24, p. 3053–3063, 2018.
- [44] HAGESTEIJN, K. F. L.; JIANG, S.; LADEWIG, B. P. A review of the synthesis and characterization of anion exchange membranes. *Journal of Materials Science*, v. 53, p. 11131–11150, 2018.
- [45] DANKS, T. N.; SLADE, R. C. T.; VARCOE, J. R. Alkaline anion-exchange radiation-grafted membranes for possible electrochemical application in fuel cells. *Journal of Materials Chemistry*, v. 13, 2003.
- [46] LI, L.; WANG, Y. Quaternized polyethersulfone cardo anion exchange membranes for direct methanol alkaline fuel cells. *Journal of Membrane Science*, v. 262, p. 1–4, 2005.
- [47] VARCOE, J. R.; SLADE, R. C. T. An electron-beam-grafted ETFE alkaline anion-exchange membrane in metal-cation-free solid-state alkaline fuel cells. *Electrochemistry Communications*, v. 8, p. 839–843, 2006.
- [48] ESPIRITU, R.; GOLDING, B. T.; SCOTT, K.; MAMLOUK, M. Degradation of radiation grafted anion exchange membranes tethered with different amine functional groups via removal of vinylbenzyl trimethylammonium hydroxide. *Journal of Power Sources*, v. 375, p. 373–386, 2018.
- [49] ESPIRITU, R.; GOLDING, B. T.; SCOTT, K.; MAMLOUK, M. Degradation of radiation grafted hydroxide anion exchange membrane immersed in neutral pH: removal of vinylbenzyl trimethylammonium hydroxide due to oxidation. *Journal of Materials Chemistry A*, v. 5, p. 1248–1267, 2017.
- [50] GUPTA, B. D.; CHAPIRO, A. Preparation of ion-exchange membranes by grafting acrylic acid into pre-irradiated polymer films. Grafting into teflon-FEP. *European Polymer Journal*, v. 25, p. 1145–1148, 1989.
- [51] CUPTA, B.; BUCHI, F. N.; SCHERER, C. C. Cation exchange membranes by pre-irradiation grafting of styrene into FEP films. I. influence of synthesis conditions. *Journal of Polymers Science, Part A: Polymer Chemistry*, v. 32, p. 1931–1938, 1994.
- [52] GUPTA, G.; SCOTT, K.; MAMLOUK, M. Performance of polyethylene based radiation grafted anion exchange membrane with polystyrene-b-poly (ethylene/butylene)-b-polystyrene based ionomer using NiCo₂O₄ catalyst for water electrolysis. *Journal of Power Sources*, v. 375, p. 387–396, 2018.
- [53] LIM, K. L.; WONG, C. Y.; WONG, W. Y.; LOH, K. S.; SELAMBAKKANNU, S.

Radiation-Grafted Anion-Exchange Membrane for Fuel Cell and Electrolyzer Applications : A Mini Review. *Membranes*, v. 11, p. 1–21, 2021.

[54] SHIMURA, R.; SUEMATSU, Y.; HORIUCHI, H.; TAKEOKA, S.; OSHIMA, A.; WASHIO, M. Fabrication of thermo-responsive cell-culture membranes with Poly(N-isopropylacrylamide) by electron-beam graft polymerization. *Radiation Physics and Chemistry*, v. 171, p.108741, 2020.

[55] SHERAZI, T. A.; YONG SOHN, J.; MOO LEE, Y.; GUIVER, M. D. Polyethylene-based radiation grafted anion-exchange membranes for alkaline fuel cells. *Journal of Membrane Science*, v. 441, p. 148–157, 2013.

[56] DARGAVILLE, T. R.; GEORGE, G. A.; HILL, D. J. T.; WHITTAKER, A. K. High energy radiation grafting of fluoropolymers. *Progress in Polymers Science*, v. 28, p. 1355–1376, 2003.

[57] MULLIEZ, M. A.; SCHILLING, C.; GRUPP, T. M. Influence of Irradiation Temperature on Oxidative and Network Properties of X-Ray Cross-Linked Vitamin E Stabilized UHMWPE for Hip Arthroplasty. *BioMed Research International*, v. 2020, p. 1-9, 2020.

[58] GILLIS, A.; SCHMIEG, J.; BHATTACHARYYA, S.; LI, S. An independent evaluation of the mechanical, chemical and fracture properties of UHMWPE cross linked by 34 different conditions. *Proceedings of the 45th transactions on orthopaedic research society*, v. 45, p. 908, 1999.

[59] LEWIS, G. Properties of crosslinked ultra-high-molecular-weight polyethylene. *Biomaterials*, v. 22, p. 371–401, 2001.

[60] SLOUF, M.; MIKESOVA, J.; FENCL, J.; STARA, H.; BALDRIAN, J.; HORAK, Z. Impact of dose-rate on rheology, structure and wear of irradiated UHMWPE. *Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics*, v. 48, p. 587–603, 2009.

[61] JAHAN, M. S.; DURANT, J. Investigation of the oxygen-induced radicals in ultra-high molecular weight polyethylene. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, v. 236, p. 166–171, 2005.

[62] C. ALBANO, R. PERERA, P. S. Y. S. Characterization of Gamma Irradiation PEs using ESR, FTIR, and DSC Techniques. *Polymer Bulletin.*, v. 51, p. 135–142, 2003.

[63] ALBANO, C.; PERERA, R.; SILVA, P.; SÁNCHEZ, Y. Characterization of irradiated PEs/PA6 blends. *Polymer Bulletin*, v. 57, p. 901–912, 2006.

[64] KIM, S.; KANG, P. H.; NHO, Y. C.; YANG, O. B. Effect of electron beam irradiation on physical properties of ultrahigh molecular weight polyethylene. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 97, p. 103–116, 2005.

[65] DOLE, M. *The radiation chemistry of Macromolecules: Free radicals in irradiated polyethylene*. New York: The Rockefeller University, 1972.

[66] CARPENTIERI, I.; BRUNELLA, V.; BRACCO, P.; PAGANINI, M. C.; BRACH DEL PREVER, E. M.; LUDA, M. P.; BONOMI, S.; COSTA, L. Post-irradiation oxidation of different polyethylenes. *Polymer Degradation and Stability*, v. 96, p. 624–629, 2011.

[67] ISHIGAKI, I.; SUGO, T.; TAKAYAMA, T.; OKADA, T.; OKAMOTO, J.; MACHI, S. Graft polymerization of acrylic acid onto polyethylene film by preirradiation method. II. Effects of oxygen at irradiation, storage time after irradiation, mohr's salt, and ethylene dichloride.

Journal of Applied Polymer Science, v. 27, p. 1043–1051, 1982.

[68] BRACCO, P.; COSTA, L.; LUDA, M. P.; BILLINGHAM, N. A review of experimental studies of the role of free-radicals in polyethylene oxidation. *Polymer Degradation and Stability*, v. 155, p. 67–83, 2018.

[69] FORSTER, A. L.; TSINAS, Z.; AL-SHEIKHLY, M. Effect of irradiation and detection of long-lived polyenyl radicals in highly crystalline ultra-high molar mass polyethylene (UHMWPE) fibers. *Polymers*, v. 11, p. 924, 2019.

[70] SINGH, A.; SILVERMAN, J. *Radiation Processing of Polymers*. 3 ed. Munich: Hanser, 1992.

[71] DURANT, J.; JAHAN, M. S. EPR power saturation techniques and spectral differentiation are used to isolate and simulate radical species in UHMWPE. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, v. 236, p. 160–165, 2005.

[72] BIANCOLLI, A. L. G.; BSOUH-HAJ, S.; DOUGLIN, J. C.; BARBOSA, A. S.; DE SOUSA, R. R.; RODRIGUES, O.; LANFREDI, A. J. C.; DEKEL, D. R.; SANTIAGO, E. I. High-performance radiation grafted anion-exchange membranes for fuel cell applications: Effects of irradiation conditions on ETFE-based membranes properties. *Journal of Membrane Science*, v. 641, p. 119879, 2022.

[73] MÉLOT, M.; NGONO-RAVACHE, Y.; BALANZAT, E. Very low temperature irradiation of aliphatic polymers: role of radical migration on the creation of stable groups (O-127). *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, v. 208, p. 345–352, 2003.

[74] WALSBY, N.; SUNDHOLM, F.; KALLIO, T. Radiation-Grafted Ion-Exchange Membranes : influence of initial matrix on the synthesis and structure. *Journal of Polymers Science, Part A: Polymer Chemistry*, v. 39, p. 3008–3017, 2001.

[75] BRACK, H.; BU, H. G.; BONORAND, L. Grafting of pre-irradiated poly(ethylene- alt -tetrafluoroethylene) with styrene: influence of base polymer properties and processing parameters. *Journal of Materials Chemistry*, v. 10, p. 1795-1803, 2000.

[76] VARCOE, J. R.; SLADE, R. C. T. Prospects for alkaline anion-exchange membranes in low temperature fuel cells. *Fuel Cells from Fundamentals to Systems: Polymer Membranes I*, v. 5, p. 187–200, 2005.

[77] SLADE, R. C. T.; VARCOE, J. R. Investigations of conductivity in FEP-based radiation-grafted alkaline anion-exchange membranes. *Solid State Ionics*, v. 176, p. 585–597, 2005.

[78] VARCOE, J. R.; SLADE, R. C. T.; LAM HOW YEE, E.; POYNTON, S. D.; DRISCOLL, D. J.; APPERLEY, D. C. Poly(ethylene-co-tetrafluoroethylene)-derived radiation-grafted anion-exchange membrane with properties specifically tailored for application in metal-cation-free alkaline polymer electrolyte fuel cells. *Chemistry of Materials*, v. 19, p. 2686–2693, 2007.

[79] PONCE-GONZALEZ, J.; WHELLIGAN, D. K.; WANG, L.; BANCE-SOUALHI, R.; WANG, Y.; PENG, Y.; PENG, H.; APPERLEY, D. C.; SARODE, H. N.; PANDEY, T. P.; DIVEKAR, A. G.; SEIFERT, S.; HERRING, A. M.; ZHUANG, L.; VARCOE, J. R.; PONCE-GONZÁLEZ, J.; WHELLIGAN, D. K.; WANG, L.; BANCE-SOUALHI, R.; WANG, Y.; PENG, Y.; PENG, H.; APPERLEY, D. C.; SARODE, H. N.; PANDEY, T. P.; DIVEKAR, A. G.; SEIFERT, S.; HERRING, A. M.; ZHUANG, L.; VARCOE, J. R. High performance

aliphatic-heterocyclic benzyl-quaternary ammonium radiation-grafted anion-exchange membranes. *Energy and Environmental Science*, v. 9, p. 3724–3735, 2016.

[80] WANG, L.; MAGLIOCCA, E.; CUNNINGHAM, E. L.; MUSTAIN, W. E.; POYNTON, S. D.; ESCUDERO-CID, R.; NASEF, M. M.; PONCE-GONZÁLEZ, J.; BANCE-SOUAHLI, R.; SLADE, R. C. T.; WHELLIGAN, D. K.; VARCOE, J. R. An optimised synthesis of high performance radiation-grafted anion-exchange membranes. *Green Chemistry*, v. 19, p. 831–843, 2017.

[81] GUBLER, L.; GÜRSEL, S. A.; SCHERER, G. G. Radiation Grafted Membranes for Polymer Electrolyte Fuel Cells. *Fuel Cells from Fundamentals to Systems: Polymer Membranes II*, v. 5, p. 317–335, 2005.

