



**Ana Patrícia  
Carvalho Martins**

**Desenvolvimento de membranas compósitas à base  
de nanocelulose para pilhas de combustível**





**Ana Patrícia  
Carvalho Martins**

**Desenvolvimento de membranas compósitas à base  
de nanocelulose para pilhas de combustível**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química, realizada sob a orientação científica da Doutora Carmen Sofia da Rocha Freire Barros, Investigadora Principal do CICECO – Instituto de Materiais de Aveiro e do Departamento de Química da Universidade de Aveiro e da Doutora Carla Andreia Cunha Vilela, Investigadora de Pós-Doutoramento do CICECO – Instituto de Materiais de Aveiro e do Departamento de Química da Universidade de Aveiro.



**o júri**  
Presidente

**Doutor Carlos Manuel Santos da Silva**  
Professor Auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

**Doutora Carmen Sofia da Rocha Freire Barros (orientadora)**  
Investigadora Principal do Centro de Investigação em Materiais Cerâmicos e Compósitos da Universidade de Aveiro

**Doutor Filipe Miguel Henrique Lebre Ramos Figueiredo**  
Investigador Principal do Centro de Investigação em Materiais Cerâmicos e Compósitos da Universidade de Aveiro



## **agradecimentos**

Desejo agradecer à Doutora Carmen Freire e à Doutora Carla Vilela a oportunidade que me deram em realizar esta dissertação, todo o apoio e orientação.

Ao Mestre Nuno Sousa pela disponibilidade em realizar as medições da condutividade protónica.

Aos meus colegas de laboratório Marina, Nuno e Bruno por toda a ajuda prestada, pelo bom ambiente de trabalho e boa disposição.

À Raquel e Maria João por toda a amizade, por todos os desabafos e por todos os nossos momentos de risadas no laboratório que nunca vou esquecer.

A todos os meus colegas e amigos de curso, à Joana Cordeiro e Emanuel Crespo pela ajuda e apoio demonstrado ao longo da realização da presente tese, à Ana Arêde, Cristofe, Frederico e Ana Filipa pela amizade e companheirismo demonstrados ao longo destes anos e às minhas colegas de casa Joana Pinto e Joana Pacheco gostaria de agradecer a boa disposição e apoio nestes últimos meses.

Agradeço ao meu namorado Guilherme por toda a paciência, pelo apoio que foi fundamental e por todos os momentos de felicidade, mesmo nos mais difíceis.

Por último, agradeço aos meus pais pela oportunidade que me proporcionaram de frequentar um curso superior, por me terem ensinado a lutar pelos meus objetivos e fazerem de mim a pessoa que sou hoje.

Muito obrigada!





## palavras-chave

Celulose bacteriana, poli(fosfato de bis(2-metacrilóiloxietilo)), nanocompósitos, membranas de permuta protônica, condutividade protônica, pilhas de combustível

## resumo

A presente dissertação tem como objetivo o desenvolvimento de membranas polieletrólitas baseadas em celulose bacteriana (CB) para aplicação em pilhas de combustível de condução protônica, que se espera ser uma solução ambientalmente sustentável. A CB é um material celulósico, com uma estrutura nanofibrilar tridimensional, biossintetizada por algumas estirpes de bactérias não patogênicas como é o caso da *Gluconacetobacter sacchari*. Devido a algumas das suas propriedades, nomeadamente a sua elevada capacidade de retenção de água e resistência mecânica, a CB pode ser explorada no contexto das tecnologias sustentáveis de conversão de energia baseadas no hidrogénio enquanto vetor energético.

Uma série de membranas nanocompósitas foram preparadas através da polimerização radicalar in situ do monómero fosfato de bis(2-metacrilóiloxietilo) (FMOE) dentro da estrutura tridimensional da CB, com o intuito de otimizar os parâmetros reacionais, nomeadamente a proporção mássica do fosfato de bis(2-metacrilóiloxietilo) (FMOE), a temperatura e tempo de reação, e a quantidade de iniciador radicalar (2,2-azobis(2-metilpropionamida) (AAPH) utilizada. Uma vez preparadas, as suas propriedades físico-químicas foram analisadas por diversas técnicas de caracterização, nomeadamente espectrofotometria de ultravioleta-visível, espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier, ressonância magnética nuclear e difração de raios-X. A morfologia das membranas foi estudada por microscopia eletrónica de varrimento. Foram também medidas as capacidades de absorção de água e de troca iónica, e a estabilidade térmica por análise termogravimétrica. As propriedades mecânicas, como o módulo de Young, alongação à rutura e força de tensão foram também determinadas. Por último, a condutividade protônica das membranas foi determinada pelo método de espectroscopia de impedância eletroquímica. Os resultados da estabilidade térmica mostram que estas membranas são estáveis até 180 °C. Em termos mecânicos, por exemplo, a membrana PFMOE/CB\_2 (com uma quantidade de CB de 50,0%) apresenta valores de módulo de Young de 2,6 GPa, força de tensão de 23,5 MPa e alongação à rutura de 1,1%. A capacidade de troca iónica obtida para o compósito com 50% de PFMOE foi de 3,03 mmol g<sup>-1</sup>. A condutividade protônica mostra valores de 2,42×10<sup>-2</sup> para o compósito PFMOE/CB\_6 e 2,72×10<sup>-2</sup> S cm<sup>-1</sup> para o compósito PFMOE/CB\_2 (80 °C, 98% HR) podendo ser comparados a outros materiais como as membranas polieletrólitas de poli(fosfato de metacrilóiloxietilo) (0,1 S cm<sup>-1</sup> a 98% HR), de ácido poli(4-estireno sulfónico) (0,1 S cm<sup>-1</sup> a 94 °C e 98% HR) e de Nafion® (0,14 S cm<sup>-1</sup> a 94 °C e 98% HR).



**keywords**

Bacterial cellulose, poly(bis(2-methacryloyloxyethyl)phosphate), nanocomposites, proton exchange membranes, proton conductivity, fuel cells.

**abstract**

This work aims at developing polyelectrolyte membranes based on bacterial cellulose (BC) for application in proton exchange fuel cells, which is expected to be an environmentally sustainable alternative to the existing membranes. BC is a cellulosic material with a three dimensional nanofibrillar structure that is biosynthesized by some strains of non-pathogenic bacteria, such as the *Gluconacetobacter sacchari*. Due to its unique properties, such as high mechanical strength and water retention capacity, BC can be exploited for application in more sustainable energy conversion technologies based on hydrogen as an energy vector.

A series of nanocomposite membranes was prepared by the in situ free radical polymerization of bis(2-methacryloyloxyethyl) phosphate (MOEF) monomer within the tridimensional structure of the BC, in order to optimize the reaction parameters, specifically the weight ratio of the bis(2-methacryloyloxyethyl) phosphate (MOEF), temperature and the optimal reaction time as well as the amount of radical initiator 2,2-azobis(2-methylpropionamide) (AAPH) to be used.

The physicochemical properties of the prepared membranes were then assessed by different characterization techniques, such as ultraviolet visible spectrophotometry, Fourier transform infrared spectroscopy, nuclear magnetic resonance and X-Ray diffraction, while their morphology was studied using scanning electron microscopy. Moreover, their water retention and ion exchange capacities were measured, as well as their thermal stability by thermogravimetric analysis and their proton conductivity by electrochemical impedance spectroscopy. Additionally, the mechanical properties of the different membranes, namely Young's modulus, elongation at break and tensile strength were also evaluated. The results obtained in the thermogravimetric analysis indicate that these membranes are thermally stable up to 180 °C. Concerning their mechanical properties, for example, the PFMOE/CB\_2 membrane (with a BC amount of 50.0%) presents a Young's modulus around 2.6 GPa, a tensile stress of 23.5 MPa and an elongation at break of 1.1%. The ion exchange capacity obtained for the composite with 50% content of PMOEF was 3.03 mmol g<sup>-1</sup>. The proton conductivity show values of 2.42×10<sup>-2</sup> for the PFMOE/CB\_6 composite and 2.72×10<sup>-2</sup> S cm<sup>-1</sup>, for the PFMOE/CB\_2 which can be compared to other materials such as polyelectrolyte membranes of poly(methacryloyloxyethyl phosphate) (0.1 S cm<sup>-1</sup> a 98% HR), poly(4-styrene sulfonic acid) (0.1 S cm<sup>-1</sup> a 94 °C e 98% HR) and Nafion® (0.14 S cm<sup>-1</sup> a 94 °C e 98% HR).



# Índice

Lista de Figuras .....	x
Lista de Tabelas .....	xii
Lista de Abreviaturas .....	xiii
Lista de Símbolos .....	xiv
Capítulo 1 – Contextualização .....	1
Capítulo 2 – Introdução .....	3
2.1. Pilhas de combustível .....	3
2.1.1. Generalidades, funcionamento e tipologias .....	3
2.1.2. Pilhas de combustível de eletrólito polimérico (PCEP) .....	5
2.2. Membranas poliméricas de permuta protônica .....	8
2.2.1. Membranas comerciais .....	8
2.2.2. Membranas baseadas noutros polímeros sintéticos .....	10
2.2.3. Membranas baseadas em biopolímeros .....	12
Capítulo 3 – Materiais e Métodos .....	17
3.1. Reagentes .....	17
3.2. Biossíntese da celulose bacteriana .....	17
3.3. Síntese do homopolímero PFMOE .....	18
3.4. Preparação das membranas compósitas PFMOE/CB .....	18
3.5. Técnicas de caracterização .....	19
3.5.1. Espectrofotometria de Ultravioleta-visível (UV-vis) .....	19
3.5.2. Espectroscopia de Infravermelho por transformada de Fourier .....	19
3.5.3. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) .....	19
3.5.4. Difração de raios-X .....	20
3.5.5. Microscopia eletrônica de varrimento .....	20
3.5.6. Capacidade de absorção de água .....	20
3.5.7. Capacidade de troca iônica .....	20
3.5.8. Análise termogravimétrica .....	21
3.5.9. Ensaio mecânicos .....	21
3.5.10. Condutividade protônica .....	21
Capítulo 4 – Resultados e Discussão .....	23
4.1. Preparação das membranas compósitas de PFMOE/CB .....	23
4.2. Caracterização das membranas compósitas de PFMOE/CB .....	25
4.2.1. Espectrofotometria de UV-vis .....	25
4.2.2. Espectroscopia de FTIR-ATR .....	26
4.2.3. RMN de <sup>13</sup> C de estado sólido .....	27
4.2.4. Difração de raios-X .....	28
4.2.5. Microscopia eletrônica de varrimento .....	29
4.3. Capacidade de absorção de água .....	32
4.4. Capacidade de troca iônica .....	33
4.5. Estabilidade térmica .....	34
4.6. Propriedades mecânicas .....	36
4.7. Condutividade protônica .....	38
Capítulo 5 – Conclusões e Trabalho Futuro .....	43
Referências bibliográficas .....	45

## Lista de Figuras

Figura 1- Composição de uma PCEP[21].	6
Figura 2 - Imagem representativa do transporte de iões através do mecanismo de <i>Grotthus</i> [24].	8
Figura 3 - Esquema do mecanismo veicular em membranas de condução protónica[24].	8
Figura 4 - Estrutura do Nafion <sup>®</sup> [27].	9
Figura 5 - Estruturas químicas dos polímeros solúveis em água.	11
Figura 6 - Estrutura da celulose.	13
Figura 7 - Membrana de CB produzida em laboratório.	17
Figura 8 – Configuração utilizada para medir a condutividade ao longo do plano da membrana e respectivas dimensões.	22
Figura 9 - Reação de polimerização radicalar do monómero FMOE.	23
Figura 10 - Membranas compósitas para comparação da opacidade.	24
Figura 11 - Espectro de UV-vis da <i>a</i> CB pura e das várias membranas compósitas <i>b</i> PFMOE/CB_4, <i>c</i> PFMOE/CB_5, <i>d</i> PFMOE/CB_1, <i>e</i> PFMOE/CB_3, <i>f</i> PFOE/CB_7 e <i>g</i> PFMOE/CB_2 (ver Tabela 2 para a identificação das membranas compósitas).	26
Figura 12 – Espectros de FTIR-ATR de todas as membranas compósitas preparadas.	27
Figura 13 – Espectros de <sup>13</sup> C CP/MAS RMN da CB e das membranas compósitas PFMOE/CB_1, PFMOE/CB_2, PFMOE/CB_3 e PFMOE/CB_6.	28
Figura 14 - Difractogramas de raios-X das membranas compósitas PFMOE/CB_1, PFMOE/CB_2, PFMOE/CB_3, do homopolímero PFMOE e da CB.	29
Figura 15 - Micrografias de SEM da CB e dos compósitos PFMOE/CB_1, PFMOE/CB_2, PFMOE/CB_3, PFMOE/CB_4, PFMOE/CB_5, PFMOE/CB_6 e PFMOE/CB_7.	30
Figura 16 – Espectros de EDS com as diferentes quantidades dos elementos C, O e P presentes nos compósitos PFMOE/CB_2 e PFMOE/CB_4.	31
Figura 17 - Micrografias de EDS de mapeamento do elemento químico P nas membranas compósitas PFMOE/CB_2 e PFMOE/CB_4.	32
Figura 18 - Gráficos de barras da capacidade de absorção de água para as membranas compósitas imersas em água ao fim de 48 h (ver Tabela 2 para identificação das membranas compósitas).	33
Figura 19 – Curvas de titulação para o polímero puro (à esquerda) e para a membrana compósita PFMOE/CB_2 (à direita).	33
Figura 20 - Termogramas das várias membranas compósitas preparadas.	36
Figura 21 - Módulo de Young, tensão e alongação da CB e das membranas compósitas preparadas. Os valores são uma média de réplicas obtidas de três ensaios.	38
Figura 22 - Espectros de impedância das membranas PFMOE/CB_2 (esquerda) e PFMOE/CB_6 (direita) obtidos a várias temperaturas com HR de 80% na configuração <i>in-plane</i> .	39

Figura 23 - Condutividade protónica em função da temperatura para as das membranas PFMOE/CB\_2 (em cima) e PFMOE/CB\_6 (em baixo) medidas com diferentes níveis de HR (20–98%). .....41

## Lista de Tabelas

Tabela 1 - Tipos de pilhas de combustíveis[1], [16], [17]. .....	5
Tabela 2 - Membranas compósitas que foram preparadas. ....	19
Tabela 3 - Percentagens dos elementos químicos presentes nas membranas compósitas PFMOE/CB_2 e PFMOE/CB_4. ....	31
Tabela 4 – Capacidade de absorção de água (CAA) e capacidade de troca iônica (CTI). ....	34



## Lista de Abreviaturas

<b>Abreviatura</b>	<b>Designação</b>
AAPH	2,2-Azobis(2-metilpropionamida)
AF	Ácido fítico
APSM	Ácido propanossulfónico-2-metil-2-acrilamido
AS	Ácido sulfosuccínico
CA	Corrente alternada
CAA	Capacidade de absorção de água
CB	Celulose bacteriana
CC	Camada catalítica
CGD	Camada de difusão gasosa
CTI	Capacidade de troca iónica
DMA	Análise mecânica- dinâmica
DMC	1,4-Bis(hidroximetil)ciclohexano
DR-X	Difração de raios X
EDS	Espetroscopia de raios X por dispersão de energia
FTIR-ATR	Espetroscopia de infravermelho com transformada de Fourier em modo de reflectância total atenuada
FMOE	Fosfato de bis(2-metacrilóiloxietilo)
MEA	Conjunto da membrana entre os dois eléctrodos e as duas camadas de difusão de gás
PB	Placas bipolares
PBI	Polibenzimidazole
PC	Pilha de combustível
PCA	Pilha de combustível alcalina
PCAF	Pilha de combustível de ácido fosfórico
PCCF	Pilha de combustível de carbonatos fundidos
PCEP	Pilha de combustível de eletrólito polimérico
PCOS	Pilha de combustível de óxidos sólidos
PEG	Poli(etileno glicol)
PEGDA	Poli(diacrilato de etileno glicol)
PMA	Ácido fosfomolibdico
PFMOE	Poli(fosfato de metacrilóiloxietilo)
PSSA	Poli(ácido estireno sulfónico)

PTFE	Politetrafluoroetileno
PVA	Poli(álcool vinílico)
PWA	Ácido fosfotungstíco
RMN	Ressonância magnética nuclear
SEM	Microscopia eletrónica de varrimento
SiWA	Ácido silicotungsténico
SPAEEK	Poli(éter cetona arileno) sulfonado
SPEEK	Poli(cetona diéter) sulfonado
$T_{dc1}, T_{dc2}, T_{dc3}$	Temperaturas máximas de decomposição 1,2,3
TGA	Análise termogravimétrica

## Lista de Símbolos

Símbolos	Designação	Unidades
E	Potencial elétrico	V
F	Constante de Faraday	C mol <sup>-1</sup>
i	Número imaginário	--
n	Número de eletrões	--
Q	Calor	J
t	Tempo	s
T	Temperatura	K ou °C
W	Trabalho elétrico	J
Z'	Componente real da impedância elétrica	$\Omega$
Z''	Componente imaginária da impedância elétrica	$\Omega$
$\Delta H$	Varição de entalpia	J mol <sup>-1</sup>

## **Capítulo 1 – Contextualização**

Os sistemas de geração de energia são uma das principais fontes de poluição do nosso planeta. Nos países industrializados, as centrais elétricas e os carros são os maiores emissores de gases de efeito de estufa e os maiores consumidores de combustíveis fósseis[1], [2]. Sendo a poluição e a escassez de combustíveis fósseis um problema atual e global, têm vindo a ser estudadas tecnologias alternativas de conversão de energia, sendo as pilhas de combustível (PC) uma tecnologia atrativa. As PCs apresentam alta eficiência de conversão energética, baixo nível de poluição, pouco ruído e baixos custos de manutenção[3].