[82] ZHAO, Y.; YOSHIMURA, K.; MAHMOUD, A. M. A.; YU, H. C.; OKUSHIMA, S.; HIROKI, A.; KISHIYAMA, Y.; SHISHITANI, H.; YAMAGUCHI, S.; TANAKA, H.; NODA, Y.; KOIZUMI, S.; RADULESCU, A.; MAEKAWA, Y. A long side chain imidazolium-based graft-type anion-exchange membrane: Novel electrolyte and alkaline-durable properties and structural elucidation using SANS contrast variation. *Soft Matter*, v. 16, p. 8128–8143, 2020.

[83] ZHAO, Y.; YOSHIMURA, K.; YU, H.; MAEKAWA, Y.; HIROKI, A.; KOIZUMI, S.; APPAVOU, M.; HOUSTON, J.; RADULESCU, A.; RICHTER, D. Physica B: Condensed matter small angle neutron scattering study on the morphology of imidazolium-based grafted anion-conducting fuel cell membranes. *Physica B: Physics of Condensed Matter*, v. 551, p. 203–207, 2018.

[84] FANG, J.; YANG, Y.; LU, X.; YE, M.; LI, W.; ZHANG, Y. Cross-linked, ETFE-derived and radiation grafted membranes for anion exchange membrane fuel cell applications. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 37, p. 594–602, 2012.

[85] POYNTON, S. D.; SLADE, R. C. T.; OMASTA, T. J.; MUSTAIN, W. E.; ESCUDERO-CID, R.; VARCOE, J. R. Preparation of radiation-grafted powders for use as anion exchange ionomers in alkaline polymer electrolyte fuel cells. *Journal of Materials Chemistry A*, v. 2, p. 5124–5130, 2014.

[86] SHERAZI, T. A.; ZAHOOR, S.; RAZA, R.; JABBAR, A.; ALI, S.; NAQVI, R.; ABBAS, G. Guanidine functionalized radiation induced grafted anion-exchange membranes for solid alkaline fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 40, p. 786–796, 2014.

[87] LIM, H.; LEE, B.; YUN, D.; ZAFAR, A.; MUNSUR, A.; CHAE, J. E.; LEE, S. Y.; KIM, H.; NAM, S. Y.; PARK, C. H.; KIM, T. Poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide)s with various head groups: effect of head groups on the properties of anion exchange membranes. *ACS Applied Materials & Interfaces*, v. 10, p. 41279–41292, 2018.

[88] HAJ-BSOUL, S.; VARCOE, J. R.; DEKEL, D. R. Measuring the alkaline stability of anion-exchange membranes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 908, p. 116112, 2022.

[89] WILLDORF-COHEN, S.; ZHEGUR-KHAIS, A.; PONCE-GONZÁLEZ, J.; BSOUL-HAJ, S.; VARCOE, J. R.; DIESENDRUCK, C. E.; DEKEL, D. R. Alkaline stability of anion-exchange membranes. *ACS Applied Energy Materials*, v. 6, p. 1085-1092, 2022.

[90] BIANCOLLI, A. L. G.; HERRANZ, D.; WANG, L.; STEHLÍKOVÁ, G.; BANCE-SOUAHLI, R.; PONCE-GONZÁLEZ, J.; OCÓN, P.; TICIANELLI, E. A.; WHELLIGAN, D. K.; VARCOE, J. R.; SANTIAGO, E. I. ETFE-based anion-exchange membrane ionomer powders for alkaline membrane fuel cells: A first performance comparison of head-group

chemistry. *Journal of Materials Chemistry A*, v. 6, p. 24330–24341, 2018.

[91] MEEK, K. M.; REED, C. M.; PIVOVAR, B.; KREUER, K. D.; VARCOE, J. R.; BANCE-SOUALHI, R. The alkali degradation of LDPE-based radiation-grafted anion-exchange membranes studied using different *ex situ* methods. *RSC Advances*, v. 10, p. 36467–36477, 2020.

[92] PRAMUANJAROENKIJ, A.; KAKAC, S. The fuel cell electric vehicles: the highlight review. *International Journal of Hydrogen and Energy*, v. 8, p. 9401-9425, 2023.

[93] WEI, R.; CHANG, H.; HUANG, S.; HUANG, L. A bibliometric analysis on safety of fuel cells: research trends and perspectives. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 48, p. 12861–12876, 2023.

[94] DAS, G.; CHOI, J.-H.; NGUYEN, P. K. T.; KIM, D.-J.; YOON, Y. S. Anion Exchange Membranes for Fuel Cell Application: A Review. *Polymers*, v. 14, p. 1197, 2022.

[95] HREN, M.; BOŽIČ, M.; FAKIN, D.; KLEINSCHEK, K. S.; GORGIEVA, S. Alkaline membrane fuel cells: anion exchange membranes and fuels. *Sustainable Energy and Fuels*, v. 5, p. 604–637, 2021.

[96] DOUGLIN, J. C.; SINGH, R. K.; HAJ-BSOUL, S.; LI, S.; BIEMOLT, J.; YAN, N.; VARCOE, J. R.; ROTHENBERG, G.; DEKEL, D. R. A high-temperature anion-exchange membrane fuel cell with a critical raw material-free cathode. *Chemical Engineering Journal Advances*, v. 8, p. 100153, 2021.

[97] MEHDI, M. Parametric sensitivity analysis and performance evaluation of high-temperature anion-exchange membrane fuel cell. *Processes*, v. 10, p. 1315, 2022.

[98] VARCOE, J. R.; SLADE, R. C. T.; LAM, E.; YEE, H. An alkaline polymer electrochemical interface: a breakthrough in application of alkaline anion-exchange membranes in fuel cells. *Chemical Communications*, v. 1, p. 1428–1429, 2006.

[99] EASTON, E. B.; ASTILL, T. D.; HOLDCROFT, S. Properties of gas diffusion electrodes containing sulfonated poly(ether ether ketone). *Journal of the Electrochemical Society*, v. 152, p. 752–758, 2005.

[100] RAMANI, V.; SWIER, S.; SHAW, M. T.; WEISS, R. A.; KUNZ, H. R.; FENTON, M. J. Membranes and MEAs based on sulfonated poly(ether ketone ketone) and heteropolyacids for polymer electrolyte fuel cells. *Journal of the Electrochemical Society*, v. 155, p. 532–537, 2008.

[101] KIM, D. S.; FUJIMOTO, C. H.; HIBBS, M. R.; LABOURIAU, A.; CHOE, Y.; KIM, Y. S. Resonance stabilized perfluorinated ionomers for alkaline membrane fuel cells. *Macromolecules*, v. 46, p. 7826–7833, 2013.

[102] MATSUMOTO, K.; FUJIGAYA, T.; YANAGI, H.; NAKASHIMA, N. Very high performance alkali anion-exchange membrane fuel cells. *Advanced Functional Materials*, v. 21, p. 1089-1094, 2011.

[103] YANG, D.; YU, H.; LI, G.; ZHAO, Y.; LIU, Y. Fine microstructure of high performance electrode in alkaline anion exchange membrane fuel cells. *Journal of Power Sources*, v. 267, p. 39–47, 2014.

[104] UL HASSAN, N.; MANDAL, M.; HUANG, G.; FIROUZJAIE, H. A.; KOHL, P. A.; MUSTAIN, W. E. Achieving high-performance and 2000 h stability in anion exchange

membrane fuel cells by manipulating ionomer properties and electrode optimization. *Advanced Energy Materials*, v. 10, p. 1–8, 2020.

[105] VARCOE, J. R.; ATANASSOV, P.; DEKEL, D. R.; HERRING, A. M.; HICKNER, M. A.; KOHL, P. A.; KUCERNAK, A. R.; MUSTAIN, W. E.; NIJMEIJER, K.; SCOTT, K.; XU, T.; ZHUANG, L. Anion-exchange membranes in electrochemical energy systems. *Energy and Environmental Science*, v. 7, p. 3135–3191, 2014.

[106] CRUZ-MARTÍNEZ, H.; TELLEZ-CRUZ, M.M.; GUERRERO-GUTIÉRREZ, O. X.; RAMÍREZ, C. A.; SALINAS-JUÁREZ, M. G.; VELÁZQUEZ-OSORIO, A.; SOLORZAFERIA, O. Mexican contributions for the improvement of electrocatalytic properties for the oxygen reduction reaction in PEM fuel cells. *International Journal of Hydrogen and Energy*, v. 44, p. 12477-12491, 2018.

[107] ROBERT B. KASPAR, MICHAEL P. LETTERIO, JARRID A. WITTKOPF, KE GONG, S. G.; Y. Y. Manipulating water in high-performance hydroxide exchange membrane fuel cells through asymmetric humidification and wetproofing. *Journal of Electrochemical Society*, v. 162, p.1-6, 2015.

[108] OMASTA, T. J.; PENG, X.; CONNOR, A. L.; VARCOE, J.; MUSTAIN, W. E. Improving performance in alkaline membrane fuel cells through enhanced water management. *Journal Electrochemical Society*, v. 75, p. 1-7, 2016.

[109] TRUONG, V. M.; DUONG, N. B.; YANG, H. Effect of gas diffusion layer thickness on the performance of anion exchange membrane fuel cells. *Processes*, v. 9, p. 718–728, 2021.

[110] POLLET, B. G. The use of power ultrasound for the production of PEMFC and PEMWE catalysts and low-Pt loading and high-performance electrodes. *Catalysts*, v. 9, p. 246, 2019.

[111] BIDAULT, F.; BRETT, D. J. L.; MIDDLETON, P. H.; ABSON, N.; BRANDON, N. P. An improved cathode for alkaline fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 35, p. 1783–1788, 2010.

[112] BUNAZAWA, H. and YAMAZAKI, Y. Influence of anion ionomer content and silver cathode catalyst on the performance of alkaline membrane electrode assemblies (MEAs) for direct methanol fuel cells (DMFCs). *Journal of Power Sources*, v. 182, p. 48–51, 2008.

[113] KABIR, S.; LEMIRE, K.; ARTYUSHKOVA, K.; ROY, A.; SAVINOVA, E.; SABARIRAJAN, D. C.; MANDAL, P.; CRUMLIN, E. J.; ZENYUK, I. V.; ATANASSOV, P. and SEROV, A. Platinum group metal-free NiMo hydrogen oxidation catalysts: high performance and durability in alkaline exchange membrane fuel cells. *Journal of Materials Chemistry A*, v. 5, p. 24433–24443, 2017.

[114] LU, S. and ZHUANG, Z. Investigating the Influences of the adsorbed species on catalytic activity for hydrogen oxidation reaction in alkaline electrolyte. *Journal of the American Chemical Society*, v. 139, p. 5156-5163, 2017.

[115] ABINAYA, S.; MONI, P.; PARTHIBAN, V.; SAHU, K. Metal silicide nanosphere decorated carbon-rich polymer-derived ceramics: bifunctional electrocatalysts towards oxygen and their application in anion exchange membrane fuel cells. *ChemElectroChem*, v. 6, p. 3268–3278, 2019.

[116] HANIF, S.; IQBAL, N.; SHI, X.; NOOR, T.; ALI, G.; KANNAN, A. M. NiCo e N-doped carbon nanotubes based cathode catalyst for alkaline membrane fuel cell. *Renewable Energy*, v. 154, p. 508–516, 2020.

- [117] WANG, K.; HUANG, H.; CHANG, S.; WU, C.; YAMANAKA, I. Hybrid porous catalysts derived from metal – organic framework for oxygen reduction reaction in an anion exchange membrane fuel cell. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, v. 7, p. 9143-9152, 2019.
- [118] POYNTON, S. D.; KIZEWSKI, J. P.; SLADE, R. C. T.; VARCOE, J. R. Novel electrolyte membranes and non-Pt catalysts for low temperature fuel cells. *Solid State Ionics*, v. 181, p. 219–222, 2010.
- [119] YAN, Y.; GU, S.; SHENG, W.; CAI, R.; ALIA, S. M.; SONG, S.; JENSEN, K. O.; YAN, Y. An efficient ag-ionomer interface for hydroxide exchange membrane fuel cells. *Chemical Communications*, v. 49, p. 131-133, 2013.
- [120] WANG, L.; BRINK, J. J.; VARCOE, J. R. The first anion-exchange membrane fuel cell to exceed 1 W cm^{-2} at $70 \text{ }^\circ\text{C}$ with a non-Pt-group (O_2) cathode. *Chemical Communications*, v. 53, p. 11771–11773, 2017.
- [121] KOOK, M.; KISAND, V.; RATSO, S.; KA, M.; VLASSOV, S.; LEIS, J.; TAMMEVESKI, K. Iron and nitrogen Co-doped carbide-derived carbon and carbon nanotube composite catalysts for oxygen reduction reaction. *ChemElectroChem*, v. 5, p. 1827–1836, 2018.
- [122] SONG, P.; BARKHOLTZ, H. M.; WANG, Y.; XU, W.; LIU, D.; ZHUANG, L. High-performance oxygen reduction catalysts in both alkaline and acidic fuel cells based on pre-treating carbon material and iron precursor. *Science Bulletin*, v. 62, p. 1602–1608, 2017.
- [123] HE, Q.; ZENG, L.; WANG, J.; JIANG, J.; ZHANG, L.; WANG, J.; DING, W. Polymer-coating-induced synthesis of FeN_x enriched carbon nanotubes as cathode that exceeds 1.0 W cm^{-2} peak power in both proton and anion exchange membrane fuel cells. *Journal of Power Sources*, v. 489, p. 229499, 2021.
- [124] ADABI, H.; SHAKOURI, A.; HASSAN, N. U.; VARCOE, J. R.; ZULEVI, B.; SEROV, A.; REGALBUTO, J. R.; MUSTAIN, W. E. High-performing commercial Fe–N–C cathode electrocatalyst for anion-exchange membrane fuel cells. *Nature Energy*, v. 6, p. 834-843, 2021.
- [125] ADABI, H.; GIOVANNI, P.; SHAKOURI, A.; PENG, X.; YASSIN, K.; RASIN, I. G.; BRANDON, S.; DEKEL, D. R.; UL, N.; SOUGRATI, M.; ZITOLO, A.; VARCOE, J. R.; REGALBUTO, J. R. Understanding how single-atom site density drives the performance and durability of PGM-free Fe-N-C cathodes in anion exchange membrane fuel cells. *Material Today Advances*, v. 12, p.100179, 2021.
- [126] PENG, X.; OMASTA, T. J.; MAGLIOCCA, E.; WANG, L.; VARCOE, J. R.; MUSTAIN, W. E. Nitrogen-doped carbon– CoO_x nanohybrids: a precious metal free cathode that exceeds 1.0 W cm^{-2} peak power and 100 h life in anion-exchange membrane fuel cells. *Angewandte Chemie*, v. 131, p. 1058–1063, 2019.
- [127] YANG, Y.; PENG, H.; XIONG, Y.; LI, Q.; LU, J.; XIAO, L.; DISALVO, F. J.; ZHUANG, L. High-loading composition-tolerant Co-Mn spinel oxides with performance beyond 1 W/cm^2 in alkaline polymer electrolyte fuel cells. *ACS Energy Letters*, v. 4, p. 1251–1257, 2019.
- [128] SANTORI, P. G.; SPECK, F. D.; CHEREVKO, S.; FIROUZJAEI, H. A.; PENG, X.; MUSTAIN, W. E.; JAOUEN, F. High performance FeNC and Mn-oxide/FeNC layers for AEMFC cathodes. *Journal of The Electrochemical Society*, v. 167, p. 134505, 2020.

- [129] WANG, Y.; YANG, Y.; JIA, S.; WANG, X.; LYU, K.; PENG, Y.; ZHENG, H.; WEI, X.; REN, H.; XIAO, L.; WANG, J.; MULLER, D. A.; ABRUÑA, H. D.; HWANG, B. J.; LU, J.; ZHUANG, L. Synergistic Mn-Co catalyst outperforms Pt on high-rate oxygen reduction for alkaline polymer electrolyte fuel cells. *Nature Communications*, v. 10, p. 6–13, 2019.
- [130] PENG, X.; KASHYAP, V.; NG, B.; KURUNGOT, S. High-performing PGM-free AEMFC cathodes from carbon-supported cobalt ferrite nanoparticles. *Catalysts*, v. 9, p. 1–12, 2019.
- [131] LILLOJA, J.; KIBENA-POLDSEPP, E.; SARAPUU, A.; DOUGLIN, J. C.; KÄÄRIK, MAIKE.; KOZLOVA, J., PÄÄRN, P.; KIKAS, A.; ARUVÄLI, J.; L.; VÄINE S.; DEKEL, D. R.; TAMMEVESKI, K. Transition-metal- and nitrogen-doped carbide-derived carbon/carbon nanotube composites as cathode catalysts for anion-exchange membrane fuel cells. *ACS Catalysis*, v.11, p.1920–1931, 2021.
- [132] KASPAR, R. B.; LETTERIO, M. P.; WITTKOPF, J. A.; GERHARDT, M. R.; WEBER, A. Z. Along-the-channel impacts of water management and carbon-dioxide contamination in hydroxide-exchange membrane fuel cells: a modeling study. *Journal of The Electrochemical Society*, v. 166, p. 1-13, 2019.
- [133] SANDIP MAURYA, SANGTAIK NOH, IVANA MATANOVIC, EUN JOO PARK, CLAUDIA NARVAEZ VILLARRUBIA, ULISES MARTINEZ, JUNYOUNG HAN, C. B. and Y. S. K. Rational design of polyaromatic ionomers for alkaline membrane fuel cells with $>1.0 \text{ W cm}^{-2}$ power density. *Energy & Environmental Science*, v. 11, p. 3283–3291, 2018.
- [134] VEDARAJAN, R.; BALAJI, R.; RAMYA, K. Anion exchange membrane fuel cell : New insights and advancements. *Energy and Environmet*, v. 12, p. 1–29, 2022.
- [135] RAMASWAMY, N.; GHOSHAL, S.; BATES, M. K.; JIA, Q.; LI, J. Hydrogen oxidation reaction in alkaline media: Relationship between electrocatalysis and electrochemical double-layer structure. *Nano Energy*, v. 41, p. 765–771, 2017.
- [136] GREW, K. N.; REN, X.; CHU, D. Effects of temperature and carbon dioxide on anion exchange membrane conductivity. *Journal of The Electrochemical Society*, v. 14, p. 127–131, 2011.
- [137] ZHENG, Y.; OMASTA, T. J.; PENG, X.; WANG, L.; VARCOE, J. R.; PIVOVAR, B. S.; MUSTAIN, W. E. Quantifying and elucidating the effect of CO₂ on the thermodynamics, kinetics and charge transport of AEMFCs. *Energy and Environmental Science*, v. 12, p. 2806–2819, 2019.
- [138] YANAGI, H.; FUKUTA, K. Anion exchange membrane and ionomer for alkaline membrane fuel cells (AMFCs). *Journal of The Electrochemical Society*, v. 16, p. 257–262, 2019.
- [139] KREWER, U.; WEINZIERL, C.; ZIV, N.; DEKEL, D. R. Electrochimica Acta Impact of carbonation processes in anion exchange membrane fuel cells. *Electrochimica Acta*, v. 263, p. 433–446, 2018.
- [140] HUO, S.; DENG, H.; CHANG, Y.; JIAO, K. Water management in alkaline anion exchange membrane fuel cell anode. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 37, p. 18389–18402, 2012.
- [141] OMASTA, T. J.; WANG, L.; PENG, X.; LEWIS, C. A.; VARCOE, J. R.; MUSTAIN, W. E. Importance of balancing membrane and electrode water in anion exchange membrane

fuel cells. *Journal of Power Sources*, v. 375, p. 205–213, 2018.

[142] STENINA, I.; GOLUBENKO, D.; NIKONENKO, V. Selectivity of Transport Processes in Ion-Exchange Membranes: relationship with the structure and methods for its improvement. *International Journal of Molecular Sciences*, v. 21, p. 25–27, 2020.

[143] MÜLLER, J.; ZHEGUR, A.; KREWER, U.; VARCOE, J. R.; DEKEL, D. R. Practical ex-situ technique to measure the chemical stability of anion-exchange membranes under conditions simulating the fuel cell environment. *ACS Materials Letters*, v. 2, p. 168–173, 2020.

[144] ZHEGUR-KHAIS, A.; KUBANNEK, F.; KREWER, U.; DEKEL, D. R. Measuring the true hydroxide conductivity of anion exchange membranes. *Journal of Membrane Science*, v. 612, p. 118461, 2020.

[145] WIERZBICKI, S.; DOUGLIN, J. C.; KOSTUCH, A.; DEKEL, D. R.; KRUCZAŁA, K. Are Radicals Formed during anion-exchange membrane fuel cell operation? *Journal of Physical Chemistry Letters*, v. 11, p. 7630–7636, 2020.

[146] WIERZBICKI, S.; DOUGLIN, J. C.; SINGH, R. K.; DEKEL, D. R.; KRUCZAŁA, K. Operando EPR study of radical formation in Anion-exchange membrane fuel cells. *ACS Catalysis*, v. 13, p. 2744–2750, 2023.

[147] HYUN, J.; YANG, S. H.; DOO, G.; CHOI, S.; LEE, D. H.; LEE, D. W.; KWEN, J.; JO, W.; SHIN, S. H.; LEE, J. Y.; KIM, H. T. Degradation study for the membrane electrode assembly of anion exchange membrane fuel cells at a single-cell level. *Journal of Materials Chemistry A*, v. 9, p. 18546–18556, 2021.

[148] HUANG, G.; MANDAL, M.; PENG, X.; YANG-NEYERLIN, A. C.; PIVOVAR, B. S.; MUSTAIN, W. E.; KOHL, P. A. Composite Poly (norbornene) anion conducting membranes for achieving durability, water management and high power (3.4 W/cm²) in hydrogen/oxygen alkaline fuel cells. *Journal of The Electrochemical Society*, v. 166, p. 1–8, 2019.

[149] LEONARD, D. P., MAURYA, S.; PARK, E. J.; MANRIQUEZ, L. D.; NOH, S., WANG, X.; BAE, C.; BACA, E. D.; FUJIMOTO, C.; SEUNG, Y. K. Asymmetric electrode ionomer for low relative humidity operation of anion exchange membrane fuel cells. *Journal of Materials Chemistry A*, v. 8, p. 14135–14144, 2020.

[150] THOMPSON, S. T.; PETERSON, D.; HO, D.; PAPAGEORGOPOULOS, D. Perspective — The next decade of AEMFCs: near-term targets to accelerate applied R&D. *Journal of The Electrochemical Society*, v. 167, p. 1–6, 2020.

[151] MAURYA, S.; LEE, A. S.; LI, D.; JOO, E.; LEONARD, D. P.; NOH, S.; BAE, C.; SEUNG, Y. On the origin of permanent performance loss of anion exchange membrane fuel cells: Electrochemical oxidation of phenyl group. *Journal of Power Sources*, v. 436, p. 226866, 2019.