As PCs convertem energia química diretamente em energia elétrica com elevada eficiência e baixa emissão de gases poluentes. No entanto, antes que as PCs representem uma parte significativa do mercado da energia elétrica, há alguns aspetos que devem ser abordados como a escolha do combustível e o desenvolvimento de materiais alternativos[4], [5].

O desenvolvimento de membranas polimérica com propriedades de condução protónica, para aplicação em PC como eletrólito sólidos, veio revolucionar e abrir novos setores com grande potencial de mercado. A disponibilidade das pilhas de combustível de eletrólito polimérico (PCEP) que operam a condições moderadas sem perdas de carga e a alta densidade de energia, tem sido identificadas como alternativas para o motor de combustão interna para a propulsão de veículos[6].

A membrana de Nafion<sup>®</sup> que é a membrana de troca protónica mais utilizada tem, contudo, uma descida drástica na condutividade protónica a HR baixas, o limite da temperatura de operação é 80 °C, apresenta também efeitos negativos no ambiente, como a formação de produtos intermediários tóxicos e a emissão de gases corrosivos que se formam acima de 150 °C e os produtos da decomposição podem também ser uma preocupação durante o processo de fabrico podendo limitar as opções de reciclagem das PCs. Devido a estes fatores é necessário o desenvolvimento de novos tipos de membranas condutoras mais sustentáveis e em que a gama de temperaturas de operação varie entre 90 a 160 °C[3], [5].

Atualmente, devido a aspetos ambientais, o interesse pelo desenvolvimento de materiais compósitos, com base em recursos renováveis, tem vindo a crescer. As aplicações destes materiais têm vindo a ser estudadas em diversas indústrias, nomeadamente, na automóvel, construção civil e de embalagens[7], [8]. Entende-se por materiais compósitos, materiais constituídos por dois ou mais componentes, sendo um dos componentes a matriz e o(s) outro(s) o reforço. A matriz serve de suporte ao reforço, ou seja, é a fase contínua do compósito, enquanto o reforço concede à matriz propriedades mecânicas e físico-químicas melhoradas. A sinergia existente entre a matriz e o reforço confere ao material propriedades que não se encontram nos materiais individuais.

Devido à grande variedade de matrizes e reforços disponíveis, existe uma enorme diversidade de formulações possíveis de compósitos[7].

A celulose bacteriana (CB) apresenta características químicas semelhantes às da celulose vegetal, contudo apresenta propriedades físicas e mecânicas superiores. Como tal, é bastante utilizada na síntese de materiais nanocompósitos. Apesar de ser utilizada essencialmente como reforço em materiais poliméricos, devido à sua rede nanofibrilar bem organizada pode ser utilizada também como matriz. Assim sendo, a CB tem vindo a ser utilizada no desenvolvimento de novos materiais compósitos para uma vasta gama de aplicações[9], entre as quais em PCs[10], [11].

Neste sentido, o principal objetivo desta dissertação é o desenvolvimento de membranas compósitas à base de nanocelulose, para aplicação em PCs, onde se vai otimizar diversos parâmetros de síntese com a finalidade de se demonstrar quais as condições em que se consegue melhores resultados em termos de condutividade protónica. Este trabalho vem no seguimento de três estudos[12]–[14] já realizados no grupo de investigação do CICECO da Universidade Aveiro com a particularidade de se usar um novo polímero como matriz e a CB como reforço.

A dissertação encontra-se dividida em quatro capítulos: introdução, materiais e métodos, resultados e discussão e conclusões. Na introdução (Capítulo 2) faz-se uma revisão das pilhas de combustível, apresentam-se as membranas eletrolíticas de condução protónica (como o Nafion® e os desenvolvimentos que têm sido feitos nos últimos anos com biopolímeros). No capítulo 3, descreve-se a metodologia do trabalho, nomeadamente a biossíntese da celulose bacteriana, a síntese do homopolímero, a preparação das membranas compósitas e as técnicas utilizadas para a sua caracterização como UV-vis, FTIR-ATR, CP/MAS <sup>13</sup>C RMN, DR-X, SEM, capacidades de absorção de água e troca iónica, TGA, ensaios mecânicos e condutividade protónica. No capítulo 4 são apresentados e discutidos os resultados obtidos para as diferentes membranas compósitas. No último capítulo, faz-se um balanço de todo o trabalho efetuado, realçando as principais conclusões.

## **Capítulo 2 – Introdução**

No presente capítulo é descrita a história das PCs, o seu funcionamento e os diferentes tipos de PC, dando mais destaque às pilhas de eletrólito polimérico. São ainda apresentadas as membranas eletrolíticas mais comuns (ex. Nafion<sup>®</sup>), e os principais desenvolvimentos reportados nos últimos anos, nomeadamente com biopolímeros.

### **2.1. Pilhas de combustível**

#### **2.1.1. Generalidades, funcionamento e tipologias**

Em 1839, William Groove desenvolveu a primeira pilha de combustível. Durante uma reação de eletrólise cortou, por acidente, a ligação da bateria ao eletrolisador e ligou os dois elétrodos criando uma corrente no sentido oposto ao consumo de hidrogénio e oxigénio. Baseado nesta descoberta construiu um dispositivo que combinava hidrogénio e oxigénio para gerar eletricidade. Inicialmente, este sistema foi designado de bateria a gás, e só depois tomou o nome de pilha de combustível[15], [16].

Uma pilha de combustível é então um dispositivo eletroquímico que converte energia química em energia elétrica através da combustão eletroquímica de um combustível, o hidrogénio. Contudo, apenas em 1959 Francis Thomas Bacon tirou total proveito da pilha de combustível suscitando o interesse da NASA e, em 1960, as pilhas de combustíveis de eletrólito polimérico (PCEP) e as pilhas alcalinas (PCA) fizeram parte de duas missões da NASA, especificamente das missões *Gemini* e *Apollo*[15], [16].

As pilhas de combustíveis possuem diversas aplicações e são utilizadas em transportes rodoviários como o automóvel Honda FCX-V3 da General Motors, equipamentos estacionários em sistemas de co-geração de energia para habitações ou em aparelhos portáteis, como por exemplo telemóveis, computadores, luzes de emergência, etc[2], [16].

Nas PCs a produção de energia elétrica é um processo contínuo, desde que seja fornecido combustível. O combustível (hidrogénio) é alimentado ao ânodo (elétrodo negativo) e o oxigénio, proveniente do ar, é alimentado ao cátodo (elétrodo positivo). Os protões do hidrogénio e respetivos eletrões, quando combinados com o oxigénio no cátodo, produzem água pura e pequenas quantidades de calor[17], [18]. As semirreações eletroquímicas que ocorrem nos elétrodos produzem uma corrente contínua; no ânodo há oxidação do combustível (reação A) e no cátodo a redução do oxidante (reação B)[15], [16].





A reação global na pilha é expressa pela soma das duas semirreações anteriores, resultando na reação C tendo como produtos água, calor (Q) e trabalho elétrico (W)[15]–[19]:



O calor e a água devem ser removidos de uma forma contínua para manter a operação isotérmica ideal no processo de geração de energia elétrica, tornando a gestão de água e calor aspectos fundamentais na concepção e eficiência das PCs[16]. A energia libertada na reação (reação exotérmica) corresponde à diferença de entalpia ( $\Delta H$ ) entre os produtos e os reagentes que é, aproximadamente, 286 kJ mol<sup>-1</sup> a 25 °C e 1 atm. O trabalho (W) realizado em termos elétricos é o produto da carga total,  $n_e F$ , e do potencial elétrico (E) que é igual à variação da energia de Gibbs dos produtos com os reagentes:

$$W = n_e F E = -\Delta G \quad (1)$$

em que  $n$  é número de elétrons por molécula de hidrogénio e  $F$  é a constante de Faraday (96,485 C mol<sup>-1</sup>)[16], [18]. Partindo da Equação 1, sabe-se que a energia de Gibbs depende da constante de equilíbrio da reação C que, por sua vez é função da temperatura. Assim, o potencial elétrico da reação pode ser expresso através da equação de Nernst:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{H_2O}}{a_{H_2} a_{O_2}^{0.5}} \quad (2)$$

onde  $E^0$  é o potencial nas condições padrão,  $R$  é a constante dos gases ideais (8,314 J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>),  $T$  é a temperatura (K) e  $a$  a atividade correspondente aos reagentes e produtos da reação C.

As pilhas de combustível funcionam geralmente a pressões suficientemente baixas para que a atividade possa ser aproximada às pressões parciais dos compostos[17], [19]. Nas condições padrão, o valor de  $E$  é 1,23 V, mas na prática é ligeiramente mais baixo devido à polarização dos elétrodos e às perdas óhmicas que ocorrem devido à resistência do fluxo de iões no eletrólito. Se a tensão produzida a partir de uma célula for superior a 1,23 V, é então necessário associar as células em série para aumentar a diferença de potencial[15], [20].

As pilhas de combustível podem apresentar um valor de eficiência elevado, sendo a eficiência a razão entre a energia útil de saída e a energia de entrada. A energia útil de saída é a energia elétrica produzida pelo sistema ( $\Delta G$ ), que a 25 °C e 1 atm apresenta o valor de 237,1 kJ

mol<sup>-1</sup>, enquanto a energia de entrada é a entalpia ( $\Delta H$ ) da combustão do hidrogénio da reação C que nas mesmas condições apresenta o valor de 285,8 kJ mol<sup>-1</sup>. Assim, a eficiência teórica é dada por  $\Delta G/\Delta H = 0,83$ , ou seja 83%. Com o aumento da temperatura a eficiência tem tendência a diminuir[16]–[18].

Existem vários tipos de pilhas de combustível que se diferenciam em aspetos como a temperatura de operação, o tipo de eletrólito e ião que é transportado. Uma possível classificação das pilhas de combustível é apresentada na Tabela 1.

**Tabela 1 - Tipos de pilhas de combustíveis[1], [16], [17].**

Características	PCA	PCEP	PCAF	PCCF	PCOS
<b>Eletrólito</b>	KOH numa matriz porosa	Eletrólito polimérico	Ácido fosfórico numa matriz porosa	Carbonatos alcalinos líquidos (Li, Na e/ou K)	Óxidos de metais não porosos Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – ZrO <sub>3</sub>
<b>Temperatura de operação</b>	230 °C	40-80 °C	160-220 °C	600-700 °C	800-1000 °C
<b>Combustível</b>	Hidrogénio puro	Hidrogénio puro	Hidrogénio puro	Gás natural, biogás	Gás natural, biogás
<b>Oxidante</b>	Oxigénio puro	Oxigénio puro ou ar	Ar	Ar	Ar
<b>Aplicações</b>	Veículos e unidades estacionárias	Veículos e aplicações portáteis de baixa potência	Equipamentos estacionários e plantas de co-geração de energia	Plantas de co-geração de energia	Plantas de co-geração de energia e unidades estacionárias
<b>Eficiência</b>	69-70%	40-60%	55%	65%	60-65%

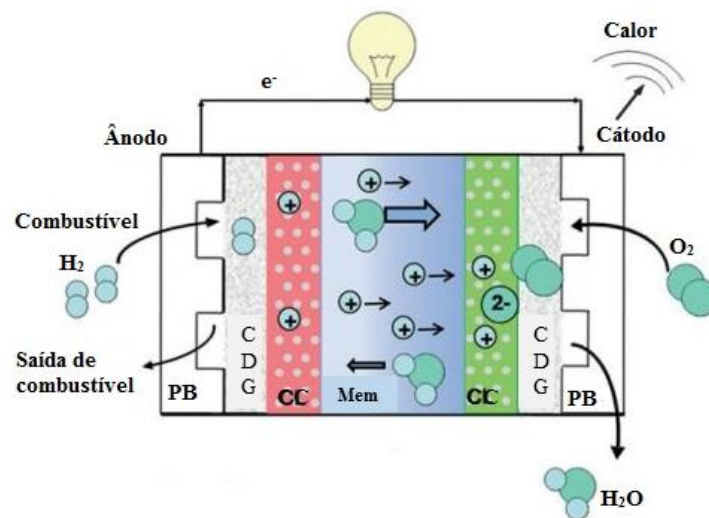
No âmbito desta dissertação de mestrado importa evidenciar as pilhas de combustível com membranas eletrolíticas transportadoras de prótons como as PCEP que vão ser descritas mais detalhadamente na próxima secção.

### 2.1.2. Pilhas de combustível de eletrólito polimérico (PCEP)

As PCEP são as pilhas de combustível mais promissoras do ponto de vista da comercialização. Contudo, desenvolvimentos no sentido de uma diminuição de custos, aumento da durabilidade e desempenho continuam a ser necessários. A principal aplicação deste tipo de pilha é nos veículos motorizados onde podem representar uma redução significativa da emissão

de gases poluentes. Além disso, podem ser utilizadas em equipamentos estacionários/residenciais em sistemas de co-geração de energia e calor, como fonte de alimentação ininterrupta ou em dispositivos portáteis[2], [16].

Uma PCEP é constituída por quatro elementos principais: a membrana, os eléctodos, a camada de difusão do gás e as placas bipolares. A membrana, ou eletrólito, é o componente principal de uma PC e deve apresentar boas propriedades de transporte (elevada condutividade de protões) e resistência mecânica[19]. A composição de uma pilha de combustível de eletrólito polimérico é representada na Figura 1[21].



**Figura 1- Composição de uma PCEP[21].**

A membrana como é o componente principal de todas as pilhas combustíveis, para alcançar uma maior eficiência deve respeitar algumas propriedades. A membrana de condução protónica deve apresentar uma espessura no intervalo 10–100  $\mu\text{m}$  para conduzir os protões do ânodo para o cátodo, elevada condutividade protónica para evitar o transporte de electrões e impedir a ligação de hidrogénio do ânodo com o oxigénio proveniente do cátodo. Além disso, a membrana deve ser estável termo, química e mecanicamente nas condições de operação, possuir controlo de humidade e apresentar custos de produção compatíveis com a aplicação pretendida[2], [3], [19].

Os eléctodos (cátodo e ânodo) devem ser porosos e cobertos com uma fina camada de catalisador. É na interface eléctrodo-membrana que ocorrem as reacções eletroquímicas, mais concretamente à superfície do catalisador[18], [20]. Os protões, electrões e os gases constituem três fases de transporte na camada catalítica (CC) sendo aqui que ocorrem os processos de transporte. Os protões, a partir da membrana para o catalisador; os electrões, desde as placas bipolares (PB) para o catalisador através da camada de difusão de gás (CDG); e, por último, os reagentes e produtos gasosos que são conduzidos para a CC e a partir desta para os canais de gás. As reacções eletroquímicas ocorrem na CC que está em contacto com a membrana e a CDG. O objetivo é que



as partículas de catalisador fiquem o mais próximo possível da membrana. O catalisador mais utilizado neste tipo de pilhas são partículas de platina (Pt) ou ligas de platina, no entanto têm como desvantagem o seu custo elevado. O catalisador é suportado em partículas de carvão para facilitar o seu transporte[2], [22].

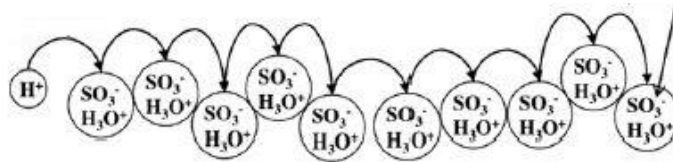
A CDG tem um papel importante no funcionamento da pilha pois distribui de forma homogênea os gases dos reagentes, a partir do campo de fluxo até à camada de catalisador, através da reação eletroquímica. Normalmente, a camada de difusão de gás é produzida a partir de carbono em forma de folha ou fibras com uma espessura de 100-300  $\mu\text{m}$ . A CDG tem outras funções como o impedimento de inundações no catalisador, por remoção do calor em excesso e da água produzida pela reação e proteção da CC de corrosão ou erosão causada pelos fluxos ou outros fatores[2], [20], [22].

De acordo com a Figura 1, que representa o esquema de uma PCEP, a condução protônica é feita através do eletrólito e a condução dos elétrons por circuito externo. Os iões são conduzidos pelo eletrólito e pelos elétrodos, onde ocorrem as semirreações representadas pelas reações A e B. Este processo é menos eficiente pois há perda de resistência o que torna o desempenho da pilha menor. Para contrariar este efeito, os eletrólitos devem ter uma espessura o mais reduzida possível, para assim diminuir a distância da condução iônica[19]. O conjunto da membrana e dos elétrodos é designado por MEA, do inglês *membrane electrode assembly*[19].

A MEA tem uma espessura bastante reduzida e quando associada em série a outras membranas, o potencial da pilha de combustível aumenta[22]. As MEAs são então ligadas por placas bipolares, entre o ânodo de uma célula e o cátodo da seguinte, garantindo assim a ligação elétrica[22].

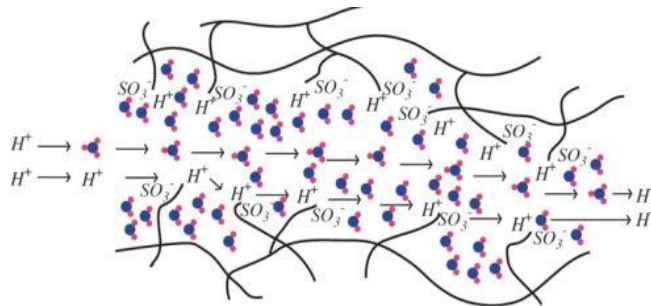
As placas bipolares (PB) têm como funções distribuir o combustível e o oxidante no interior da célula, facilitar a gestão da água e calor e assegurar o transporte da corrente para fora da célula. Normalmente, estas placas são classificadas em três tipos: não metálicas (grafite não porosa e eletrografite); revestidas por metais ou não; e/ou compósitas, polímero-carbono ou polímero-metal[23].

A condução de prótons numa pilha de combustível PCEP é fundamental, sendo uma das primeiras características a ser considerada na avaliação de uma membrana, pois a elevada condutividade é essencial para o desempenho exigido, especialmente com alta densidade de corrente. Essa condução é também dependente da sua nanoestrutura e do seu conteúdo de água[24]. O transporte de iões nesta membrana pode ocorrer por dois mecanismos diferentes, o mecanismo de *Grotthus* e o mecanismo veicular. No primeiro caso os prótons saltam de grupos livres em grupos livres (podem ser, por exemplo, grupos sulfônicos ou fosfóricos) por meio de moléculas de água[24], como exemplificado na Figura 2.



**Figura 2 - Imagem representativa do transporte de íons através do mecanismo de Groththus[24].**

Já no transporte via mecanismo veicular, verifica-se que o protão hidratado é transportado por difusão molecular de íons hidrónio ( $H_3O^+$ ) através da membrana[24], como demonstrado na Figura 3. A principal função deste tipo de mecanismo é criar espaços livres nas cadeias poliméricas para permitir a transferência de protões através da membrana hidratada. A hidratação da membrana é, portanto, um aspeto fundamental para o desempenho da PCEP[24].



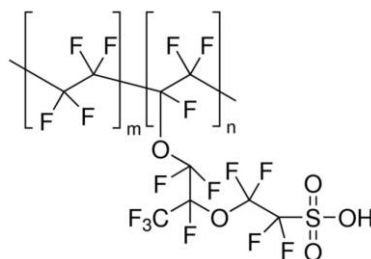
**Figura 3 - Esquema do mecanismo veicular em membranas de condução protónica[24].**

## 2.2. Membranas poliméricas de permuta protónica

As membranas das pilhas de combustível de condução protónica são classificadas consoante o material usado, nomeadamente eletrólitos de polímeros perfluorados, parcialmente fluorados, com estrutura aromática, com hidrocarbonetos não fluorados ou com grupos de ácido fosfórico[3]. No entanto, a membrana mais utilizada em pilhas de eletrólito polimérico é a membrana comercial Nafion<sup>®</sup>[25].

### 2.2.1. Membranas comerciais

Como a membrana de Nafion<sup>®</sup> é a mais utilizada em pilhas de combustível, nesta secção é descrita a sua composição, as suas aplicações e as melhorias que têm sido implementadas. O Nafion<sup>®</sup> é uma estrutura de politetrafluoretileno (PTFE), da qual derivam cadeias laterais com grupos sulfónicos hidrofóbicos e quimicamente heterogéneos ( $-SO_3H$ ), desenvolvido pela DuPont<sup>™</sup> Company por volta de 1960. Inicialmente, o Nafion<sup>®</sup> era utilizado como membrana seletiva permeável para a produção, em grande escala, de NaOH, KOH e  $Cl_2$ [25], [26]. Na Figura 4 encontra-se a representação da estrutura do Nafion<sup>®</sup>.



**Figura 4 - Estrutura do Nafion<sup>®</sup>[27].**

A cadeia principal é estável, tanto a nível químico como térmico e adequada para a obtenção de membranas finas enquanto os grupos ácidos são adaptados para a troca protónica[25], [26]. Numa pilha de combustível o Nafion<sup>®</sup> apresenta uma condutividade elevada (0,13 S cm<sup>-1</sup> a 75 °C e 100% de HR), estabilidade química e um tempo de vida de, aproximadamente 60000 h e regista valores de densidade de corrente de 1 A cm<sup>-2</sup>[3], [21].

Existem vários tipos de membranas de Nafion<sup>®</sup> que se distinguem pela espessura e peso molecular. Por exemplo, o Nafion<sup>®</sup> 115, o número “11” corresponde ao peso molecular equivalente de 1100 g mol<sup>-1</sup> e o “5” é a espessura da membrana em unidades de milésimo de polegada, 0,005 in[21], [25].

Este tipo de membranas tem várias aplicações das quais se pode destacar a área da eletroquímica e mais recentemente na indústria de galvanização, tratamento superficial de metais, baterias, sensores, entre outras. O uso do Nafion<sup>®</sup> é cada vez maior devido às suas notáveis propriedades como a estabilidade térmica, inércia a materiais corrosivos, à sua estrutura que lhe confere força mecânica, apenas é permeável a cations (especialmente a protons) e água. Todavia, apresenta certas limitações relacionadas com a desidratação da membrana, acima de 100 °C, diminuindo, o desempenho da pilha e aumentando o custo da membrana. Inerentes a estas desvantagens estão as preocupações de segurança no que diz respeito à formação de produtos intermediários tóxicos e à emissão de gases corrosivos que se formam acima dos 150 °C[3].

Uma das estratégias para melhorar as membranas de Nafion<sup>®</sup> é diminuir o comprimento das cadeias laterais, conseguindo-se assim uma maior cristalinidade e uma temperatura de transição vítrea (T<sub>g</sub>) superior, melhorando as suas propriedades mecânicas a temperaturas mais elevadas. Adicionalmente, com uma cadeia lateral mais curta a concentração dos grupos ácidos aumenta, com um consequente aumento da condutividade protónica[21]. Exemplos destas membranas com cadeias laterais mais curtas são a Flemion (Asahi Glass Co. Ltd), Aciplex (Asahi Chemical Co. Ltd), 3M membranas (3M Inc.) e Gore Select (Gore e Associados Inc.). Estas membranas têm potencial para operar a temperaturas entre 80–120 °C[21].

Uma das estratégias para melhorar a capacidade de retenção de água e a condutividade protónica acima dos 100 °C, passa pela incorporação de materiais higroscópicos inorgânicos na matriz polimérica[21]. Outros aperfeiçoamentos referem a introdução de nanopartículas de SiO<sub>2</sub>,

TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> ou Zr(HPO<sub>4</sub>) com o objetivo de aumentar a concentração dos grupos hidrofílicos e assim aumentar a capacidade de retenção de água não só devido à natureza higroscópica, mas também à alteração da estrutura polimérica capaz de criar cavidades onde as moléculas de água se podem armazenar[28].

Outra alternativa para melhorar a retenção de água e conseqüentemente a condutividade protônica a altas temperaturas é a inclusão de argilas, por exemplo a laponite. As membranas nanocompósitas são preparadas usando uma solução de Nafion® 115 misturado com partículas de laponite contendo grupos sulfônicos ligados à superfície. Bébin *et al.* concluíram que estas membranas híbridas apresentam uma melhoria de 20% na densidade de corrente, em relação a uma membrana de Nafion® normal para o mesmo valor de voltagem. Os valores de condutividade protônica apresentados estão na ordem dos 10<sup>-2</sup> S.cm<sup>-1</sup> para uma humidade relativa superior a 75% [29].

### **2.2.2. Membranas baseadas noutros polímeros sintéticos**

Nas membranas baseadas em polímeros sintéticos estão também inseridos os complexos ácido-base e os polímeros solúveis em água, sendo estes uma alternativa para pilhas de combustível que operam a temperaturas elevadas.

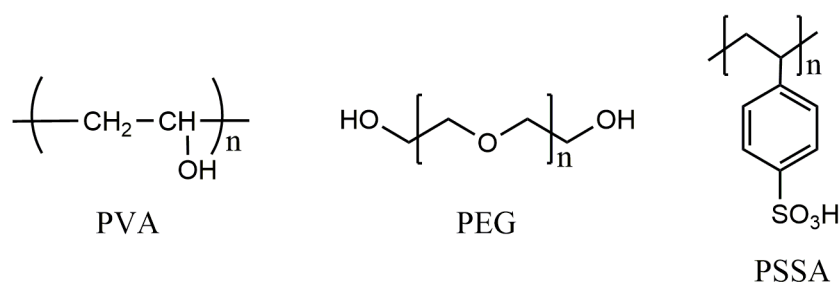
Os complexos ácido-base têm sido considerados como uma alternativa viável para as membranas que podem manter a condutividade elevada mesmo a altas temperaturas (~200 °C e pressão atmosférica) sem sofrerem desidratação. Estes complexos envolvem a incorporação de um componente ácido num polímero alcalino de base para promover a condução protônica. Estas membranas têm elevada condução de protões, boa estabilidade térmica e mecânica, elevada flexibilidade e resistência[24], [30].

A aplicação de complexos ácido-base em membranas de condução utiliza por exemplo materiais à base de ácido fosfórico e de polibenzimidole (PBI). O PBI é um polímero básico amorfo com elevada estabilidade térmica e no seu estado puro apresenta uma condutividade baixa, cerca de 10<sup>-12</sup> S cm<sup>-1</sup>. A condutividade das membranas de PBI modificadas com ácido fosfórico aumenta com o aumento da quantidade H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, da temperatura e da humidade. Todavia, estas membranas ainda têm aspetos que devem ser otimizados como o tempo de arranque da pilha, a sua durabilidade, a cinética da reação de oxigénio no cátodo e o seu desempenho a baixas temperaturas[31], [32].

Outros complexos ácido-base utilizando polímeros sulfônicos ácidos e uma base poli(éter imida) (PEI) demonstraram excelente resistência à absorção de água, estabilidade térmica, resistência à hidrólise e resistência oxidativa com elevada condutividade de protões. De acordo com estes resultados, estes materiais apresentam características promissoras para uma futura aplicação na área das PCEPs[33].

Recentemente, os polímeros solúveis em água tornaram-se cada vez mais interessantes para a indústria e para a investigação a nível académico devido às suas propriedades hidrofílicas que podem ser usadas em membranas, conferindo uma capacidade adicional de retenção de água a temperatura elevadas e HR baixas. A escolha de um polímero solúvel em água é um ponto importante pois tem de ser combinado com um eletrólito polimérico com o objetivo de prevenir morfologias instáveis que poderiam resultar em propriedades mecânicas reduzidas[34].

Os polímeros solúveis em água incluem uma diversidade considerável de estruturas. Alguns dos mais citados na literatura e que estão associados às membranas de permuta protónica para pilhas de combustível são o poli(etileno glicol) (PEG), o poli(álcool vinílico) (PVA) e o poli(ácido 4-estireno sulfónico) (PSSA) (Figura 5). O desempenho e propriedades destes polímeros solúveis em água podem ser otimizados através do uso de agentes de reticulação, porque quando são reticulados deixam de ser solúveis em água o que é fundamental para aplicação nas PC[34].



**Figura 5 - Estruturas químicas dos polímeros solúveis em água.**

Um estudo recente usa membranas de PVA com poli(éter cetona arileno) sulfonado (do inglês *sulfonated poly(arylene ether ketone)* SPAEK) através de uma reação de reticulação. Estas novas membranas reticuladas, para possível aplicação em PCEP, apresentaram melhorias na estabilidade térmica, absorção de água e na condutividade protónica, registando valores que variam entre 0,1-0,13 S cm<sup>-1</sup> a 30 °C e de 0,18-0,22 S cm<sup>-1</sup> a 80 °C sendo superiores aos valores da Nafion® 117. Os resultados deste estudo indicam que estas membranas reticuladas são materiais promissores para aplicação como membranas de condução protónica em PCEP[35].

Gupta *et al.* descreve a preparação de membranas à base de polímeros sulfonados como o poli(cetona diéter) sulfonado (do inglês *sulfonated poly(ether ether ketone)*, SPEEK) na presença de quantidades variáveis de PEG e DMC. A condutividade protónica mais elevada foi obtida, para a membrana de SPEEK/PEG com 67:33 em massa, 5,67×10<sup>-2</sup> S cm<sup>-1</sup> que é comparável com a condutividade do SPEEK puro 5,58×10<sup>-2</sup> S cm<sup>-1</sup>. Este estudo revela que as membranas de SPEEK/PEG podem ser usadas como membranas para aplicação em pilhas de combustível[36].

No caso do PSSA que foi um dos primeiros polímeros a ser utilizado neste tipo de células pela NASA na missão *Gemini*, a sua duração foi limitada a 1000 h, com temperatura de operação

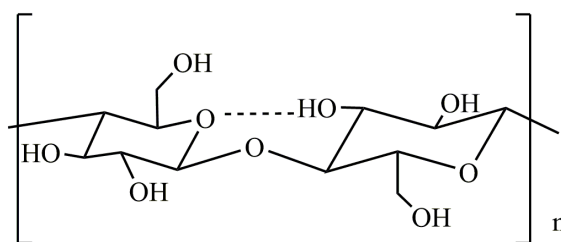
de 60 °C, pois a membrana à base de PSSA era suscetível à degradação por reações iniciadas por radicais (HO• e HOO•) presentes nas pilhas de combustível. Foram então feitas pesquisas no sentido de otimizar a estabilidade química deste material quer através do enxerto, misturas de polímeros ou reticulação. Assim um dos estudos feitos foi a síntese por enxerto do poliestireno com poli(estireno sulfato de sódio) (PSSNa), através de polimerização livre radicalar. Estes copolímeros obtidos por enxerto apresentam excelentes condutividades protônica (acima de 0,24 S cm<sup>-1</sup>)[34], [37], [38].

### **2.2.3. Membranas baseadas em biopolímeros**

Com o intuito de encontrar uma alternativa sustentável as membranas das PCEP têm sido estudados e testados polímeros de origem natural e renovável, nomeadamente os polissacarídeos (quitosano, celulose, etc.), pois estes biopolímeros têm vindo a substituir os polímeros sintéticos em várias aplicações[39].

O quitosano tem um grande potencial para o desenvolvimento de membranas para PCEPs devido à presença de dois grupos amina livres e grupos hidroxilo na sua estrutura. Cada átomo de azoto e oxigénio tem um par de eletrões livres onde pode ocorrer complexação, por exemplo, a reação do quitosano com ácido sulfúrico de onde se obtém uma estrutura reticulada[40]. As membranas à base de quitosano têm um elevado carácter hidrofílico e uma boa resistência química e térmica[34]. A sua versatilidade para a funcionalização, e natureza biológica levaram a que o quitosano fosse uma das bases para o desenvolvimento de eletrólitos para pilhas de combustível. No entanto, há uma desvantagem nas membranas de troca protônica à base de quitosano devido ao carácter ácido do polímero condutor que possa ser introduzido e pode comprometer a estabilidade da membrana a longo prazo mesmo a temperaturas moderadas (~60 °C)[41].

A celulose ( $\beta$ -1,4-glucana) (Figura 6) é o polímero mais abundante na natureza e representa cerca de  $1,5 \times 10^{12}$  toneladas da produção total anual de biomassa, sendo considerada uma fonte de matéria-prima quase inesgotável para a produção de produtos ecológicos e biocompatíveis[42], [43]. A celulose é um homopolímero linear que varia no seu grau de pureza, polimerização e cristalinidade. A maioria da celulose é obtida das plantas, mas também pode ser produzida por uma família de animais marinhos (tunicata) e por algumas bactérias não patogénicas, assim como através de métodos enzimáticos e químicos[42], [44].



**Figura 6 - Estrutura da celulose.**

A celulose vegetal, tal como a CB, tem vindo a ser explorada para a produção de membranas para condução protónica. A seguir apresentam-se dois exemplos de estudos que usam a celulose vegetal como membrana para transporte de protões.

Um estudo realizado por Seo *et al.*, apresenta uma estratégia de reticulação de celulose vegetal com ácido sulfossuccínico (ASS) para membranas de troca protónica[45]. O ASS contém grupos sulfónicos ácidos que faz com que a membrana de celulose reticulada seja um material de troca protónica. Com o aumento da concentração de ácido verificou-se um nível de retenção de água até 25% e uma capacidade de troca iónica elevada. Conclui-se também que a condutividade protónica, à temperatura ambiente, é na ordem dos  $10^{-3}$ – $10^{-2}$  S  $\text{cm}^{-1}$  e que o valor máximo obtido foi de 0,023 S  $\text{cm}^{-1}$  e termicamente são estáveis até 250 °C[45].

Noutro estudo, Schmitt *et al.* sintetizou membranas de troca protónica baseadas em celulose microcristalina por reticulação com 1,4-diiodobutano sob calor moderado. A capacidade de troca iónica das membranas varia de 2,0–3,5 meq  $\text{g}^{-1}$ , que se encontra acima dos valores teóricos das membranas usadas nas PC. A capacidade de absorção de água é elevada refletindo deste modo a grande afinidade da membrana com a água que é devida à presença de grupos catiónicos. Os valores da condutividade obtidos estão entre  $2 \times 10^{-4}$  e  $5 \times 10^{-3}$  S  $\text{cm}^{-1}$ [46].

A celulose bacteriana (CB) foi descoberta por Adrian Brown em 1886, enquanto trabalhava com uma bactéria num estudo de fermentações acéticas e observou a formação de uma película gelatinosa à superfície do meio de fermentação que apresentava elevada resistência mecânica. Mais tarde, vir-se-ia a descobrir que essa membrana era constituída por celulose e que a bactéria responsável pela sua síntese era a *Gluconacetobacter xylinus*[42], [47]. A CB pode ser produzida por bactérias de outros géneros como *Sarcina*, *Agrobacterium*, *Rhizobium* ou *Rhodobacter*[47]. Dentro do género *Gluconacetobacter* encontram-se várias espécies de bactérias, *Gluconacetobacter xylinus*, *Gluconacetobacter hanseni*, *Gluconacetobacter nataicola*, e *Gluconacetobacter sacchari* capazes de produzir CB. A *G. sacchari* pode ser isolada do chá de Kombucha e a partir desta é possível obter-se uma elevada produção de CB, aumentando a sua disponibilidade e abrindo, assim, novas perspetivas para o desenvolvimento de novas aplicações para este polissacarídeo[48].