[152] SHAH, S. A. S.; OH, C.; PARK, H.; HWANG, Y. J.; MA, M.; PARK, J. H. Catalytic oxidation of methane to oxygenated products: recent advancements and prospects for electrocatalytic and photocatalytic conversion at low temperatures. *Advanced Science*, v. 7, p. 1–24, 2020.

[153] RAVI, M.; RANOCCHIARI, M.; VAN BOKHOVEN, J. A. The direct catalytic oxidation of methane to methanol — A critical assessment. *Angewandte Chemie - International Edition*, v. 56, p. 16464–16483, 2017.

- [154] LUSTEMBERG, P. G.; PALOMINO, R. M.; GUTIÉRREZ, R. A.; GRINTER, D. C.; VOROKHTA, M.; LIU, Z.; RAMÍREZ, P. J.; MATOLÍN, V.; GANDUGLIA-PIROBANO, M.; SENANAYAKE, S. D.; RODRIGUEZ, J. A. Direct conversion of methane to methanol on Ni-Ceria surfaces: metal–support interactions and water-enabled catalytic conversion by Site Blocking. *Journal of the American Chemical Society*, v.140, p. 7681–7687, 2018.
- [155] MESTERS, C. A Selection of recent advances in C1 chemistry. *Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering*, v. 7, p. 223-238, 2016.
- [156] WANG, B.; ALBARRACÍN-SUAZO, S.; PAGÁN-TORRES, Y.; NIKOLLA, E. Advances in methane conversion processes. *Catalysis Today*, v. 285, p. 147–158, 2017.
- [157] GÜR, T. M. Comprehensive review of methane conversion in solid oxide fuel cells : Prospects for efficient electricity generation from natural gas. *Progress in Energy and Combustion Science*, v. 54, p. 1–64, 2016.
- [158] LEE, K. J.; DEMPSEY, J. L. When electrochemistry met methane: rapid catalyst oxidation fuels hydrocarbon functionalization. *ACS Central Science* , v. 3, p. 1137–1139, 2017.
- [159] OKOLIE, C.; LYU, Y.; KOVARIK, L.; STAVITSKI, E.; SIEVERS, C. Coupling of methane to ethane, ethylene, and aromatics over nickel on ceria – zirconia at low temperatures. *ChemCatChem*, v. 10, p. 2700-2708, 2018.
- [160] HUANG, W.; ZHANG, S.; TANG, Y.; LI, Y.; NGUYEN, L.; LI, Y.; SHAN, J.; XIAO, D.; GAGNE, R.; FRENKEL, A. I.; TAO, F. F. Methane oxidation low-temperature transformation of methane to methanol on Pd₁O₄ single sites anchored on the internal surface of microporous silicate. *Angewandte Chemie*, v. 55, p. 13441–13445, 2016.
- [161] SPINNER, N. S.; VEGA, J. A.; MUSTAIN, W. E. Recent progress in the electrochemical conversion and utilization of CO₂. *Catalysis Science & Technology*, v. 2, p. 19–28, 2012.
- [162] KUNTE, A.; RAGHU, A. K.; KAISARE, N. S. A spiral microreactor for improved stability and performance for catalytic combustion of propane. *Chemical Engineering Science*, v. 187, p. 87–97, 2018.
- [163] LI, Y.; HONG, J. Performance assessment of catalytic combustion-driven thermophotovoltaic platinum tubular reactor. *Applied Energy*, v. 211, p. 843–853, 2018.
- [164] ERIKSSON, S.; WOLF, M.; SCHNEIDER, A.; MANTZARAS, J. Fuel-rich catalytic combustion of methane in zero emissions power generation processes. *Catalysis Today*, v. 117, p. 447–453, 2006.
- [165] BASINI, L. Fuel rich catalytic combustion: principles and technological developments in short contact time (SCT) catalytic processes. . *Catalysis Today*, v. 117, p. 384–393, 2006.
- [166] FRESE, K. W. Partial electrochemical oxidation of methane under mild conditions *Langmuir*, v. 7, p. 13–15, 1991.
- [167] MA, M.; JIN, B. J.; LI, P.; JUNG, M. S.; KIM, J. II; CHO, Y.; KIM, S.; MOON, J. H.; PARK, J. H. Ultrahigh electrocatalytic conversion of methane at room temperature. *Advanced Science*, v. 4, p. 1700379, 2017.
- [168] VRANCKAERT, M.; GEMOETS, H. P. L.; DANGREAU, R.; AKEN, K. Van; BREUGELMANS, T.; HEREIJGERS, J. Electrochimica Acta An electrochemical oscillatory flow reactor with pillar array electrodes improving mass transfer in electrosynthesis. *Electrochimica Acta*, v. 436, p. 141435, 2022.

- [169] PLUTSCHACK, M. B.; GILMORE, K.; SEEBERGER, P. H. The Hitchhiker's Guide to Flow Chemistry II. *Chemical Reviews*, v. 117, p. 11796–11893, 2017.
- [170] KULESHOVA, J.; HILL-COUSINS, J. T.; BIRKIN, P. R.; BROWN, R. C. D.; PLETCHER, D.; UNDERWOOD, T. J. A simple and inexpensive microfluidic electrolysis cell. *Electrochimica Acta*, v. 56, p. 4322–4326, 2011.
- [171] YADAV, V.; RAJPUT, A.; SHARMA, P. P.; JHA, P. K.; KULSHRESTHA, V. Polyetherimide based anion exchange membranes for alkaline fuel cell: Better ion transport properties and stability. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 588, p. 124348, 2020.
- [172] BIANCOLLI, A. L. G.; BARBOSA, A. S.; KODAMA, Y.; LANFREDI, A. J. C.; FONSECA, F. C.; REY, Q.; SANTIAGO, E. I. Unveiling the influence of radiation-induced grafting methods on the properties of polyethylene-based anion-exchange membranes for alkaline fuel cells. *Journal of Power Sources*, v. 512, p. 230484, 2021.
- [173] ZHENG, Y.; ASH, U.; PANDEY, R. P.; OZIOKO, A. G.; PONCE-GONZÁLEZ, J.; HANDL, M.; WEISSBACH, T.; VARCOE, J. R.; HOLDCROFT, S.; LIBERATORE, M. W.; HIESGEN, R.; DEKEL, D. R. Water Uptake Study of Anion Exchange Membranes. *Macromolecules*, v. 51, p. 3264–3278, 2018.
- [174] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. *Standard Test Methods for Determination of Gel Content and Swell Ratio of Crosslinked Ethylene Plastics*. Pensilvânia: ASTM International, 2016 (ASTM D2765-16).
- [175] HULLIHEN, K. Determining gel content of polyethylene using a differential scanning calorimeter. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 45, p. 6095–6098, 2006.
- [176] MATOS, B. R.; GOULART, C. A.; SANTIAGO, E. I.; MUCCILLO, R.; FONSECA, F. C. Proton conductivity of perfluorosulfonate ionomers at high temperature and high relative humidity. *Applied Physics Letters*, v. 104, p.1-4, 2014.
- [177] CAO, X.; NOVITSKI, D.; HOLDCROFT, S. Visualization of hydroxide ion formation upon electrolytic water splitting in an anion exchange membrane. *ACS Materials Letters*, v. 1, p. 362–366, 2019.
- [178] GIOVANNI, P.; OMASTA, T. J.; ZHANG, Y.; PARK, A. M.; PENG, X.; PIVOVAR, B.; VARCOE, J. R.; MUSTAIN, W. E. Strategies for reducing the PGM loading in high power AEMFC anodes. *Journal of The Electrochemical Society*, v. 165, p. 1-8, 2018
- [179] HUANG, T.; HE, G.; XUE, J.; OTOO, O.; HE, X.; JIANG, H.; GUIVER, D. Self-crosslinked blend alkaline anion exchange membranes with bi-continuous phase separated morphology to enhance ion conductivity. *Journal of Membrane Science*, v. 597, p. 117769, 2020.
- [180] GAO, XUEQIANG, YU, HONG MEI, XIE, FENG, HAO, JINKAI, SHAO, Z. High performance cross-linked anion exchange membrane based on aryl-ether free polymer backbones for anion exchange membrane fuel cell application. *Sustainable Energy and Fuels*, v. 4, p. 4057–4066, 2020.
- [181] SHIN, D. W.; GUIVER, M. D.; LEE, Y. M. Hydrocarbon-based polymer electrolyte membranes: importance of morphology on ion transport and membrane stability. *Chemical Reviews*, v. 117, p. 4759–4805, 2017.

- [182] CHOI, J.; YE, Y.; ELABD, Y. A.; WINEY, K. I. Network structure and strong microphase separation for high ion conductivity in polymerized ionic liquid block copolymers. *Macromolecules*, v. 46, p. 5290–5300, 2013.
- [183] BALSARA, N. P. High anion conductivity and low water uptake of phosphonium containing diblock copolymer membranes. *Macromolecules*, v. 47, p. 7540–7547, 2014.
- [184] EPSZTEIN, R.; SHAULSKY, E.; QIN, M.; ELIMELECH, M. Activation behavior for ion permeation in ion-exchange membranes: role of ion dehydration in selective transport. *Journal of Membrane Science*, v. 580, p. 316–326, 2019.
- [185] LI, X.; YU, Y.; LIU, Q.; MENG, Y. Synthesis and Properties of Anion Conductive Ionomers Containing Tetraphenyl Methane Moieties. *ACS Applied Materials & Interfaces*, v. 4, p. 3627–3635, 2012.
- [186] ZIV, N.; MUSTAIN, W. E.; DEKEL, D. R. The effect of ambient carbon dioxide on anion-exchange membrane fuel cells. *ChemSusChem*, v. 11, p. 1136–1150, 2018.
- [187] MAMLOUK, M.; SCOTT, K. Effect of anion functional groups on the conductivity and performance of anion exchange polymer membrane fuel cells. *Journal of Power Sources*, v. 211, p. 140–146, 2012.
- [188] GREW, K. N.; CHIU, W. K. S. A dusty fluid model for predicting hydroxyl anion conductivity in alkaline anion exchange membranes. *Journal of The Electrochemical Society*, v. 157, p. B327, 2010.
- [189] PANDEY, T. P.; MAES, A. M.; HIMANSHU, N. S.; PETERS, S. B.; LAVINA, S.; VEZZU, K.; YANG, Y.; POYNTON, S. D.; VARCOE, J. R.; SEIFERT, S.; LIBERTORE, M. W.; NOTOB, V. D.; HERRIN, A. M. Interplay between water uptake, ion interactions, and conductivity in an e-beam grafted poly(ethylene-co-tetrafluoroethylene) anion exchange membrane. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 17, p. 4367–4378, 2015.
- [190] DUBEY, V.; MAITI, A.; DASCHAKRABORTY, S. Predicting the solvation structure and vehicular diffusion of hydroxide ion in an anion exchange membrane using nonreactive molecular dynamics simulation. *Chemical Physics Letters*, v. 755, p. 137802, 2020.
- [191] DONG, D.; ZHANG, W.; DUIN, A. C. T. Van; BEDROV, D. Grotthuss versus vehicular transport of hydroxide in anion-exchange membranes: insight from combined reactive and nonreactive molecular simulations. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, v. 9, p. 825–829, 2018.
- [192] CHEN, C.; TSE, Y. S.; LINDBERG, G. E.; KNIGHT, C.; VOTH, G. A. Hydroxide solvation and transport in anion exchange membranes. *Journal of the American Chemical Society*, v. 138, p. 991–1000, 2016.
- [193] MUSTAIN, W. E. Understanding how high-performance anion exchange membrane fuel cells were achieved: Component, interfacial, and cell-level factors. *Current Opinion in Electrochemistry*, v. 12, p. 233–239, 2018.
- [194] GOTTFELD, S.; DEKEL, D. R.; PAGE, M.; BAE, C.; YAN, Y.; ZELENAY, P.; KIM, Y. S. Anion exchange membrane fuel cells: Current status and remaining challenges. *Journal of Power Sources*, v. 375, p. 170–184, 2018.
- [195] PONCE-GONZÁLEZ, J.; VARCOE, J. R.; WHELLIGAN, D. K. Commercial monomer availability leading to missed opportunities? Anion-exchange membranes made from meta-

vinylbenzyl chloride exhibit an alkali stability enhancement. *ACS Applied Energy Materials*, v. 1, p. 1883–1887, 2018.