Nas últimas décadas, o interesse pela CB tem sido cada vez maior devido às suas propriedades únicas. A CB é caracterizada por uma rede ultrafina de fibrilas com um diâmetro

médio 100 vezes menor que o das fibras de celulose das plantas. Como resultado as membranas de CB são um material bastante poroso, com permeabilidade substancial para líquidos e gases e com elevada capacidade de absorção de água (~90%). As nanofibras da CB apresentam baixa densidade e um grau de polimerização elevado (cerca 2000–6000). A CB é também caracterizada por um elevado índice de cristalinidade (60–80%), elevada força mecânica (com valores de tensão de rutura na ordem dos 200–300 MPa e módulo de Young até 15 GPa), elevada estabilidade térmica (com uma temperatura máxima de decomposição compreendida entre 340–370 °C) e elevado grau de pureza[42].

Tendo em conta todas as propriedades referidas anteriormente, a CB apresenta aplicações em diversas áreas, como por exemplo em membranas para auriculares, diafragmas para altifalantes, papel de elevada qualidade, almofadas de maquilhagem, alimentos e têxteis[42], [49], [50]. A CB apresenta também enormes potencialidades na área biomédica, nomeadamente em regeneração de pele, enxertos vasculares, vasos sanguíneos artificiais e implantes dentários[51]–[54].

As membranas de CB são muitas vezes aplicadas em técnicas de separação devido à sua estabilidade química, compatibilidade biológica, elevada estabilidade mecânica e retenção de água, bom balanço material em equilíbrio e boa taxa de ultrafiltração de água[55].

Mais recentemente, têm também sido estudadas membranas nanocompósitas baseadas em CB para uso em PC. Alguns destes estudos focam-se no desenvolvimento de compósitos de Nafion®/CB[13] e PSSA/CB[12] como potenciais membranas de separação de protões ou como aplicação nos elétrodos no conjunto membrana-elétrodos, por deposição de nanopartículas de platina[56].

Por exemplo, os compósitos de PSSA/CB são uma nova geração de membranas de condução protónica à base de CB e poli(ácido sulfónico 4-estireno) (PSSA), obtidas por polimerização *in situ* (dentro da estrutura tridimensional da CB) do 4-estirenosulfato de sódio usando poli(diacrilato de etileno glicol) (PEGDA) como agente de reticulação, seguido de conversão para a forma ácida. As membranas compósitas revelaram excelentes propriedades mecânicas, pelo menos até 140 °C, como foi demonstrado pela análise termogravimétrica. A concentração elevada de grupos sulfónicos é responsável pela elevada capacidade de troca iónica 2,25 mmol g<sup>-1</sup> (compósito com 83% de PSSA/PEGDA). O melhor valor de condutividade protónica foi 0,1 S cm<sup>-1</sup> a 94 °C e 98%, descendo para 0,042 S cm<sup>-1</sup> a 60%[12]. Seguindo esta abordagem preparam-se também nanocompósitos de CB a partir da polimerização radicalar *in situ* do monómero fosfato de (2-metacrilóiloxietilo). Com este trabalho foi também possível obter bons resultados para elevadas temperaturas e baixa humidade de operação, nomeadamente condutividades protónicas na ordem dos 0,01 S cm<sup>-1</sup> a 120 °C e 50% de HR, assim como bom desempenho mecânico[14].



Noutro estudo, Gadim *et al.* preparou e caracterizou nanocompósitos de Nafion®/CB preparados por impregnação de uma membrana de CB com uma solução de Nafion®. Neste tipo de abordagem, o polímero tem que ser insolúvel em água, como é o caso do Nafion®. Os resultados deste estudo comprovaram as potencialidades destes nanocompósitos como membranas para PCs. A condutividade protônica obtida foi de  $0,14 \text{ S cm}^{-1}$  a  $94 \text{ }^\circ\text{C}$  e 98% de HR[13].

Num estudo desenvolvido por Jiang *et al.* prepararam-se membranas condutoras de prótons à base de celulose bacteriana por incorporação de diferentes concentrações de ácido fosfórico ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) e ácido fítico (AF). Os resultados mostram que estes dois compósitos  $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{CB}$  e  $\text{AF}/\text{CB}$  têm muitas propriedades em comum nomeadamente de capacidade de absorção de água, propriedades mecânicas e da condução protônica em função da concentração dos grupos ácidos, embora as membranas com  $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{CB}$  tenham uma concentração de grupos ácidos superior aos compósitos  $\text{AF}/\text{CB}$ . As condutividades máximas obtidas foram  $0,08 \text{ S cm}^{-1}$  e  $0,15 \text{ S cm}^{-1}$  para  $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{CB}$  e  $\text{AF}/\text{CB}$ , respetivamente. Também foram medidas as densidades de potências nas membranas para aplicação no conjunto membrana-eléctrodo, sendo obtidos valores na ordem de  $17,9 \text{ mW cm}^{-2}$  e  $23,0 \text{ mW cm}^{-2}$  com concentrações distintas  $8 \text{ M H}_3\text{PO}_4/\text{CB}$  e  $1,6 \text{ M AF}/\text{CB}$  a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ , resultados estes conseguidos pela primeira vez em membranas de CB para aplicação nas PCEP[57].

A deposição de paládio (Pd) na estrutura da CB é também uma possibilidade para aplicação em PC. Os resultados mostram que a deposição de Pd melhora a eficiência do eletrólito e da camada de catalisador, bem como a corrente das placas bipolares. Isto faz com que a densidade de corrente seja elevada e assim pode conduzir a um desenvolvimento para sistemas eletroquímicos para aplicação em PC com base em material renovável (CB)[50].

Neste contexto, o objetivo da presente dissertação é o desenvolvimento de novos materiais compósitos baseados em celulose bacteriana e poli(fosfato de bis(2-metacrilóiloxietilo)) (PFMOE). Materiais com grupos de ácido fosfórico têm vindo a ser estudados como alternativa aos materiais com grupos ácido sulfónico, pois apresentam uma menor acidez promovendo maior estabilidade térmica e oxidativa das cadeias poliméricas, especialmente em ambientes húmidos[14], [58].

Especificamente, o trabalho desta dissertação consiste na preparação de membranas compósitas à base de CB a partir do monómero fosfato bis(2-metacrilóiloxietilo) (FMOE) por polimerização radicalar *in situ*. A par da preparação dos compósitos é feita uma otimização dos parâmetros reacionais de forma a determinar as condições favoráveis para se obter os melhores resultados de condução protônica.



## **Capítulo 3 – Materiais e Métodos**

Neste capítulo são descritos os reagentes e materiais utilizados no trabalho experimental, os procedimentos adotados na síntese da CB e na preparação das membranas compósitas, as técnicas de caracterização utilizadas para avaliar as propriedades físico-químicas, térmicas e mecânicas das membranas compósitas, bem como o método utilizado para determinar a condutividade protônica a diferentes temperaturas e humidades relativas.

### **3.1. Reagentes**

No fabrico das membranas de celulose bacteriana foi usado o meio de cultura líquido *Hestrin Schramm* que é composto por: glucose (99,5%), peptona, extrato de levedura, fosfato disódico ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ) (99%), ácido cítrico (99,6%) e ágar. O fosfato de bis(2-metacrilóxi-etilo) (FMOE,  $\geq 99\%$ ) e o 2-azobis(2-metilpropionamida) (AAPH, 97%) foram utilizados na preparação das membranas compósitas. Para a determinação da capacidade de troca iônica os reagentes usados foram o hidróxido de sódio (NaOH, 98%) e o cloreto de sódio (NaCl, 99,5%). Todos estes reagentes foram adquiridos à Sigma-Aldrich, exceto o ácido cítrico (Acros Organics), a peptona (Himedia) e o  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  (Panreac).

### **3.2. Biossíntese da celulose bacteriana**

As membranas de CB foram produzidas em ambiente laboratorial, usando a estirpe *Gluconacetobacter sacchari*, a 30 °C durante 5 dias em condições estáticas num meio de cultura líquido Hestrin Schramm (HS). Este meio é constituído por glucose (20 g L<sup>-1</sup>), peptona (5 g L<sup>-1</sup>), extrato de levedura (5 g L<sup>-1</sup>),  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  (2,7 g L<sup>-1</sup>), ácido cítrico (1,15 g L<sup>-1</sup>) e ágar (15 g L<sup>-1</sup>) a pH 5,0. Posteriormente, as membranas de CB foram retiradas do meio de cultura e foram lavadas, cerca de cinco vezes, com uma solução de NaOH 0,5 M a 80 °C durante 1 h, depois com água destilada, com lixívia 1% durante 2 h, e finalmente com água destilada[48]. Na Figura 7 é mostrada uma membrana de CB purificada preparada em ambiente laboratorial.



**Figura 7 - Membrana de CB produzida em laboratório.**

### 3.3. Síntese do homopolímero PFMOE

O homopolímero PFMOE foi preparado a partir de uma solução aquosa do monómero fosfato de bis(2-metacrilóiloxietilo) (FMOE 0,338 M) e do iniciador (2% em relação à massa de monómero) (AAPH 0,013 M). A solução foi colocada num balão Erlenmeyer e purgada com azoto, para retirar o oxigénio que é um inibidor da polimerização radicalar. O balão Erlenmeyer foi colocado num banho a 70 °C durante 6 horas com agitação magnética. No final o polímero foi liofilizado e, posteriormente, colocado num exsiccador para ser mantido em condições de humidade baixas.

### 3.4. Preparação das membranas compósitas PFMOE/CB

As membranas compósitas de PFMOE/CB foram preparadas usando uma membrana de CB (3,3  $\mu\text{m}$  de espessura, 8 cm de diâmetro e ~160 mg de peso seco) com aproximadamente 99% em peso de água. Cerca de 60% do conteúdo de água da membrana é removido e esta é depois colocada num balão de fundo redondo e purgada com azoto. Simultaneamente, preparou-se uma solução aquosa com o monómero (FMOE) e o iniciador radicalar (AAPH). Esta solução foi transferida para o balão de fundo redondo e a membrana foi impregnada durante 1 hora num banho de gelo. O balão foi depois colocado a 70 °C durante 6 h, para promover a polimerização, sempre em atmosfera inerte e com agitação magnética. Posteriormente, a membrana foi lavada em água destilada (~50 mL) durante 2 minutos e depois 4/5 vezes consecutivas em 100 mL durante 30 minutos. A membrana ficou a repousar cerca de 12 h em água destilada. Por fim, a membrana foi seca a uma temperatura de 40 °C (durante 24 h).

Na preparação das membranas foram variados alguns parâmetros reacionais como a proporção mássica de CB (em relação ao FMOE), a temperatura, a quantidade de iniciador e o tempo de reação. O estudo destes parâmetros visou a otimização das condições reacionais para avaliar a variação da quantidade de polímero no compósito. Na Tabela 2 encontram-se todas as membranas compósitas preparadas, com as respetivas quantidades de CB e PFMOE, iniciador radicalar, proporção mássica (CB:FMOE), temperatura e tempo da reação para cada membrana.

As quantidades mássicas percentuais da CB e do PFMOE foram calculadas após a secagem das membranas, sabendo a massa total é então possível determinar os devidos conteúdos de CB e do monómero. Para a CB a equação do cálculo é:

$$\text{CB (\%)} = [(m_{1\%CB})/m_{TOTAL}] \times 100 \quad (3)$$

onde  $m_{1\%CB}$  é massa de CB que corresponde a 1% da massa total da membrana húmida (sem polímero) e  $m_{TOTAL}$  é a massa total da membrana com o polímero.

Para se determinar a percentagem do PFMOE em cada membrana o método de cálculo é mesmo do que o da CB.

$$\text{PFMOE (\%)} = [(m_{\text{PFMOE}}/m_{\text{TOTAL}})] \times 100 \quad (4)$$

onde  $m_{\text{PFMOE}}$  é a massa de PFMOE que se obtém pela subtração da massa total com a massa de 1% de CB,  $(m_{\text{TOTAL}} - m_{1\% \text{CB}})$ .

**Tabela 2 - Membranas compósitas que foram preparadas.**

Amostras	CB (%)	PFMOE (%)	Proporção mássica (CB:FMOE)	AAPH (%)	Temperatura (°C)	Tempo (h)
PFMOE/CB_1	95,8	4,2	(1:3)	2	70	6
PFMOE/CB_2	50,0	50,0	(1:5)	2	70	6
PFMOE/CB_3	95,5	4,5	(1:3)	2	90	6
PFMOE/CB_4	–	–	(1:1)	2	70	6
PFMOE/CB_5	94,3	5,7	(1:3)	5	70	6
PFMOE/CB_6	78,9	21,1	(1:3)	2	70	3
PFMOE/CB_7	95,4	4,6	(1:3)	2	80	6

Nota: para a membrana compósita PFMOE/CB\_4 não foi possível calcular as percentagens mássicas de CB e PFMOE pois na pesagem da membrana não foi conseguida uma massa positiva de polímero, no entanto nos testes de caracterização vai-se notar a presença do mesmo.

### 3.5. Técnicas de caracterização

#### 3.5.1. Espectrofotometria de Ultravioleta-visível (UV-vis)

Os espectros de UV-vis das membranas compósitas foram obtidos num espectrómetro Thermo Scientific EVOLUTION 220 a operar à temperatura ambiente, numa resolução de 0,5 nm para comprimentos de onda compreendidos entre  $\lambda=200-800$  nm. As amostras para análise foram colocadas num suporte vertical.

#### 3.5.2. Espectroscopia de Infravermelho por transformada de Fourier

Os espectros de infravermelho foram adquiridos num espectrómetro FTIR PERKIN ELMER BX equipado com um acessório horizontal de refletância total atenuada (ATR) Golden Gate. A resolução foi de  $4 \text{ cm}^{-1}$  após 32 varrimentos na região  $500-4000 \text{ cm}^{-1}$ .

#### 3.5.3. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN)

Os espectros de RMN CP/MAS de  $^{13}\text{C}$  de estado sólido foram obtidos num espectrómetro BRÜCKER Avance 400 a operar com um campo magnético de 9,4 T e uma frequência de 9,7 kHz utilizando, MAS com impulso de prótons a  $90^\circ \text{C}$  e 3  $\mu\text{s}$ , com tempo de varrimentos de 3 s e

um tempo de contacto de 2000  $\mu$ s. Os deslocamentos químicos do  $^{13}\text{C}$  foram referenciados em relação à glicina (C=O a  $\delta$  176,03 ppm).

#### **3.5.4. Difração de raios-X**

Os difratogramas de raio-X foram obtidos à temperatura ambiente num difratómetro Philips X'pert MPD usando radiação  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1,541 \text{ \AA}$ ). Os padrões de difração foram recolhidos entre 4 e 40° com velocidade de aquisição de 0,05 °  $\text{s}^{-1}$ , em escala  $2\theta$ .

#### **3.5.5. Microscopia eletrónica de varrimento**

As micrografias de microscopia eletrónica de varrimento da superfície e do corte transversal das membranas foram obtidas utilizando um microscópio HITACHI SU-70 operando a 4 kV. As amostras foram previamente revestidas com carbono num equipamento EMITECH K950 Evaporator.

#### **3.5.6. Capacidade de absorção de água**

A capacidade de absorção de água (CAA) das membranas foi determinada a partir da diferença de peso entre a membrana seca e a membrana embebida em água. Após a imersão em água e imediatamente antes da pesagem, a superfície da membrana foi rapidamente limpa com papel absorvente para remover o excesso de água à sua superfície. Esta medição foi feita durante, aproximadamente, 700 h. A capacidade de absorção de água das membranas foi determinada a partir da equação:

$$\text{CAA (\%)} = [(m_h - m_0)/m_0] \times 100 \quad (5)$$

onde  $m_h$  e  $m_0$  são respetivamente as massas das membranas húmidas e secas.

#### **3.5.7. Capacidade de troca iónica**

A capacidade de troca iónica (CTI) é uma medida direta do conteúdo de grupos ácidos no material. Os valores da CTI das membranas compósitas previamente embebidas numa solução de 0,1 M de NaCl durante 24 h foram medidos por titulação com uma solução de NaOH 0,005 M. A variação do pH durante a titulação foi registada com um medidor Hanna Instruments HI 2211 pH/ORP Meter. O CTI das membranas foi então calculado usando a seguinte equação:

$$\text{CTI (mmol g}^{-1}\text{)} = (V_{\text{NaOH}} \times M_{\text{NaOH}}) m_0^{-1} \quad (6)$$

onde  $V_{\text{NaOH}}$  é o volume de NaOH correspondente ao ponto de equivalência,  $M_{\text{NaOH}}$  é a concentração molar do NaOH e  $m_0$  é a massa da membrana seca.

### 3.5.8. Análise termogravimétrica

A análise termogravimétrica dos materiais foi realizada num analisador SETSYS Setaram TGA equipado com uma célula de platina. As amostras (~ 5 mg) foram sujeitas a degradação térmica, a uma velocidade de aquecimento constante de  $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  entre 25 e  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ , sob atmosfera de azoto ( $20 \text{ mL min}^{-1}$ ).

### 3.5.9. Ensaaios mecânicos

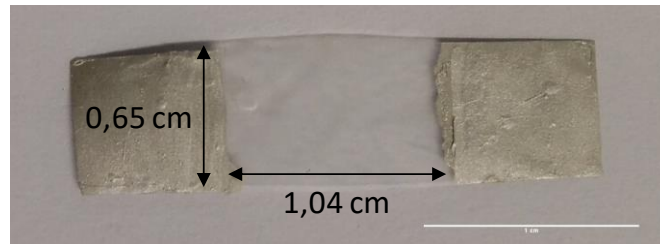
Os testes mecânicos foram realizados num equipamento de ensaios mecânicos (Instron 5564) no modo de tração usando uma velocidade de  $100 \text{ mm min}^{-1}$  e uma carga estática de 500 N. As amostras preparadas para o teste respeitavam uma dimensão de  $50 \times 10 \text{ mm}^2$  e foram feitas 5 réplicas para cada amostra.

### 3.5.10. Condutividade protónica

A condutividade protónica ( $\sigma$ ) na configuração *in plane* das membranas foi determinada por espectroscopia de impedância eletroquímica (medidor Agilent E4980A Precision LCR) sob condições de temperatura variável ( $30\text{--}94 \text{ }^\circ\text{C}$ ) e humidade de relativa ( $20\text{--}98\%$ ) numa câmara climatizada (ACS Discovery DY110). As medições foram realizadas utilizando provetes retangulares, como mostra a Figura 8, onde foram aplicadas duas faixas de pasta de prata (Agar Scientific) separadas por, aproximadamente, 1 cm. Estas membranas foram colocadas num suporte tubular concebido para assegurar a exposição total da superfície da membrana à atmosfera circundante e proporcionando o contacto elétrico necessário entre a amostra e o medidor LCR através de 4 fios de platina. Os espetros de impedância foram registados entre 20 Hz e 2 MHz com amplitude de sinal de teste de 100 mV (em alguns casos também 500 mV) e analisados com o software ZView (Versão 2,6b, Scribner Associates) para avaliar a resistência óhmica ( $R$ ) da membrana. A condutividade foi então calculada utilizando a equação:

$$\sigma (\text{S cm}^{-1}) = L (RA)^{-1} \quad (7)$$

em que  $L$  é a distância entre os dois elétrodos e  $A$  é a área da secção transversal da membrana seca.



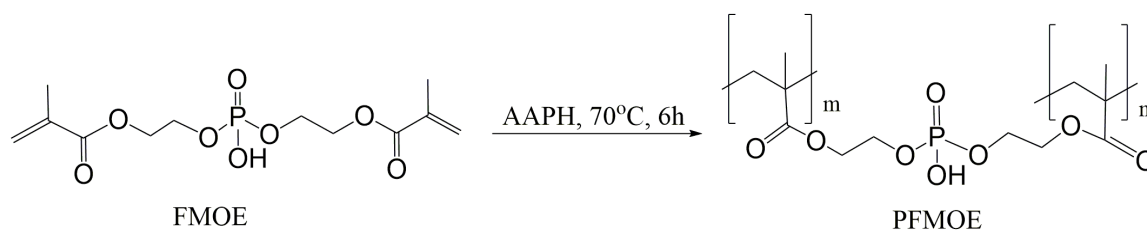
Espessura: 0,003 cm

**Figura 8 – Configuração utilizada para medir a condutividade ao longo do plano da membrana e respectivas dimensões.**



## Capítulo 4 – Resultados e Discussão

Neste trabalho desenvolveram-se membranas polieletrólitas baseadas em celulose bacteriana (CB) para aplicação em pilhas de combustível de condução protônica. A estratégia utilizada passou pela polimerização radicalar *in situ* do monómero fosfato de bis(2-metacrilóioxietilo) (FMOE) dentro da estrutura tridimensional da CB. A primeira parte do trabalho consistiu no estudo da polimerização do FMOE usando 2,2-azobis(2-metilpropionamidina) (AAPH) como iniciador radicalar. Os ensaios de homo-polimerização foram realizados a 70 °C durante 6 horas, sob agitação, em atmosfera inerte e usando água como solvente, de acordo com o esquema reacional apresentado na Figura 9. A ocorrência da reação de homo-polimerização foi confirmada por espectroscopia de IR e RMN de estado sólido, tal como será discutido na secção seguinte. Depois passou-se à segunda parte do trabalho que consistiu na preparação de membranas compósitas de CB com diferentes quantidades de PFMOE. Todas as membranas compósitas foram caracterizadas por espectroscopia de UV-vis, FTIR-ATR e RMN de <sup>13</sup>C, difração de raios-X e microscopia eletrônica de varrimento. Posteriormente foram avaliadas as suas capacidades de absorção de água e de troca iônica, propriedades térmicas e mecânicas, bem como a condutividade protônica das membranas mais promissoras.



**Figura 9 - Reação de polimerização radicalar do monómero FMOE.**

O homopolímero (PFMOE), após a sua preparação foi também caracterizado por alguns métodos de análise feitos às membranas compósitas. Os resultados destes testes ao PFMOE aparecem para comparação ao longo da discussão de resultados.

### **4.1. Preparação das membranas compósitas de PFMOE/CB**

Na preparação das membranas compósitas foram otimizados vários parâmetros reacionais como a quantidade mássica do monómero em relação à CB (proporções de 1:1, 1:3 e 1:5), a temperatura de reação (70, 80 e 90 °C), a quantidade iniciador (2% e 5% m/m em relação ao monómero) e, por último, o tempo da reação (3 e 6 h) (Tabela 2).

Na Figura 10 encontram-se as diferentes membranas compósitas preparadas.

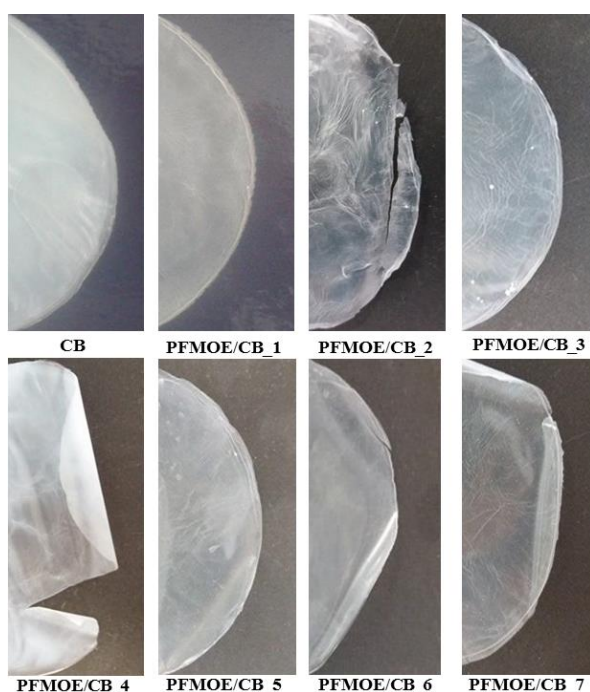
A membrana compósita PFMOE/CB\_1 foi preparada a 70 °C, com uma proporção mássica de 1:3, 2% de iniciador e tempo de reação de 6 h. As quantidades de CB e PFMOE obtidas para esta amostra foram de 95,8% e 4,2%, respetivamente. Na amostra PFMOE/CB\_2 a quantidade de monómero foi aumentada para 1:5 e obtiveram-se conteúdos iguais de CB (50,0%) e PFMOE (50,0%) nas membranas.

As membranas compósitas PFMOE/CB\_3 e PFMOE/CB\_7 foram preparadas a 90 °C e 80 °C, respetivamente, ambas com uma proporção mássica de 1:3, 2% de iniciador e tempo de reação de 6 h. As quantidades de CB obtidas para estas amostras foram de 95,5% e 95,4%. Para o PFMOE as quantidades mássicas são de 4,5% e 4,6%, respetivamente.

A membrana PFMOE/CB\_5 preparada a 70 °C, proporção mássica de 1:3, 5% de iniciador e 6 h de reação obteve resultados muito próximos dos anteriores, 94,3% de CB e 5,7% de PFMOE.

O compósito PFMOE/CB\_6 preparado para um tempo de reação de 3 h, temperatura de 70 °C, proporção mássica de 1:3 e 2% de iniciador, as quantidades mássicas de CB e PFMOE são 78,9% e 21,1%.

Portanto, pode-se concluir que, as membranas preparadas a diferentes temperaturas e com maior quantidade de iniciador apresentam quantidades de CB acima dos 90% e de PFMOE próximas de 4,5%. Quando o parâmetro reacional tempo é alterado verifica-se um aumento da quantidade de PFMOE (21,1%), diminuindo a porção de CB (78,9%) e com o aumento de monómero na proporção mássica também se verifica um aumento significativo de PFMOE retido na membrana de CB (50,0%).



**Figura 10 - Membranas compósitas para comparação da opacidade.**

## **4.2. Caracterização das membranas compósitas de PFMOE/CB**

A caracterização da estrutura e morfologia das várias membranas PFMOE/CB envolveu a análise por UV-vis, FTIR-ATR, CP/MAS <sup>13</sup>C NMR, XRD e SEM.

### **4.2.1 Espectrofotometria de UV-vis**

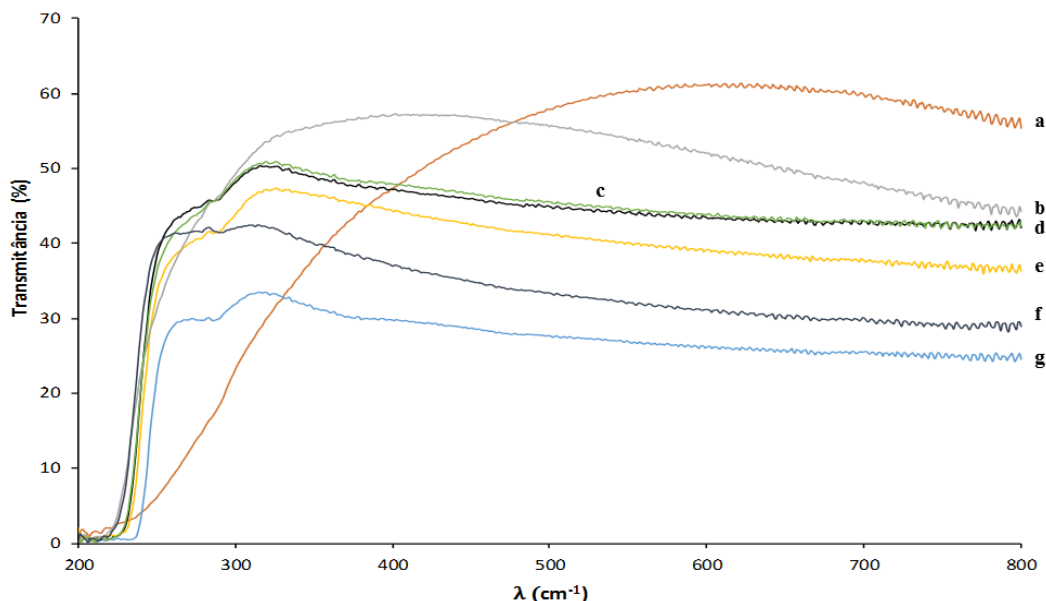
Na Figura 11 estão representados os espectros de UV-vis dos compósitos preparados neste trabalho. A CB pura, para um comprimento de onda 550 nm (zona da radiação visível), apresenta uma transmitância de 60,1% que ao ser comparada com as membranas compósitas é o valor mais elevado.

As membranas compósitas PFMOE/CB\_1, PFMOE/CB\_3 e PFMOE/CB\_5 com quantidades idênticas de CB e PFMOE (95,8% e 4,2%; 95,5% e 4,5%; 94,3% e 5,7% respetivamente) apresentam espectros de UV-vis muito similares. Na zona do UV apresentam uma transmitância máxima de aproximadamente 50% num comprimento de onda próximo de 320 nm. Na zona do visível as transmitâncias obtidas são de ~ 40% em comprimento de onda, de cerca, de 600 nm.

A membrana PFMOE/CB\_2, que tem maior quantidade de polímero (50%), tem um espectro com valores de transmitância inferiores aos anteriores tanto na zona do UV como na zona do visível. A 320 nm a transmitância máxima é de 33% e na zona da radiação visível, a 600 nm, é de 26%.

A amostra PFMOE/CB\_4 é a que apresenta o espectro mais similar ao da CB, porque, teoricamente, é o compósito com menor quantidade de polímero retido na membrana de CB. A transmitância máxima na região do visível em 404 nm é de 57% e no ultravioleta o máximo da transmitância é em 45,5%.

Através desta análise é possível concluir que a incorporação do polímero PFMOE na membrana de CB diminui as propriedades óticas dos compósitos.



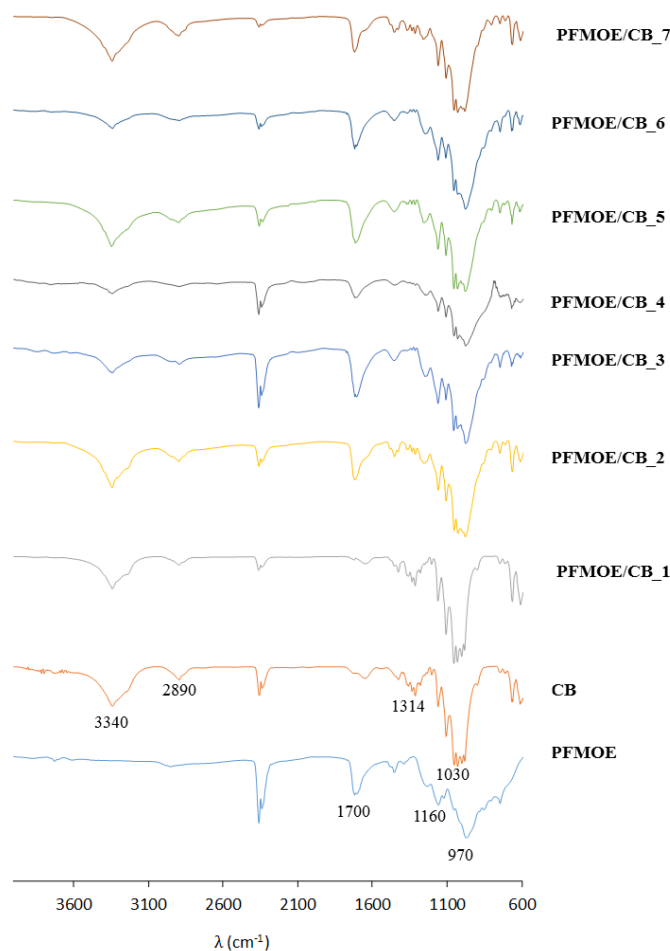
**Figura 11 - Espectro de UV-vis da *a* CB pura e das várias membranas compósitas *b* PFMOE/CB\_4, *c* PFMOE/CB\_5, *d* PFMOE/CB\_1, *e* PFMOE/CB\_3, *f* PFOE/CB\_7 e *g* PFMOE/CB\_2 (ver Tabela 2 para a identificação das membranas compósitas).**

#### 4.2.2 Espectroscopia de FTIR-ATR

A análise por FTIR-ATR realizou-se com o objetivo de confirmar a incorporação do polímero nas membranas de CB, os espectros obtidos estão representados na Figura 12. Todos os espectros apresentam uma banda característica da vibração de alongamento dos grupos O–H que surge centrada em  $3340\text{ cm}^{-1}$ , e que se atribui essencialmente à CB. A  $2890\text{ cm}^{-1}$  identifica-se uma banda característica da vibração dos grupos C–H e a  $1030\text{ cm}^{-1}$  identifica-se a banda relativa à vibração da ligação C–O, referentes à CB e esta última também referente ao PFMOE[14], [48].

Relativamente à contribuição do polímero PFMOE importa evidenciar a banda a  $1700\text{ cm}^{-1}$  que é típica da vibração do grupo carbonilo dos ésteres (C=O). A banda de absorção na região de  $1160\text{ cm}^{-1}$  é atribuída à vibração de alongamento dos grupos C–O e P=O e na região de  $1050\text{ cm}^{-1}$  pode-se observar a banda característica da vibração do grupo P–O–C[14], [59]. Por outro lado, a banda a  $970\text{ cm}^{-1}$  deve-se à vibração característica do grupo P–OH[14], [59], e que permite evidenciar a presença inequívoca do polímero nos compósitos uma vez que não se sobrepõe às bandas da CB. Em suma, através destas bandas pode-se confirmar a presença do polímero nas membranas e consoante a sua intensidade também se pode inferir sobre a quantidade de polímero na membrana.

O monómero FMOE na sua constituição tem duas ligações duplas (C=C) pertencentes aos grupos acrílicos que tipicamente originam uma vibração a  $1640\text{ cm}^{-1}$ , no entanto nos espectros dos compósitos nota-se a ausência desta banda, o que também é um indicador do sucesso da polimerização do FMOE dentro da estrutura da CB.