[196] PONCE-GONZÁLEZ, J.; OUACHAN, I.; VARCOE, J. R.; WHELLIGAN, D. K. Radiation-induced grafting of a butyl-spacer styrenic monomer onto ETFE: the synthesis of the most alkali stable radiation-grafted anion-exchange membrane to date. *Journal of Materials Chemistry A*, v. 6, p. 823–827, 2018.

[197] BARBOSA, A. S.; BIANCOLLI, A. L. G.; LANFREDI, A. J. C.; JR. RODRIGUES, O., FONSECA, F. C.; SANTIAGO, E. I. Enhancing the durability and performance of radiation-induced grafted low-density polyethylene-based anion-exchange membranes by controlling irradiation conditions. *Journal of Membrane Science*, v. 659, p. 120804, 2022.

[198] BUTIAGIN, P. J. The decay of free radicals in polymer media. *Pure and Applied Chemistry*, v. 30, p. 57–76, 1972.

[199] SOHMA, J. Radical Migration as an elementary process in degradation. *Pure Applied Chemistry*, v. 53, p. 1595–1601, 1983.

[200] HEDENQVIST, M.; GEDDE, U. W. Diffusion of small-molecule penetrants in semicrystalline polymers. *Progress in Polymer Science*, v. 21, p. 299–333, 1996.

[201] SEGUCHI, T.; TAMURA, N. Mechanism of decay of alkyl radicals in irradiated polyethylene on exposure to air as studied by electron spin resonance. *The Journal of Physical Chemistry*, v. 77, p. 40–44, 1973.

[202] ZHU, Z. Y.; GOU, W. W.; CHEN, J. H.; ZHANG, Q. G.; ZHU, A. M.; LIU, Q. L. Crosslinked naphthalene-based triblock polymer anion exchange membranes for fuel cells. *Journal of Membrane Science*, v. 636, p. 119569, 2021.

[203] ZHOU, XIXING, WU, LEXUAN, ZHANG, GUANGXU, LI, RUYU, HU, XU, CHANG, XUANWEI, SHEN, YINGHUA, LIU, LEI, LI, N. Rational design of comb-shaped poly(arylene indole piperidinium) to enhance hydroxide ion transport for H₂/O₂ fuel cell. *Journal of Membrane Science*, v. 631, p. 119335–119347, 2021.

[204] XUE, J.; LIU, L.; LIAO, J.; SHEN, Y.; LI, N. UV-crosslinking of polystyrene anion exchange membranes by azidated macromolecular crosslinker for alkaline fuel cells. *Journal of Membrane Science*, v. 535, p. 322–330, 2017.

[205] M. ZHANG, J.L. LIU, Y.G. WANG, L.A. AN, M.D. GUIVER, N. W. L. Highly stable anion exchange membranes based on quaternized polypropylene. *Journal of Materials Chemistry A*, v. 3, p. 12284–12296, 2015.

[206] ORAL, E.; NEILS, A. L.; WANNOMAE, K. K.; MURATOGLU, O. K. Novel active stabilization technology in highly crosslinked UHMWPEs for superior stability. *Radiation Physics and Chemistry*, v. 105, p. 6–11, 2014.

[207] SULJOVRUJIC, E. Dielectric study of post-irradiation effects in gamma-irradiated polyethylenes. *Radiation Physics and Chemistry*, v. 79, p. 751–757, 2010.

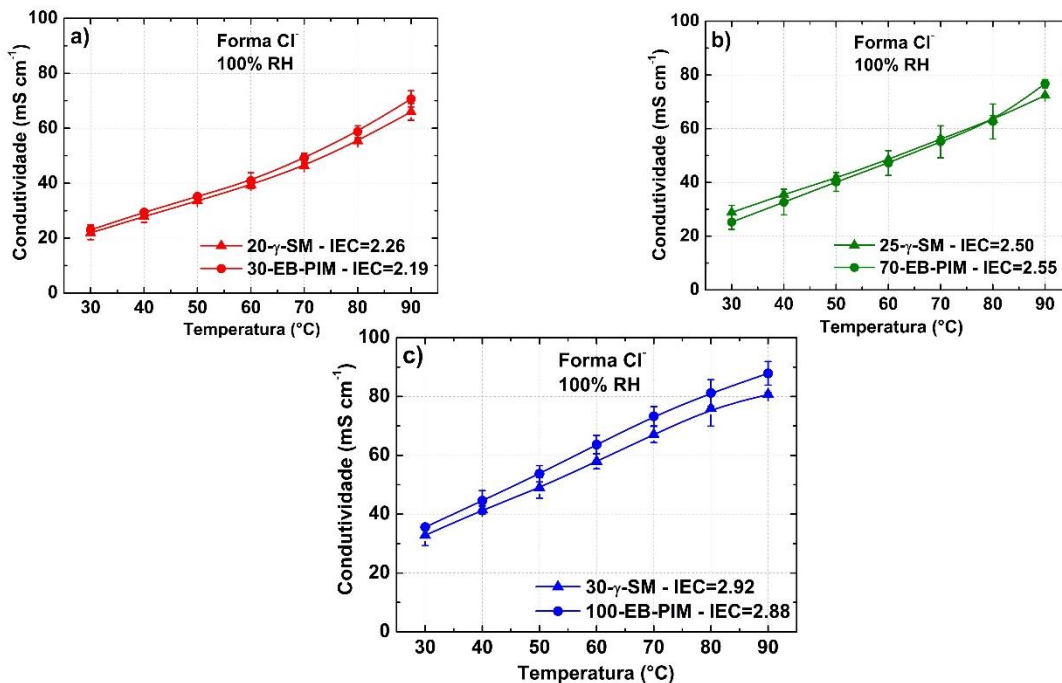
[208] SULJOVRUJIC, E. Post-irradiation effects in polyethylenes irradiated under various atmospheres. *Radiation Physics and Chemistry*, v. 89, p. 43–50, 2013.

[209] RAY, P.; BHATTACHARYA, A.; RAWLINS, J. W. *Polymer Grafting and Crosslinking*. New Jersey: Wiley, 2009.

- [210] MURRAY, K. A.; KENNEDY, J. E.; MCEVOY, B.; VRAIN, O.; RYAN, D.; HIGGINBOTHAM, C. L. The effects of high energy electron beam irradiation on the thermal and structural properties of low density polyethylene. *Radiation Physics and Chemistry*, v. 81, p. 962–966, 2012.
- [211] BOGHOSIAN PATRÍCIO, N. **Síntese e caracterização de eletrocatalisadores bifuncionais baseados em CeO₂-ZrO₂ para aplicação em conversor eletroquímico de metano.** 2022. 60 p. Dissertação de Mestrado. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN, São Paulo.
- [212] AMEL, A.; GAVISH, N.; ZHU, L.; DEKEL, D. R.; HICKNER, M. A. Bicarbonate and chloride anion transport in anion exchange. *Journal of Membrane Science*, v. 514, p. 125–134, 2016.
- [213] KISS, A. M.; MYLES, T. D.; GREW, K. N.; PERACCHIO, A. A.; NELSON, G. J.; CHIU, W. K. S. Carbonate and bicarbonate ion transport in alkaline anion exchange membranes. *Journal of The Electrochemical Society*, v. 160, p. 994–999, 2013.
- [214] TUCKERMAN, M. E.; MARX, D.; PARRINELLO, M. The nature and transport mechanism of hydrated hydroxide ions in aqueous solution. *Nature*, v. 417, p. 925–929, 2002.
- [215] CHEN, X.; CHAI, F.; HU, S.; TAN, J.; LUO, L.; XIE, H.; WAN, Z.; QU, Z. Design of PEMFC bipolar plate cooling flow field based on fractal theory. *Energy Conversion and Management: X*, v. 20, p. 100445, 2023.
- [216] SIMON, C.; HASCHÉ, F.; GASTEIGER, H. A. Influence of the gas diffusion layer compression on the oxygen transport in PEM fuel cells at high water saturation levels. *Journal of The Electrochemical Society*, v. 164, p. F591–F599, 2017.
- [217] SPINNER, N.; MUSTAIN, W. E. Effect of nickel oxide synthesis conditions on its physical properties and electrocatalytic oxidation of methanol. *Electrochimica Acta*, v. 56, p. 5656–5666, 2011.
- [218] SPINNER, N.; MUSTAIN, W. E. Influence of non-conducting zirconia on the electrochemical performance of nickel oxide in alkaline media at room temperature. *Journal of The Electrochemical Society*, v. 159, p. 187–192, 2012.
- [219] IWASITA, T. Electrocatalysis of methanol oxidation. *Electrochimica Acta*, v. 47, p. 3663–3674, 2002.
- [220] BOUMA, W. J.; RADOM, L.; RODWEU, W. R. Structures and thermodynamic stabilities of the C₂H₄O isomers: acetaldehyde, vinyl alcohol and ethylene oxide. *Theoretica chimica acta*, v. 56, p. 149–155, 1980.
- [221] KARTON, A. Inorganic acid-catalyzed tautomerization of vinyl alcohol to acetaldehyde. *Chemical Physics Letters*, v. 592, p. 330–333, 2014.
- [222] MARKOVNIKOV, T. *Markovnikov Rule*. v. 38, p. 297–300, 1961.
- [223] JANG, J.; SHEN, K.; MORALES-GUIO, C. G. Electrochemical direct partial oxidation of methane to methanol. *Joule*, v. 3, p. 2589–2593, 2019.

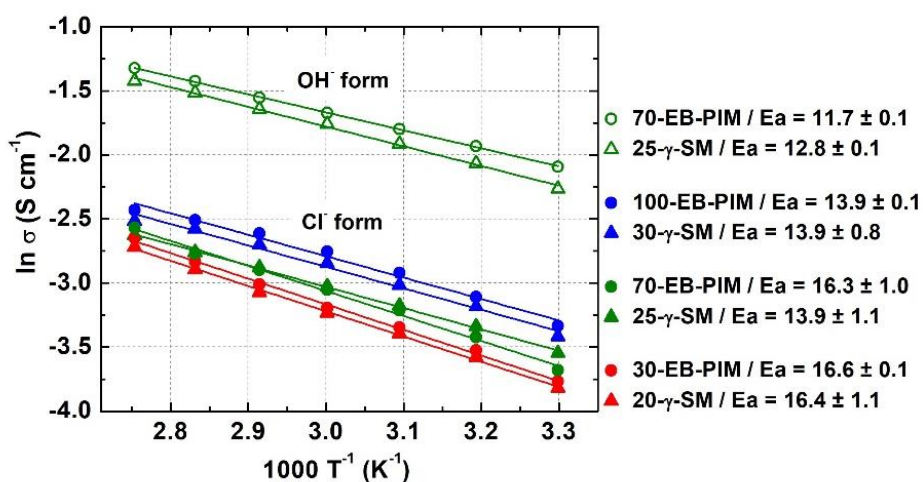
APÊNDICES

APÊNDICE – 1. A dependência da condutividade iônica com a temperatura em 100% de RH das AEMs (forma Cl⁻) com IECs semelhantes.