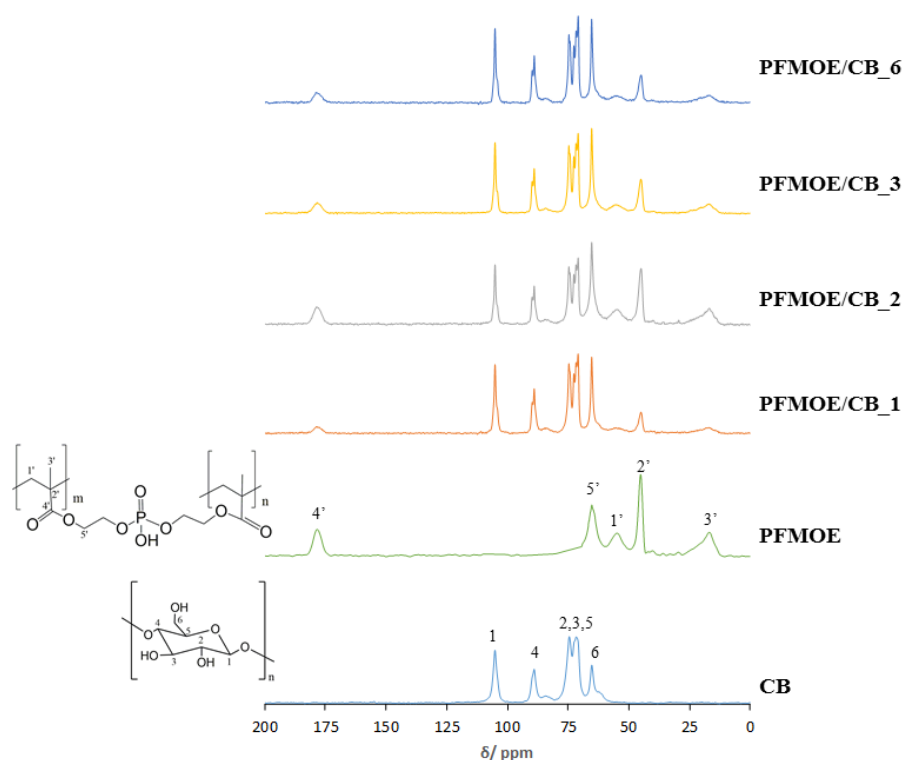
**Figura 12 – Espectros de FTIR-ATR de todas as membranas compósitas preparadas.**

#### 4.2.3 RMN de $^{13}\text{C}$ de estado sólido

A análise de RMN de  $^{13}\text{C}$  de estado sólido permite estudar a estrutura química dos materiais, na Figura 13 estão representados os espectros das diferentes membranas compósitas preparadas neste trabalho.

Os espectros das membranas compósitas são uma soma das ressonâncias típicas da CB, em  $\delta$  65,1 ppm (C6), 71,2–74,3 ppm (C2,3,5), 88,8 ppm (C4) e em 105,2 ppm (C1),[14] juntamente com as do PFMOE em  $\delta$  16,5 ppm ( $\text{CH}_3$  da estrutura do polímero), 45,0 ppm (carbono quaternário da estrutura do polímero), 54,4 ppm (grupo  $\text{CH}_2$  do polímero), 65,1 ppm (ligação O- $\text{CH}_2$ ) e em 177,2 ppm (ligação dupla C=O).

Os espectros das membranas são todos muito similares, as intensidades das ressonâncias atribuídas aos carbonos da cadeia polimérica aumentam de acordo com o ganho de massa nos compósitos, confirmando desta forma a presença do polímero nas membranas compósitas de CB. Para além disso, a ausência da ressonância característica das ligações duplas C=C presentes no monómero ( $\delta$  123,2 ppm) confirmam que o monómero reagiu totalmente durante a polimerização ou que foi removido no processo de lavagem das membranas.

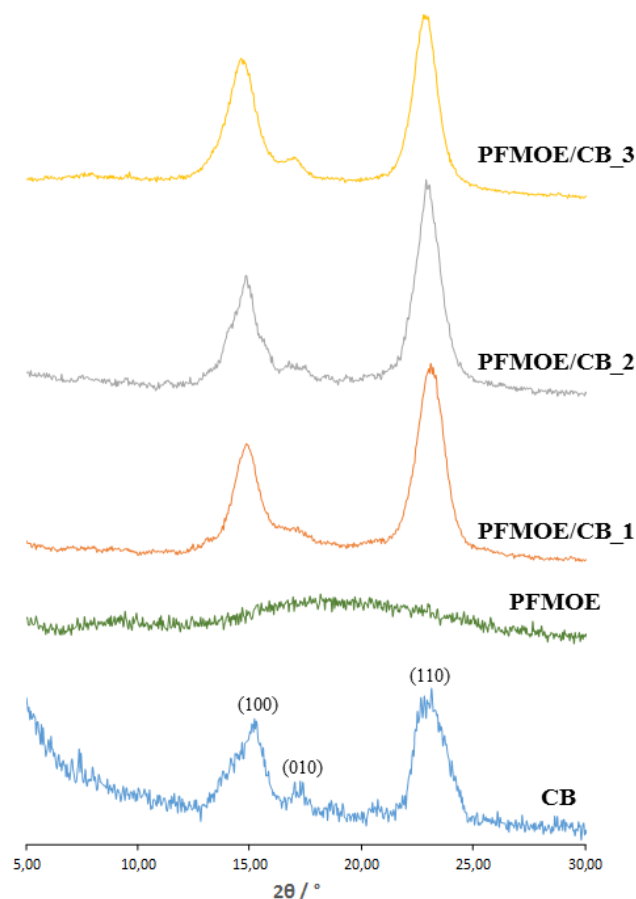


**Figura 13 – Espectros de  $^{13}\text{C}$  CP/MAS RMN da CB e das membranas compósitas PFMOE/CB\_1, PFMOE/CB\_2, PFMOE/CB\_3 e PFMOE/CB\_6.**

#### 4.2.4 Difração de raios-X

Os difratogramas de raios-X da CB pura e das diferentes membranas compósitas estão apresentados na Figura 14. O difratograma da CB apresenta um padrão típico da celulose do tipo  $I_{\alpha}$  devido à presença dos picos principais  $2\theta$  em  $15,4^{\circ}$ ,  $17,3^{\circ}$  e  $22,9^{\circ}$  que correspondem aos planos da estrutura triclinicos dos índices de Miller (100), (010) e (110)[60], [61]. O difratograma do polímero PFMOE apresenta um padrão de difração característico de um material amorfo com uma banda larga centrada em  $2\theta \approx 19^{\circ}$ .

Os difratogramas de raios-X das amostras PFMOE/CB\_1, PFMOE/CB\_2 e PFMOE/CB\_3 (95,8%, 50,0% e 95,5% em massa de CB, respetivamente) apresentam as reflexões típicas da CB, contudo registam diferenças na intensidade dos picos da difração. Os difratogramas mostram que o aumento da fração de polímero é acompanhado com o aumento de intensidade dos picos (110) e (010) em relação ao pico (100).



**Figura 14 - Difratomogramas de raios-X das membranas compósitas PFMOE/CB\_1, PFMOE/CB\_2, PFMOE/CB\_3, do homopolímero PFMOE e da CB.**

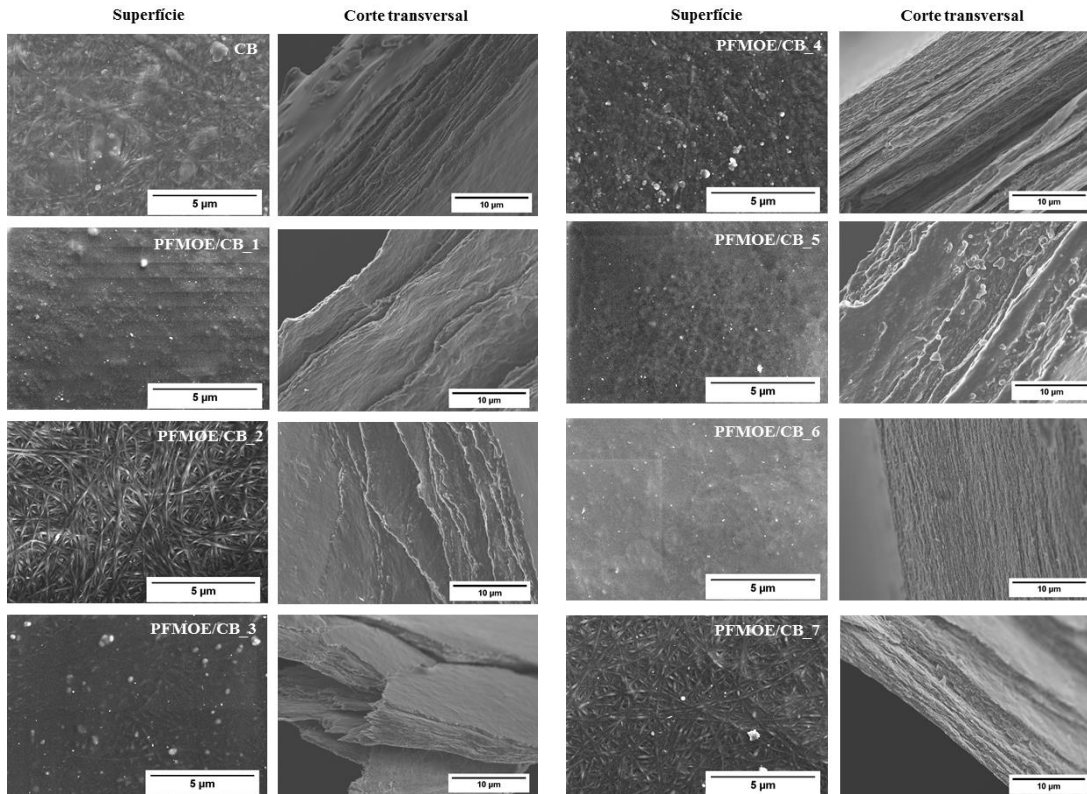
#### **4.2.5 Microscopia eletrônica de varrimento**

A morfologia das membranas de celulose bacteriana e dos compósitos PFMOE/CB foi analisada por microscopia eletrônica de varrimento com o objetivo de avaliar a dispersão do polímero na rede da CB e possíveis alterações na ultraestrutura da CB. As micrografias de SEM estão representadas na Figura 15.

As micrografias da superfície da membrana de CB pura mostram a sua estrutura tridimensional bastante fina e as nanofibras distribuídas de forma aleatória, enquanto na micrografia de corte transversal pode-se observar uma morfologia por camadas[43], [62].

Através da análise das membranas compósitas é também possível confirmar a reação de polimerização. Nas micrografias da superfície dos compósitos PFMOE/CB\_2, PFMOE/CB\_7 e nos compósitos PFMOE/CB\_3 e PFMOE/CB\_4, não se notam grandes alterações às características da CB, porque contêm menor quantidade de polímero retido na membrana, no entanto a amostra PFMOE/CB\_2 contraria esta conclusão pois é a que tem maior quantidade de polímero na membrana (50%). Nas restantes amostras (PFMOE/CB\_1, PFMOE/CB\_5 e PFMOE/CB\_6) observa-se um revestimento da superfície das membranas com o PFMOE não sendo visível a estrutura tridimensional da CB, provável que o polímero não tenha sido totalmente

removido da superfície após a lavagem. Nas micrografias de corte transversal é possível observar com mais detalhe a incorporação do polímero. Por exemplo, na amostra PFMOE/CB\_1 é possível observar que os espaços livres da CB foram preenchidos pelo polímero, e o mesmo acontece nas restantes membranas compósitas.

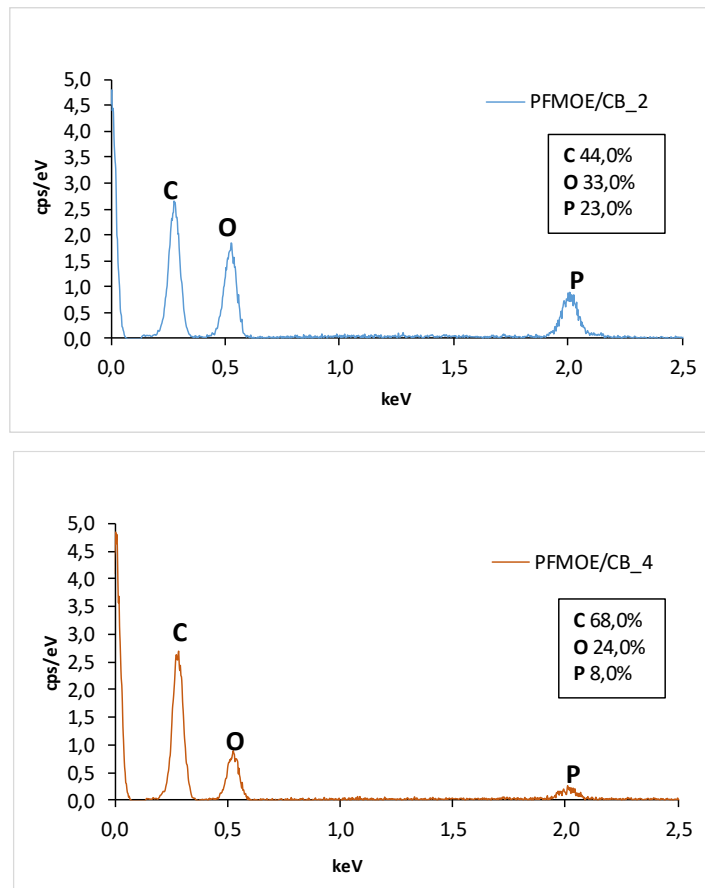


**Figura 15 - Micrografias de SEM da CB e dos compósitos PFMOE/CB\_1, PFMOE/CB\_2, PFMOE/CB\_3, PFMOE/CB\_4, PFMOE/CB\_5, PFMOE/CB\_6 e PFMOE/CB\_7.**

Tirando partido das funcionalidades do SEM, foi ainda feita uma análise EDS à quantidade de fósforo (P) presente nos compósitos.

Nos espetros de EDS que se seguem na Figura 16 pode-se analisar e comparar as quantidades de carbono (C), oxigénio (O), que são semi-quantitativas, e fósforo (P) presentes nas membranas compósitas PFMOE/CB\_2 e PFMOE/CB\_4. Tal como era de esperar a membrana compósita com maior quantidade de polímero (PFMOE/CB\_2) apresenta percentagens superiores de O (33,0%) e de P (23,0%) em relação à amostra PFMOE/CB\_4 que tem menores percentagens dos elementos O (24,0%) e P (9,0%), ver Tabela 3.



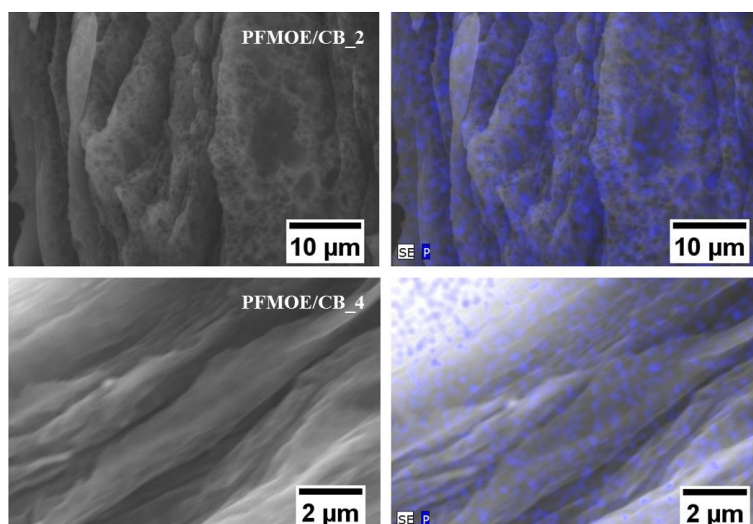


**Figura 16 –** Espectros de EDS com as diferentes quantidades dos elementos C, O e P presentes nos compósitos PFMOE/CB\_2 e PFMOE/CB\_4.

**Tabela 3 -** Percentagens dos elementos químicos presentes nas membranas compósitas PFMOE/CB\_2 e PFMOE/CB\_4.

Amostra	Elemento químico		
	C	O	P
PFMOE/CB_2	44,0%	33,0%	23,0%
PFMOE/CB_4	68,0%	24,0%	8,0%

As micrografias de mapeamento do elemento fósforo (Figura 17) evidenciam uma distribuição homogênea do elemento fósforo nas membranas mesmo naquela em que a quantidade de polímero é menor (PFMOE/CB\_4). Através desta análise é então possível verificar a distribuição homogênea do fósforo na estrutura da membrana indicando, também, a presença do polímero na estrutura de CB.



**Figura 17 - Micrografias de EDS de mapeamento do elemento químico P nas membranas compósitas PFMOE/CB\_2 e PFMOE/CB\_4.**

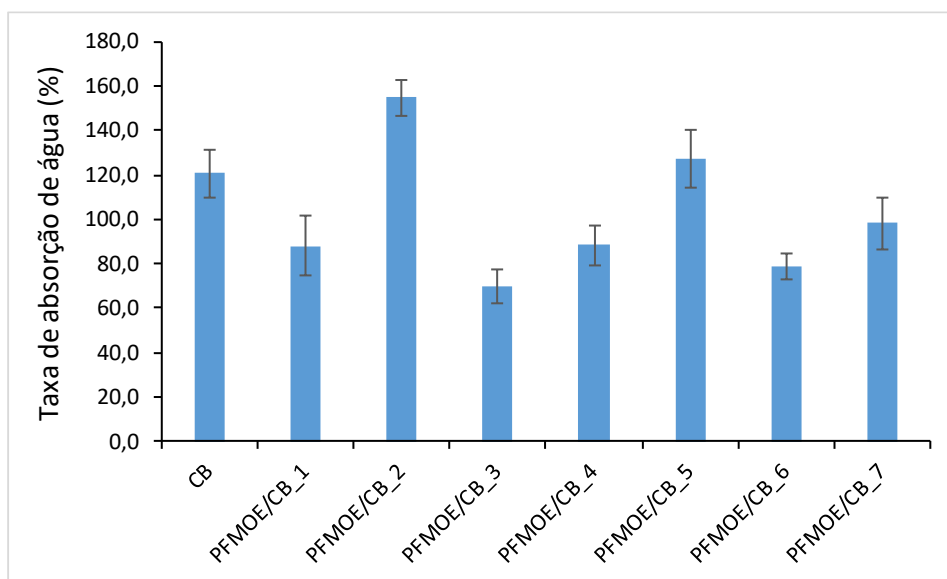
### **4.3. Capacidade de absorção de água**

A determinação da capacidade de absorção de água permite avaliar o carácter hidrofílico das membranas de CB após incorporação do polímero PFMOE.

A membrana de CB pura apresenta um poder de rehidratação de  $120,6 \pm 10,7\%$  (Figura 18) que está de acordo com os valores descritos na literatura[14]. No caso das membranas compósitas há algumas diferenças a salientar.

A capacidade de absorção de água das membranas com menor quantidade de polímero, PFMOE/CB\_1, PFMOE/CB\_3, PFMOE/CB\_4, PFMOE/CB\_6 e PFMOE/CB\_7 ao fim de 48 h, diminui em relação à da CB, apresentando valores de  $88,2 \pm 13,6\%$ ,  $70,0 \pm 7,9\%$ ,  $88,4 \pm 8,8\%$ ,  $78,9 \pm 5,9\%$  e  $98,3 \pm 11,9\%$ , respetivamente. No entanto, a amostra PFMOE/CB\_5 apresenta uma capacidade de absorção de água de  $127,4 \pm 13,2\%$ . E a membrana compósita com maior quantidade de polímero de  $154,8 \pm 8,4\%$ .

Conclui-se que, de um modo geral, a presença do polímero PFMOE nas membranas de CB diminui a capacidade de absorção de água quando, teoricamente, os resultados deveriam ser idênticos aos de um estudo em que utilizam o polímero poli(fosfato de metacrilóiloxietilo) com o mesmo grupo funcional ácido fosfórico[14].

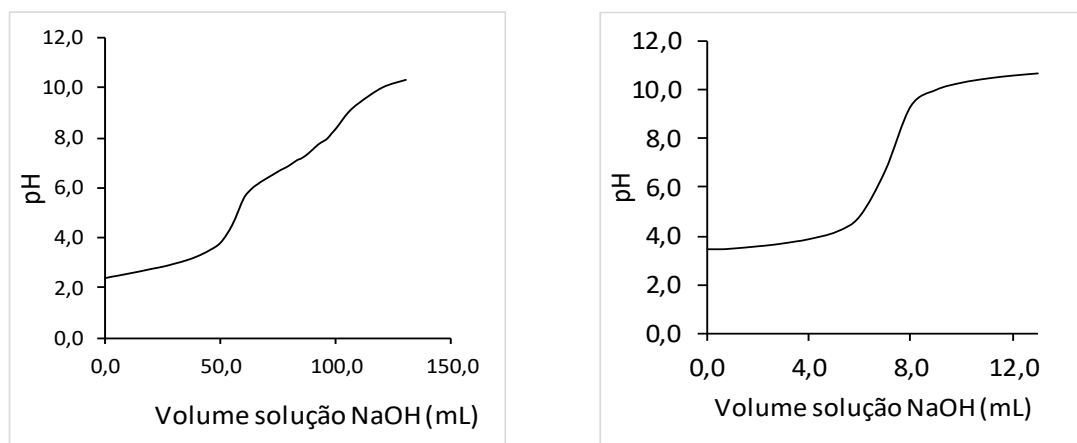


**Figura 18 - Gráficos de barras da capacidade de absorção de água para as membranas compostas imersas em água ao fim de 48 h (ver Tabela 2 para identificação das membranas compostas).**

#### 4.4. Capacidade de troca iónica

A capacidade de troca iónica (CTI) das membranas foi determinada através de uma titulação ácido-base e permite obter uma medida direta da concentração dos iões  $H^+$  que é proporcional à quantidade de polímero presente na membrana. As curvas de titulação utilizadas para o cálculo da CTI do polímero puro e da membrana PFMOE/CB\_2 estão representadas na Figura 19.

O início da titulação corresponde ao pH inicial sem a adição da base (NaOH), após a imersão da membrana em NaCl para a troca iónica, o pH diminui de forma significativa quando comparado com o pH inicial da CB (pH 5,92), tomando um valor de 3,42. Este resultado vem confirmar a incorporação do polímero na membrana de CB uma vez que o seu carácter ácido faz baixar o pH da membrana composta.



**Figura 19 – Curvas de titulação para o polímero puro (à esquerda) e para a membrana composta PFMOE/CB\_2 (à direita).**

Os valores de CTI obtidos para o PFMOE e para as membranas compósitas PFMOE/CB\_2 e PFMOE/CB\_6 foi de 3,50 mmol g<sup>-1</sup>, 3,03 mmol g<sup>-1</sup> e 1,14 mmol g<sup>-1</sup>, respetivamente. A CTI das membranas compósitas são valores equiparados, e até mesmo superiores, aos valores apresentados para outras membranas de PSSA/CB (0,09–2,25 mmol g<sup>-1</sup> [12]), de Nafion®/CB (0,50 mmol g<sup>-1</sup> [13]) e PFMOE/CB (1,95–3,38 mmol g<sup>-1</sup> [14]).

Na Tabela 4 abaixo encontram-se sumariados os dados da capacidade de absorção de água juntamente com a capacidade de troca iónica da CB, do PFMOE e das amostras PFMOE/CB\_2 e PFMOE/CB\_6.

**Tabela 4 – Capacidade de absorção de água (CAA) e capacidade de troca iónica (CTI).**

Amostra	CAA (%)	CTI (mmol g <sup>-1</sup> )
CB	120,6 ± 10,7	(a)
PFMOE	(b)	3,50 ± 0,02
PFMOE/CB_2	154,8 ± 8,4	3,03 ± 0,05
PFMOE/CB_6	78,9 ± 5,9	1,14 ± 0,12

(a) A CTI da CB foi medida mas não foi possível obter um valor pois esta não apresenta grupos funcionais para a troca de iões.

(b) A CAA do PFMOE não foi registada pois o polímero não é filmogénico.

As curvas de titulação para as restantes membranas não estão representadas pois as curvas obtidas não assumiam o comportamento ideal de um polímero monoprótico, de maneira que não foi possível obter curvas de titulação capazes de identificar o ponto de equivalência nas titulações.

#### 4.5. Estabilidade térmica

A estabilidade térmica (temperatura a partir do qual o material se degrada) e o perfil de degradação das membranas foram determinados por termogravimetria (TGA).

As curvas de TGA da CB e das membranas compósitas estão apresentadas na Figura 20. No termograma da CB pode-se observar uma perda de massa a cerca de 100°C (~ 5%), que corresponde à evaporação da água adsorvida, mantendo-se estável até 300 °C, o que confirma a sua estabilidade térmica. A CB possui um perfil de degradação numa única etapa em que a 350 °C, a amostra perde aproximadamente 70% da massa como resultado da pirólise das cadeias de celulose. O resíduo sólido a 800 °C corresponde a cerca de 17,5% da massa inicial da amostra[13], [63]. A degradação térmica do polímero PFMOE ocorre em dois passos, iniciando com uma degradação que tem início a 215 °C e máximo a 290 °C. Observa-se também na curva diferencial um pico de degradação a 435 °C. Pode deduzir-se que o pico a 435 °C se deve à quebra da ligação C–C da estrutura do polímero, porque é a ligação mais estável da cadeia polimérica e necessita de temperaturas mais elevadas para se degradar. O resíduo a 800 °C é de

46%, o que indica que ainda há material inorgânico para se decompor a temperaturas mais elevadas e que neste caso é o fósforo.

Quando o polímero é introduzido nas membranas de CB não há registo de picos adicionais nas curvas diferenciais em relação à CB e ao PFMOE, mas nota-se um ligeiro decréscimo da temperatura nos três picos referidos anteriormente.

Nos termogramas dos nanocompósitos, a degradação térmica retrata entre duas a três etapas de perda de massa com temperaturas de decomposição máxima a cerca de 233-261 °C ( $T_{d1}$ ), 300-334 °C ( $T_{d2}$ ) e 367-440 °C ( $T_{d3}$ ). A gama de temperaturas  $T_{d1}$  é comparada à temperatura de degradação do PFMOE sozinho, enquanto a  $T_{d2}$  corresponde a temperatura de degradação da CB. Já as temperaturas  $T_{d3}$  ajustam-se à quebra da ligação C-C referente ao polímero, destacando-se nos termogramas dos compósitos com maior conteúdo de polímero (PFMOE/CB\_2 e PFMOE/CB\_6).

Na análise dos termogramas às temperaturas elevadas de decomposição (600-800 °C) registam-se os resíduos das amostras no final de cada análise, para todas as membranas compósitas obtiveram-se valores entre 38,1-42,7%.

Estes resultados sugerem uma redução na estabilidade térmica dos nanocompósitos quando comparados com a CB, que pode ser devido à natureza ácida do polímero. Contudo, todas as membranas são termicamente estáveis a 180 °C. Quando comparada a outros estudos já existentes[12]–[14] pode-se dizer que é um valor de estabilidade térmica aceitável.

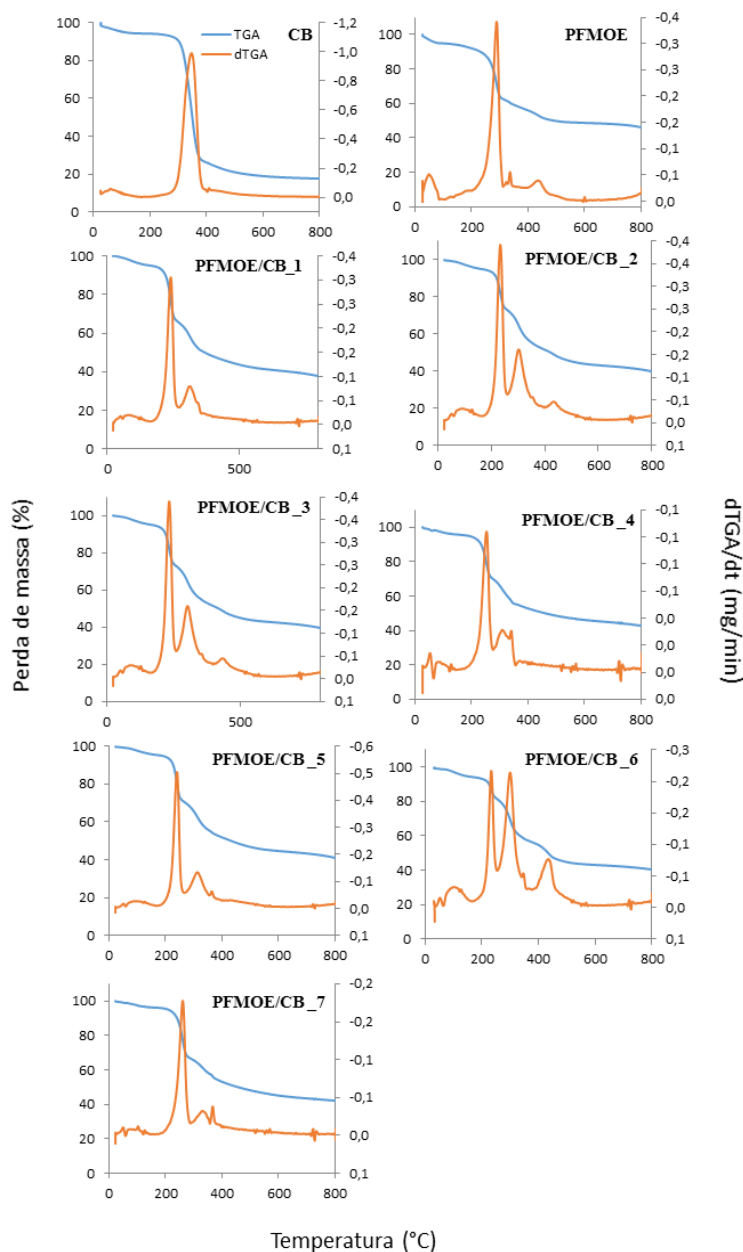


Figura 20 - Termogramas das várias membranas compósitas preparadas.

#### 4.6. Propriedades mecânicas

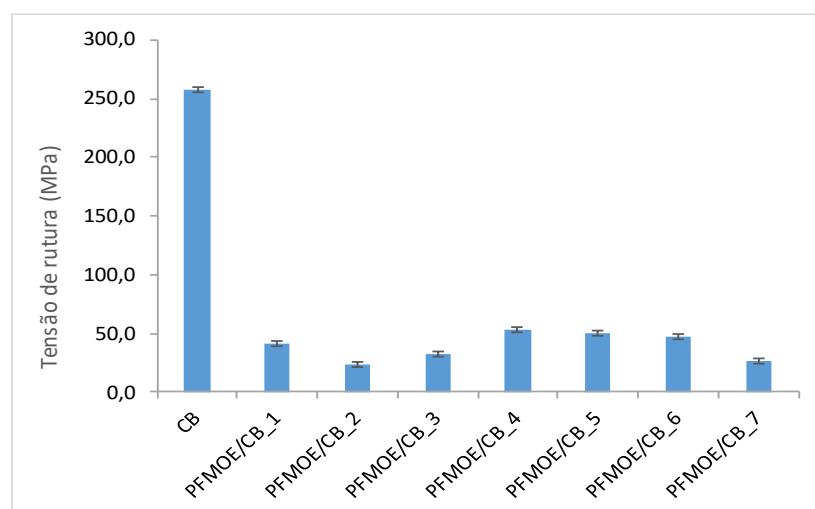
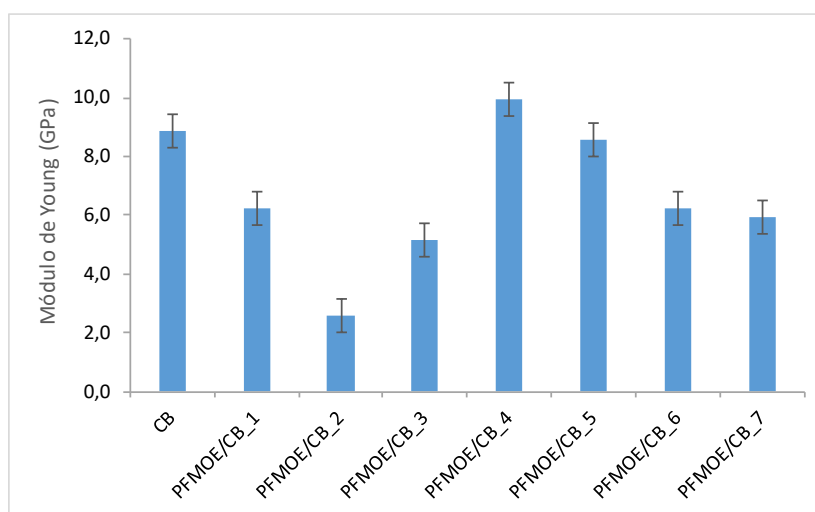
O objetivo dos ensaios mecânicos é avaliar o desempenho mecânico das membranas. As propriedades mecânicas da CB estão de acordo com dados reportados na literatura[42] nomeadamente um módulo de Young de 15 GPa, e uma tensão de rutura de 200–300 MPa. Para o polímero não há referência a valores teóricos de ensaios mecânicos pois o polímero não é filmogénico, sendo necessário combiná-lo com um reforço (CB) com vista a melhorar as suas propriedades mecânicas. A Figura 21 mostra os resultados obtidos para estes ensaios.

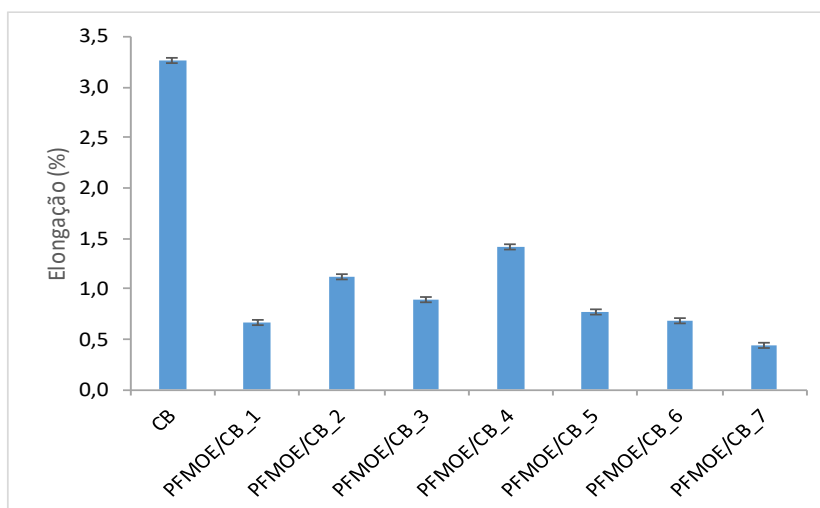
A membrana compósita com menor quantidade de CB (50,0% PFMOE/CB\_2) tem um módulo de Young de 2,6 GPa, tensão de rutura de 23,5 MPa e alongação de 1,1%. Estes

resultados, comparativamente aos das outras membranas, eram os esperados tendo em conta a quantidade relativa de CB.

O compósito PFMOE/CB\_5 com quantidade de CB de 94,3% e PFMOE de 5,7% apresenta valores de módulo de Young 8,6 GPa, tensão de rutura 50,3 MPa e alongação 0,78%. Como seria de esperar, as membranas compósitas com quantidades elevadas de CB apresentam valores próximos dos das membranas de CB pura. A membrana PFMOE/CB\_1 tem módulo de Young 6,24 GPa, tensão de rutura 41,21 MPa e alongação 0,67%; o nanocompósito PFMOE/CB\_3, seguindo a mesma ordem de resultados, tem 5,14 GPa, 32,73 MPa e 0,89%. A membrana compósita PFMOE/CB\_7 apresenta módulo de Young de 5,92 GPa, tensão de rutura 26,97 MPa e alongação 0,43%. No entanto, o compósito PFMOE/CB\_6 apesar de ter um conteúdo de 78,9% de CB, as propriedades mecânicas são muito próximas dos valores obtidos anteriormente para as membranas com maior quantidade de celulose bacteriana. O módulo de Young é 6,22 GPa, a tensão de rutura é 47,76 MPa e alongação é de 0,68%.