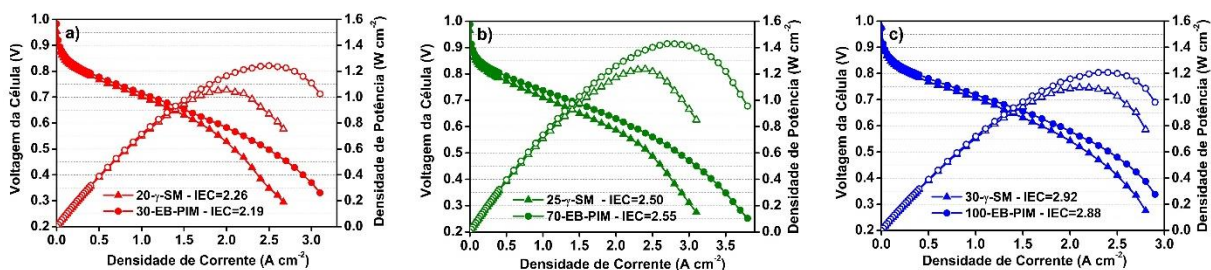
Fonte: Adaptado de [172]

APÊNDICE – 2. Gráficos de Arrhenius das condutividades OH⁻ e Cl⁻ para AEMs totalmente hidratadas. A energia de ativação (E_a) é determinada pela fator gerado pela regressão linear do gráfico $\ln(\sigma)$ versus $1000/T$ multiplicado pela constante dos gases ideais ($R = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$).



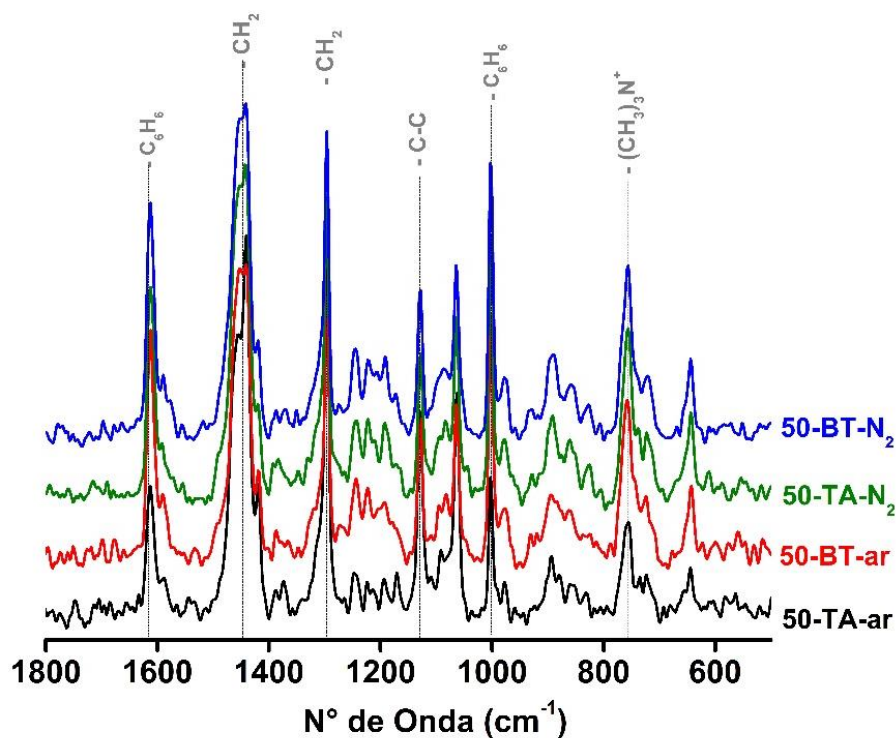
Fonte: Adaptado de [172]

APÊNDICE – 3 Comparação entre AEMFCs contendo AEMs com IECs semelhantes sintetizados pelos métodos PIM e SM: **a)** 30-EB-PIM vs 20- γ -SM; **b)** 70-EB-PIM vs 25- γ -SM; **c)** 100-EB-PIM vs 30- γ -SM.



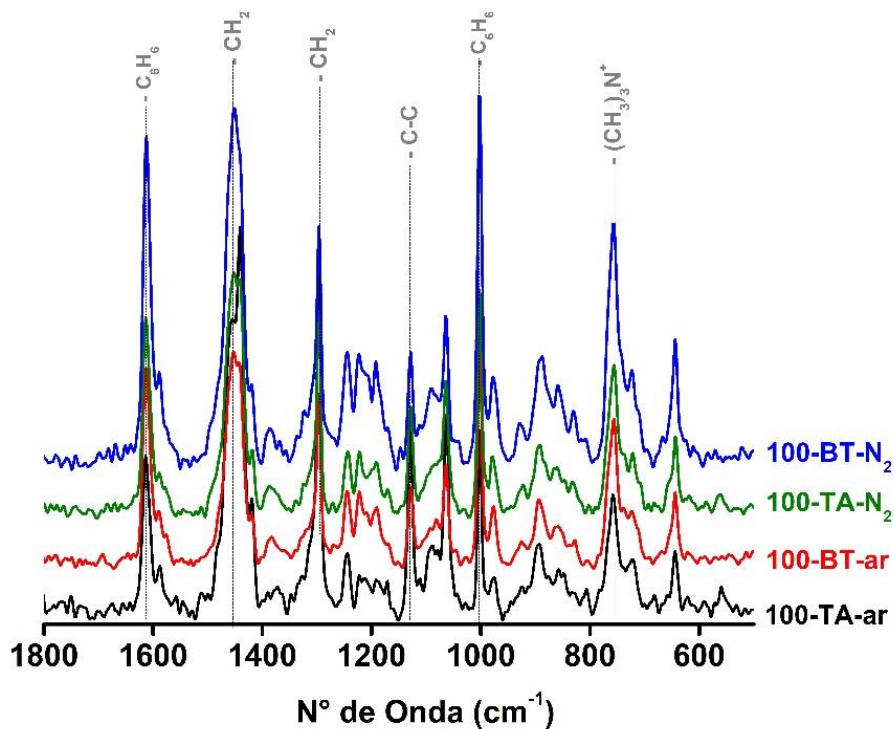
Fonte: Adaptado de [172]

APÊNDICE – 4. Espectros Raman do conjunto AEMs irradiadas com dose absorvida de 50 kGy. 100-TA-ar (linha preta); 100-BT-ar (linha vermelha); 100-TA-N₂ (linha verde) e 100-BT-N₂ (linha azul).



Fonte: adaptado de [197]

APÊNDICE – 5. Espectros Raman do conjunto AEMs irradiadas com dose absorvida de 100 kGy. 100-TA-ar (linha preta); 100-BT-ar (linha vermelha); 100-TA-N₂ (linha verde) e 100-BT-N₂ (linha azul).



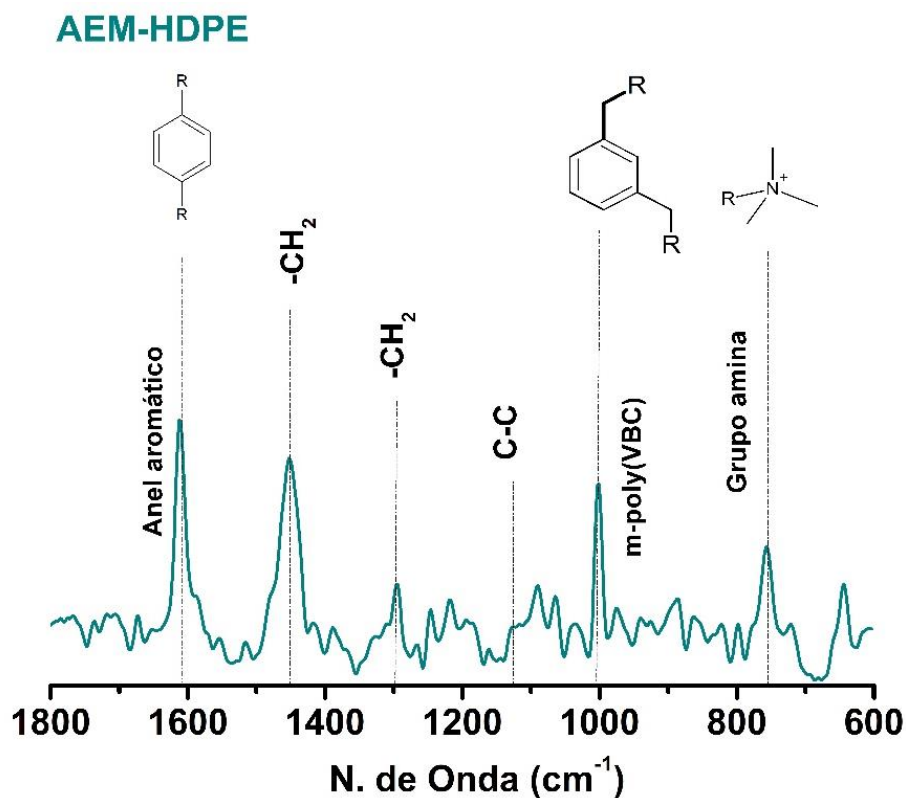
Fonte: adaptado de [197]

APÊNDICE – 6. As temperaturas exatas do ponto de orvalho para cada teste AEMFC.

AEM	Célula	Ânodo	Cátodo
50-TA-ar	80 °C	78 °C	78 °C
50-TA-N ₂	80 °C	78 °C	78 °C
50-BT-ar	80 °C	77 °C	77 °C
50-BT-N ₂	80 °C	80 °C	80 °C
100-TA-ar	80 °C	80 °C	80 °C
100-TA-N ₂	80 °C	78 °C	78 °C
100-BT-ar	80 °C	76 °C	76 °C
100-BT-N ₂	80 °C	80 °C	80 °C

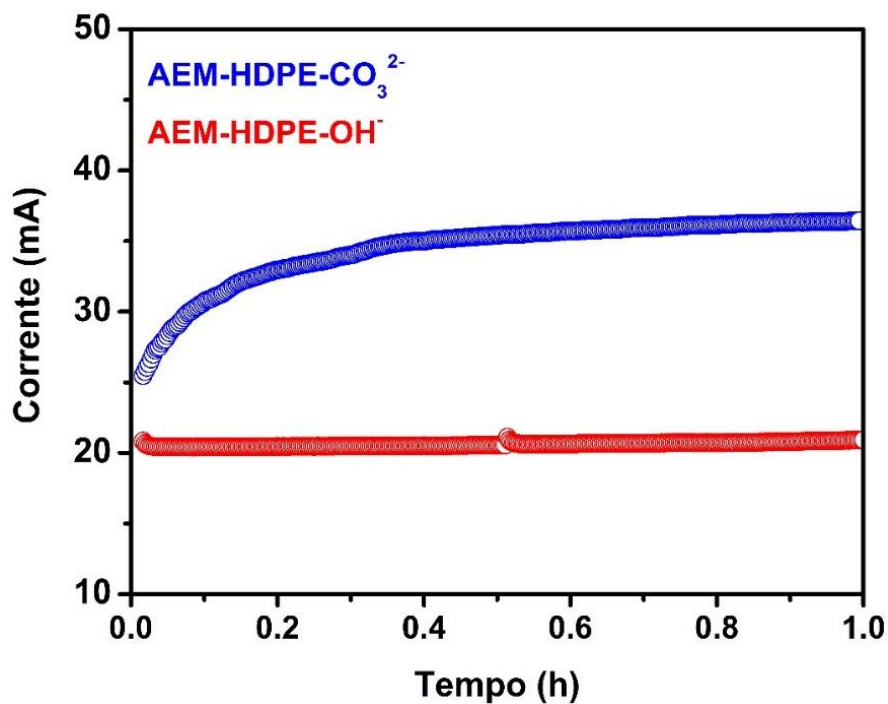
Fonte: adaptado de [197]

APÊNDICE – 7. Espectro Raman da amostra AEM-HDPE na forma de cloreto.



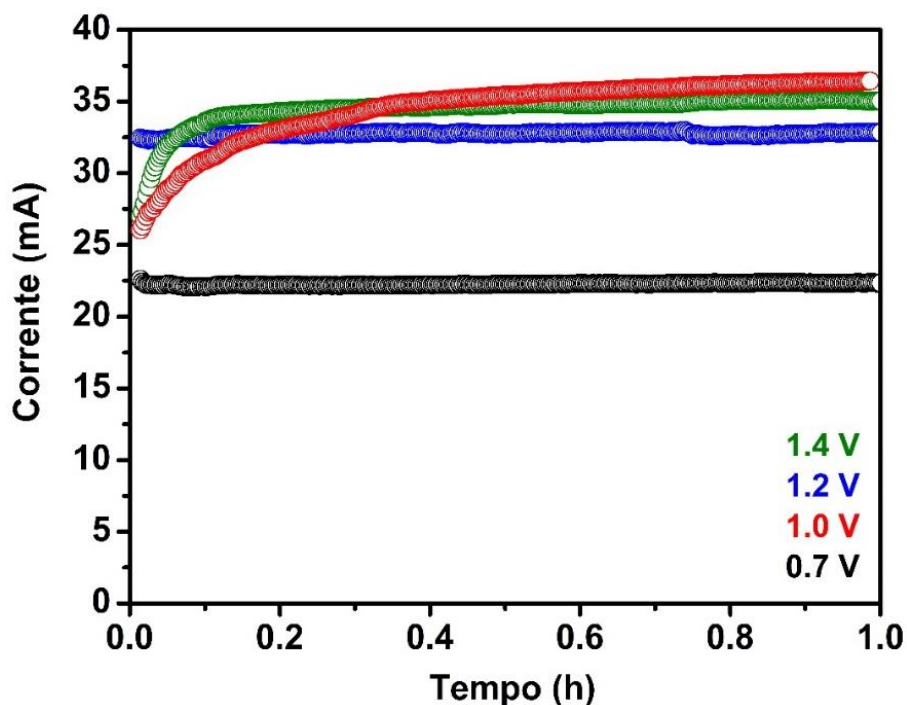
Fonte: autor da tese

APÊNDICE – 8. Cronoamperograma para a reação de variação o portador de carga da AEM. Condição: 40 °C, 1,0V, 100% de RH, 50 ml min⁻¹ de metano no ânodo, 100 mL min⁻¹ de O₂+CO₂ a 30% no cátodo, 1 mg cm⁻² de catalisador no ânodo.



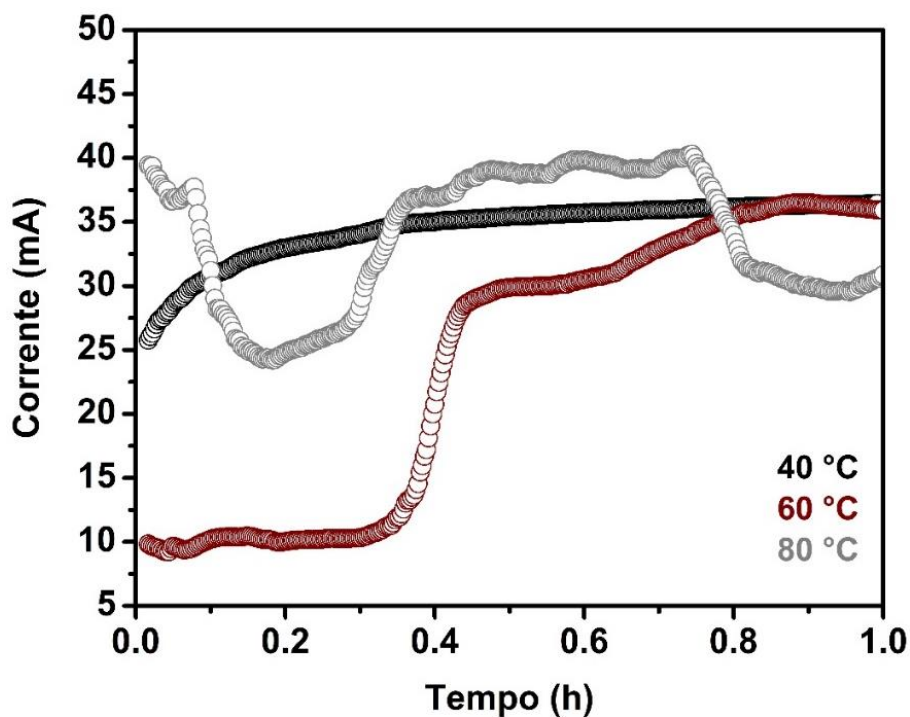
Fonte: autor da tese

APÊNDICE – 9. Cronoamperograma para a reação de variação o potencial da reação. Condição: 40 °C, 1,0V, 100% de RH, 50 ml min⁻¹ de metano no ânodo, 100 ml min⁻¹ de O₂+CO₂ a 30% no cátodo, 1 mg cm⁻² de catalisador no ânodo.



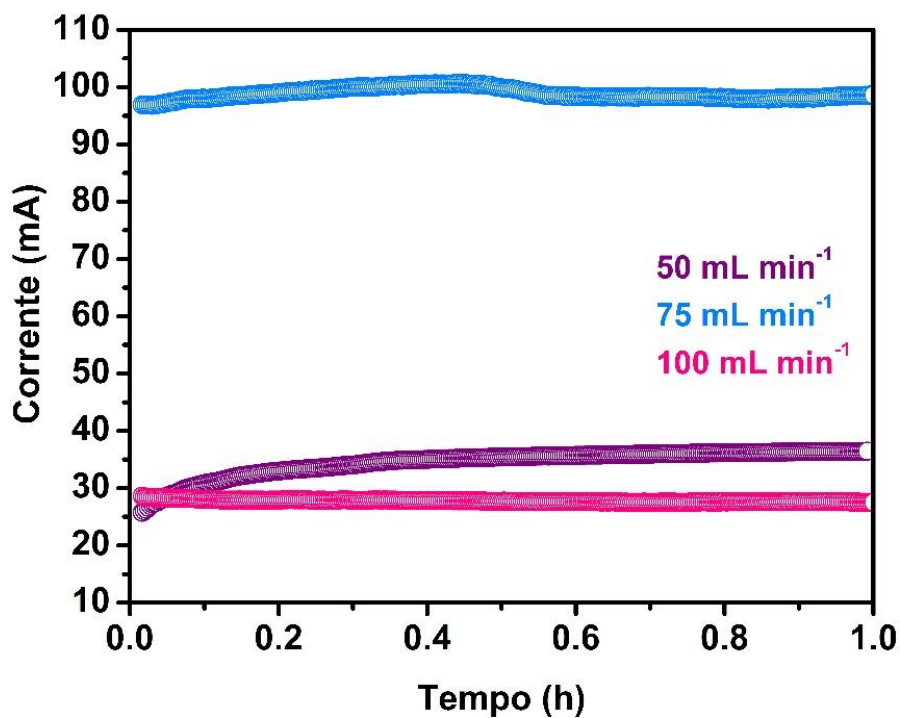
Fonte: autor da tese

APÊNDICE – 10. Cronoamperograma para a reação de variação de fluxo no ânodo. Condição: 40 °C, 1,0V, 100% de RH, 100 mL min⁻¹ de O₂+CO₂ a 30% no cátodo e 1 mg cm⁻² de catalisador no ânodo.



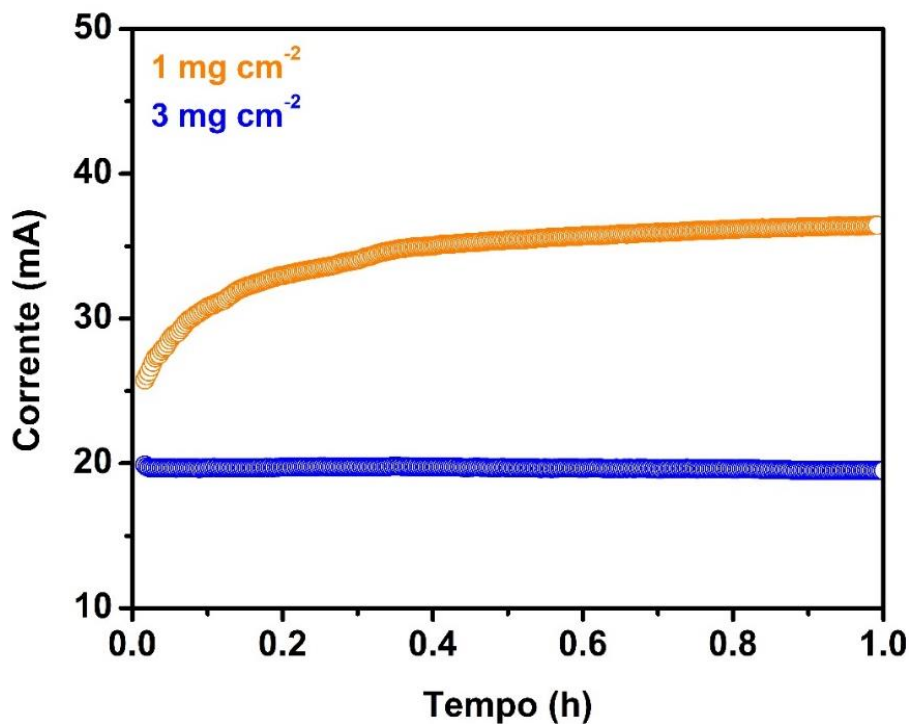
Fonte: autor da tese

APÊNDICE – 11. Cronoamperograma para a reação de variação de fluxo no ânodo. Condição: 40 °C, 1,0V, 100% de RH, 100 mL min⁻¹ de O₂+CO₂ a 30% no cátodo e 1 mg cm⁻² de catalisador no ânodo.



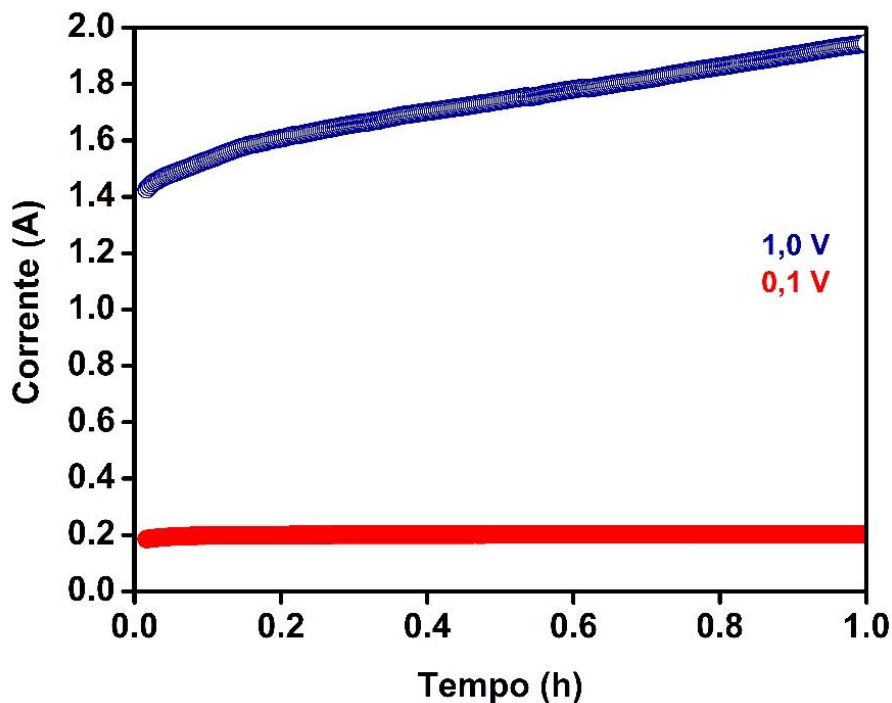
Fonte: autor da tese

APÊNDICE – 12. Cronoamperograma para a reação de variação de carga de catalisador no ânodo. Condição: 40 °C, 1,0V, 100% de RH, 50 mL min⁻¹ de metano e 100 mL min⁻¹ de O₂+CO₂ a 30%.



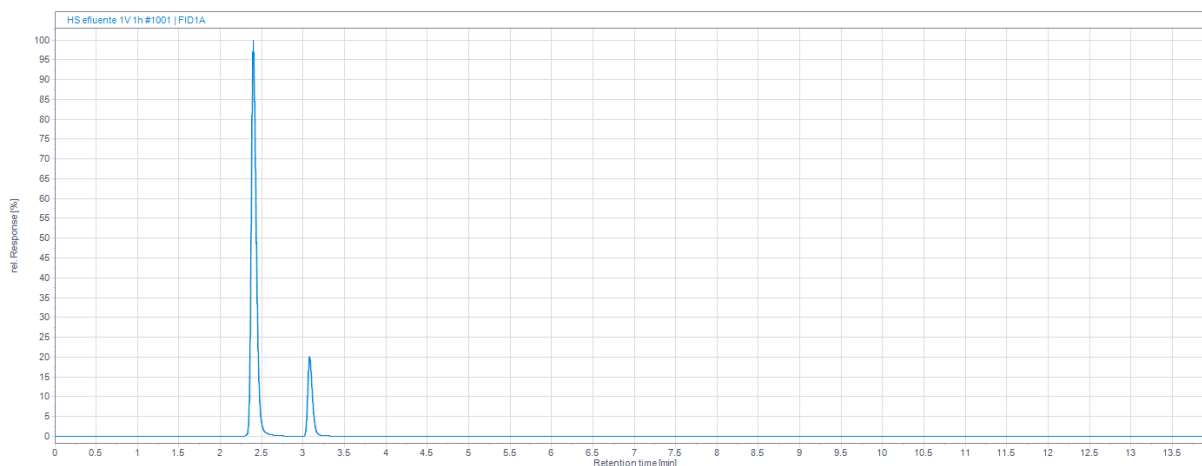
Fonte: autor da tese

APÊNDICE – 13. Cronoamperograma gerado a partir do potencial aplicado no reator de 25 cm². Condição: 40 °C, 0,1 e 1,0 V, 100% de RH, 50 mL min⁻¹ de metano e 100 mL min⁻¹ de O₂+CO₂ a 30%, 1 mg cm⁻² no ânodo.



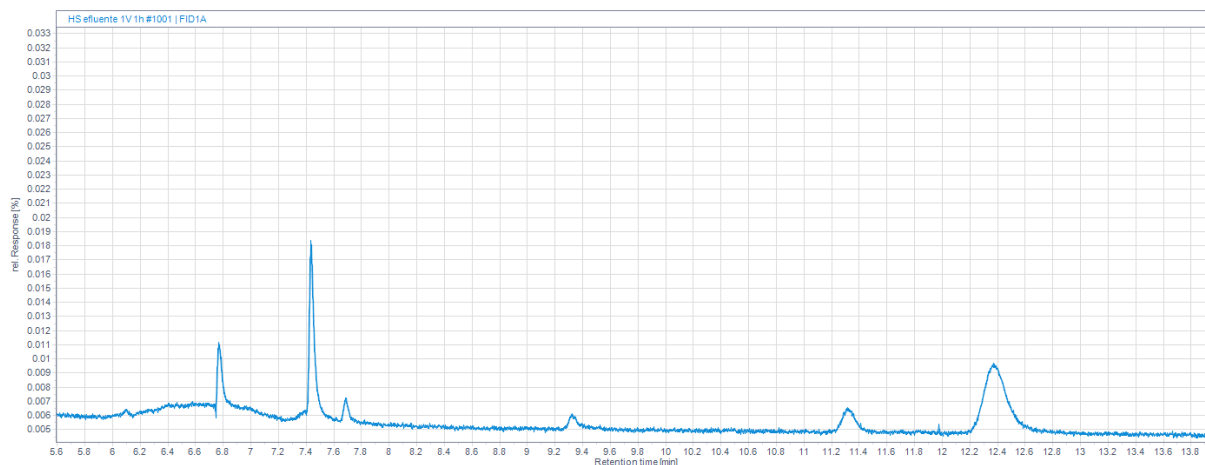
Fonte: autor da tese

APÊNDICE – 14. Cromatograma gerado a partir do sinal do detector FID para a análise do efluente por *headspace* (80 °C por 5 min) para o experimento sob 1V, 40 °C, 1 mg cm⁻² para no ânodo, 100% de RH, 50 mL min⁻¹ de metano e 100 ml min⁻¹ de O₂+CO₂ a 30%.



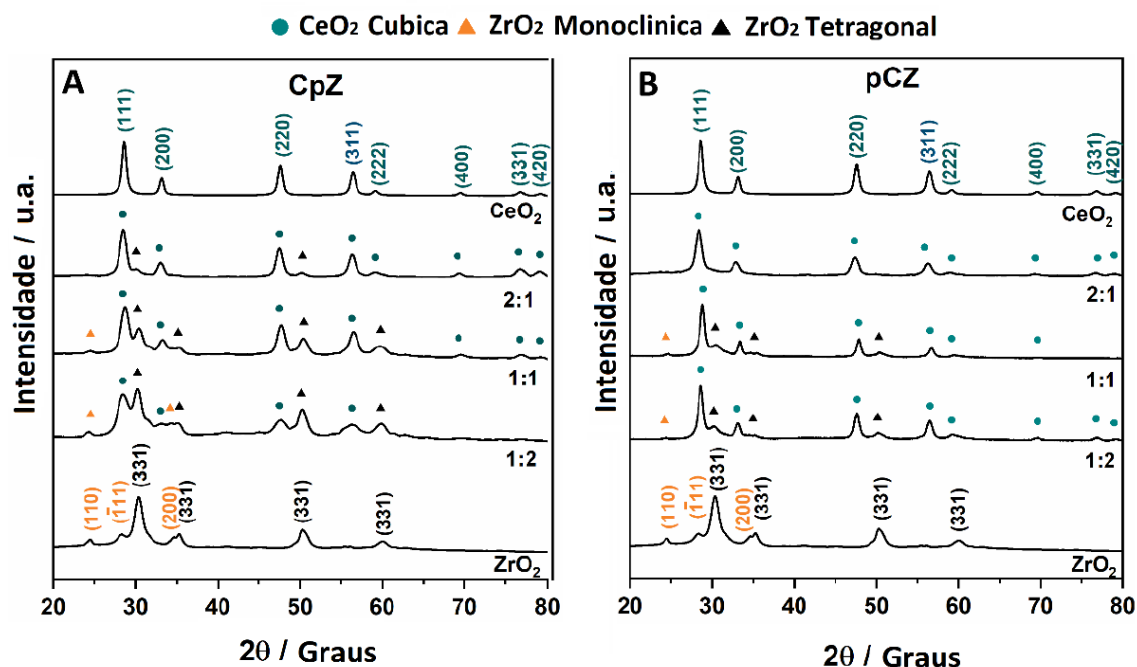
Fonte: autor da tese

APÊNDICE – 15. Ampliação do cromatograma gerado a partir do sinal do detector FID para a análise do efluente por *headspace* (80 °C por 5 min) para o experimento sob 1V, 40 °C, 1 mg cm⁻² para no ânodo, 100% de RH, 50 mL min⁻¹ de metano e 100 ml min⁻¹ de O₂+CO₂ a 30%. Tempo de retenção: metanol (7,432 min), etanol (7,678 min), acetaldeído (9,330 min), acetona (11,339 min), isopropanol (12,400 min).



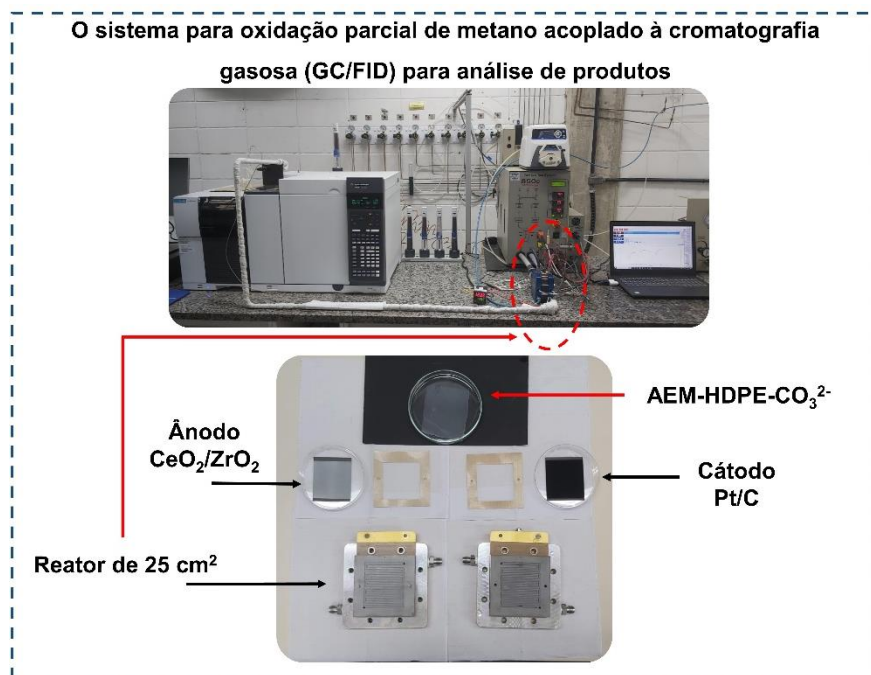
Fonte: autor da tese

APÊNDICE – 16. Difratomogramas de raios-X do catalisador CeO₂/ZrO₂ usado no ânodo para oxidação do metano. (A) representa o catalisador de céria crescida sobre pó de zircônia que foi descrito como CpZ.



Fonte: extraído de Patrício, 2022.

APÊNDICE – 17. Sistema utilizado para as reações de oxidação direta do metano.



Fonte: autor da tese

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Diretoria de Pesquisa, Desenvolvimento e Ensino
Av. Prof. Lineu Prestes 2242 – Cidade Universitária CEP: 05508-000
Fone/FAX(0XX11) 3133-8908
SÃO PAULO – São Paulo – Brasil
<http://www.ipen.br>

O IPEN é uma Autarquia vinculada à Secretaria de Desenvolvimento, associada à Universidade de São Paulo e gerida técnica e administrativamente pela Comissão Nacional de Energia Nuclear, órgão do Ministério de Ciência, Tecnologia, Inovações e Comunicações.