As propriedades mecânicas melhoram com o aumento da CB, pois como é o reforço vai conferir melhores propriedades mecânicas quando conjugada com o polímero.





**Figura 21 - Módulo de Young, tensão e elongação da CB e das membranas compósitas preparadas. Os valores são uma média de réplicas obtidas de três ensaios.**

#### 4.7. Condutividade protônica

A condutividade protônica das membranas compósitas PFMOE/CB\_2 e PFMOE/CB\_6 foi medida por espectroscopia de impedância eletroquímica em condições variáveis de temperatura e humidade relativa. Para este teste foram escolhidas as duas membranas compósitas mais promissoras no que diz respeito à combinação das propriedades térmicas e mecânicas, CAA e CTI.

Na Figura 22 encontram-se os espectros de impedância das membranas compósitas PFMOE/CB\_2 e PFMOE/CB\_6 obtidos a várias temperaturas (30, 40, 60, 80 e 94 °C) com 80% de HR e normalizados para o valor máximo de  $Z'$ . Estes espectros apresentam semicírculos perfeitos com uma separação entre a resistência ôhmica e a impedância do eletrodo. A resistência do eletrólito pode ser medida de uma forma precisa fazendo corresponder a amplitude do semicírculo ao eixo real  $Z'$  em espectros de baixa temperatura ou baixas HR, ou com o valor de  $Z'$  correspondente ao mínimo de  $Z''$  (parte imaginária) na zona de transição entre as duas contribuições para espectros a altas temperaturas ou altas HR, como é este caso[64], [65].

Nestas condições pode-se dizer que a membrana PFMOE/CB\_6 (78,9% de CB; 21,1% de PFMOE) é mais resistiva do que a PFMOE/CB\_2 (50,0% de CB; 50,0% de PFMOE) pois apresenta valores mais elevados de resistência, o que significa que uma maior quantidade de polímero na membrana reduz a sua resistividade[64].



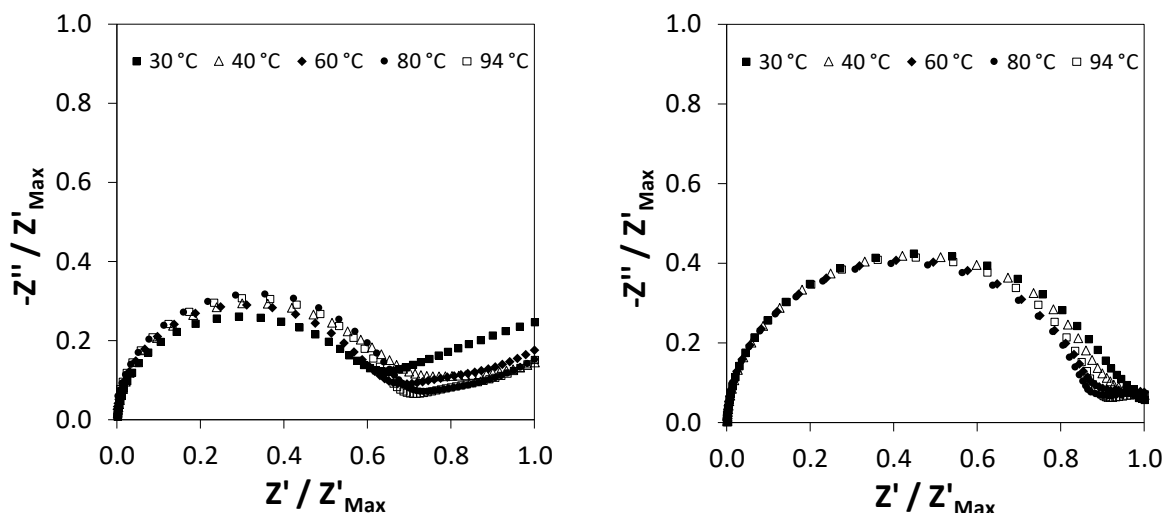


Figura 22 - Espectros de impedância das membranas PFMOE/CB\_2 (esquerda) e PFMOE/CB\_6 (direita) obtidos a várias temperaturas com HR de 80% na configuração *in-plane*.

A Figura 23 mostra os gráficos de Arrhenius da condutividade protônica das membranas compósitas PFMOE/CB\_2 e PFMOE/CB\_6 medidas a temperatura e humidade relativa variáveis. A partir dos espectros da impedância eletroquímica obtém-se o valor da resistência que foi utilizado no cálculo da condutividade, juntamente com a área da secção do provete e a sua distância entre os eléctrodos. De acordo com a Figura 23 é possível concluir que a condutividade aumenta com o aumento da HR, da temperatura e da quantidade de PFMOE na membrana compósita. Por exemplo, para o compósito PFMOE/CB\_2, um aumento na HR de 20 para 98%, a 80 °C, corresponde a um aumento de cerca de 4 ordens de grandeza na condutividade (de  $1,46 \times 10^{-6}$  para  $2,72 \times 10^{-2}$  S cm<sup>-1</sup>, respetivamente), enquanto que, quando aumentando a temperatura de 30 para 94 °C, a 60% de HR, os valores de condutividade registados são superiores em apenas duas ordens de grandeza, sendo estes de  $8,16 \times 10^{-6}$  até  $2,36 \times 10^{-4}$  S cm<sup>-1</sup>, respetivamente. No caso do PFMOE/CB\_6, quando a HR aumenta de 20 para 98%, a 80 °C, a condutividade registada apresenta igualmente um acréscimo em 4 ordens de grandeza (de  $2,46 \times 10^{-6}$  até  $2,42 \times 10^{-2}$  S cm<sup>-1</sup>, respetivamente), ao passo que, elevando a temperatura de 30 até 94 °C, a 60% de HR, há também um aumento na condutividade, mas somente numa ordem de grandeza (de  $9,33 \times 10^{-6}$  até  $9,12 \times 10^{-5}$  S cm<sup>-1</sup>, respetivamente).

Estes resultados indicam que a condutividade depende mais da HR do que da temperatura. Além disso, e dado que a condutividade da CB é muito baixa, mesmo a temperaturas perto dos 100 °C e em condições próximas da saturação ( $7 \times 10^{-5}$  S cm<sup>-1</sup>)[12], a introdução do polímero nas membranas de CB origina nanocompósitos com condutividade protônica, concluindo-se assim que o transporte de prótons se deve essencialmente à presença do grupo de ácido fosfórico no polímero. A condutividade protônica pode também ser relacionada com a CAA e CTI das membranas, assim sendo a membrana compósita PFMOE/CB\_2 que tem maior

quantidade de polímero apresenta uma maior CAA, CTI e condutividade em relação à membrana PFMOE/CB\_6.

Os valores de condutividade protónica obtidos para ambas as membranas são mais baixos quando comparados com outros valores de condutividade obtidos para membranas compósitas de CB com polímeros contendo grupos ácido fosfórico (0,1 S cm<sup>-1</sup>, 98% HR)[14], ou com grupos ácido sulfónico (0,1 S cm<sup>-1</sup>, 94 °C e 98% HR)[12] e com Nafion® (0,14 S cm<sup>-1</sup>, 94 °C e 98% HR)[13], [65]. A baixa condutividade pode ser justificada com a percolação do PFMOE que será menor nos compósitos deste trabalho do que nos outros que já foram estudados. Ou seja, mesmo com o aumento do teor de CB na matriz polimérica, o contacto entre as suas nanofibras não foi suficiente para formar um caminho contínuo através da amostra, a fim de atingir o ponto de percolação, para que a condutividade ocorresse de forma contínua, comprometendo assim os valores da condutividade protónica[66].

Os gráficos da Figura 23 representam a condutividade protónica em função da temperatura. Como apresentam um comportamento linear os dados foram ajustados ao modelo de Arrhenius:

$$\sigma = \sigma_0 \exp[-E_a/(RT^{-1})] \quad (8)$$

onde  $\sigma_0$  é o fator pré-exponencial,  $E_a$  é a energia de ativação para o transporte do protão,  $R$  é a constante dos gases perfeitos e  $T$  a temperatura absoluta.

Os valores estimados da  $E_a$  para o compósito PFMOE/CB\_2 variam de 9–51 kJ mol<sup>-1</sup> e para o compósito PFMOE/CB\_6 variam entre 29–37 kJ mol<sup>-1</sup>. Por comparação com os valores estimados de  $E_a$  para as membranas compósitas com poli(fosfato de metacrilóiloxietilo) (15 – 40 kJ mol<sup>-1</sup>)[14] estes resultados estão relativamente próximos e, poderão estar associados à difusão estrutural dos protões como mecanismo de transporte (mecanismo de *Grotthuss*). Contudo, o compósito PFMOE/CB\_2 apresenta valores mais elevados de  $E_a$ , o que pode sugerir que há maior atração de protões, exercida pela grande concentração de grupos ácido fosfórico[12], em relação ao compósito PFMOE/CB\_6. Contudo, dada a proximidade dos valores estimados de  $E_a$  de ambas as amostras sugere-se que o mecanismo de transporte é o mesmo[14].

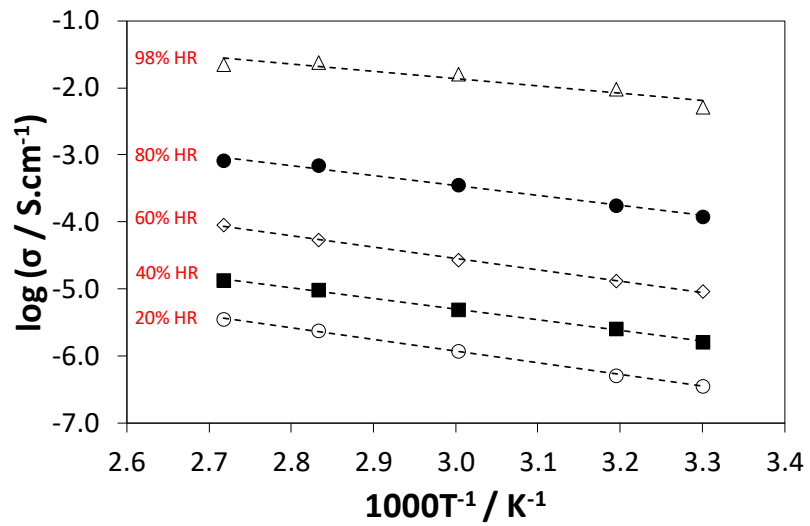
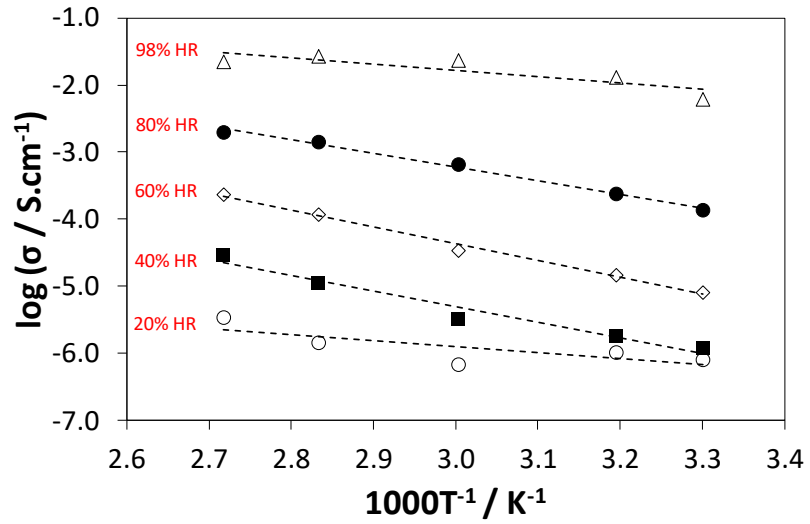


Figura 23 - Condutividade protônica em função da temperatura para as das membranas PFMOE/CB\_2 (em cima) e PFMOE/CB\_6 (em baixo) medidas com diferentes níveis de HR (20–98%).



## **Capítulo 5 – Conclusões e Trabalho Futuro**

No presente trabalho foram desenvolvidas membranas compósitas baseadas em celulose bacteriana (CB) e num polieletrólito com grupos fosfato para aplicação em pilhas de combustível de condução protónica. As várias membranas compósitas foram preparadas através da polimerização radicalar *in situ* do monómero fosfato de bis(2-metacrilóiloxietilo) (FMOE) dentro da estrutura tridimensional da CB. A caracterização detalhada destas membranas incidiu em análises físico-químicas, térmicas e mecânicas, na determinação das capacidades de absorção de água e de troca iónica; e por último, da condutividade protónica. Tendo em conta os resultados obtidos, foi possível tirar as seguintes conclusões:

- As condições reacionais que foram otimizadas (temperatura, proporção mássica de celulose bacteriana e monómero, quantidade de iniciador e tempo) para as reações de polimerização, utilizando o iniciador AAPH e o monómero FMOE, foram eficazes na incorporação do polímero (PFMOE) nas membranas de CB, como confirmado pelos resultados de FTIR-ATR e RMN de  $^{13}\text{C}$  de estado sólido.

-A análise da morfologia dos materiais por microscopia eletrónica de varrimento (SEM) permitiu verificar que a introdução do PFMOE não alterou a estrutura da CB. Pela análise de EDS conclui-se que o fósforo apresenta uma distribuição uniforme na estrutura da CB, sendo um bom indicador da presença e homogeneidade do polímero na membrana compósita.

- Os valores da capacidade de absorção de água das membranas compósitas variam entre  $70,0 \pm 7,4\%$  e  $154,8 \pm 8,4\%$ , sendo que o valor mais elevado corresponde à membrana com maior teor de PFMOE (50,0%).

- A capacidade de troca iónica das membranas estudadas atingiu valores de  $1,14 \text{ mmol g}^{-1}$  e  $3,03 \text{ mmol g}^{-1}$  que podem ser equiparados e até mesmo superiores a compósitos já referenciados na literatura, nomeadamente as membranas PMOEP/CB ( $1,95\text{--}3,38 \text{ mmol g}^{-1}$ ), PSSA/CB ( $0,09\text{--}2,25 \text{ mmol g}^{-1}$ ) e Nafion<sup>®</sup> ( $0,50 \text{ mmol g}^{-1}$ ).

- Os resultados da análise termogravimétrica mostram que as membranas compósitas são termicamente estáveis até  $180 \text{ }^\circ\text{C}$ .

- A incorporação do polímero nas membranas de CB aumentou as suas propriedades mecânicas como resultado da capacidade de reforço da celulose bacteriana, conseguindo-se, por exemplo, valores de módulo de Young de  $8,6 \text{ GPa}$ , força de tensão de  $50,3 \text{ MPa}$  e alongação  $0,77\%$  para o compósito PFMOE/CB\_5 com  $94,3\%$  de CB.

- As condutividades protónicas obtidas foram de  $2,42 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$  para a membrana PFMOE/CB\_6 e de  $2,72 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$  para a membrana PFMOE/CB\_2 a  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $98\%$  de HR, valores estes que são muito superiores aos da condutividade protónica da CB pura,  $7 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ .

Em suma, estas membranas compósitas apresentam propriedades promissoras para uma possível aplicação em pilhas de combustível, contudo este estudo é apenas um contributo preliminar.

O trabalho futuro passará inevitavelmente pelo planeamento fatorial com vista a otimizar a quantidade de polímero nas membranas compósitas e o teste destas membranas compósitas em configuração de pilha de combustível de hidrogénio/ar de forma a avaliar o seu verdadeiro potencial. O seu desempenho será avaliado através da tensão e potência da pilha em função da corrente expressas em curvas de potencial de corrente. Sugere-se também que se faça uma análise termo-oxidativa e um teste da capacidade de inchamento (do inglês *swelling*) das membranas compósitas.

## Referências bibliográficas

- [1] 2003 John Wiley & Sons, Ed., *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 6th ed. .
- [2] Y. Wang, K. S. Chen, J. Mishler, S. C. Cho, and X. C. Adroher, "A review of polymer electrolyte membrane fuel cells: Technology, applications, and needs on fundamental research," *Appl. Energy*, vol. 88, no. 4, pp. 981–1007, 2011.
- [3] B. Smitha, S. Sridhar, and A. A. Khan, "Solid polymer electrolyte membranes for fuel cell applications - A review," *Journal of Membrane Science*, vol. 259, no. 1–2. pp. 10–26, 2005.
- [4] B. C. Steele and A. Heinzel, "Materials for fuel-cell technologies.," *Nature*, vol. 414, no. November, pp. 345–352, 2001.
- [5] G. Alberti and M. Casciola, "Composite Membranes for Medium-Temperature PEM Fuel Cells," *Annu. Rev. Mater. Res.*, vol. 33, no. 1, pp. 129–154, 2003.
- [6] G. Cacciola, V. Antonucci, and S. Freni, "Technology up date and new strategies on fuel cells," *J. Power Sources*, vol. 100, no. 1–2, pp. 67–79, 2001.
- [7] M. Belgacem and A. Gandini, *Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources*. 2008.
- [8] J. Markarian, "Automotive and packaging offer growth opportunities for nanocomposites," *Plast. Addit. Compd.*, vol. 7, no. 6, pp. 18–21, 2005.
- [9] N. Shah, M. Ul-Islam, W. A. Khattak, and J. K. Park, "Overview of bacterial cellulose composites: A multipurpose advanced material," *Carbohydr. Polym.*, vol. 98, no. 2, pp. 1585–1598, 2013.
- [10] J. Xu, L. Zhu, Z. Bai, G. Liang, L. Liu, D. Fang, and W. Xu, "Conductive polypyrrole-bacterial cellulose nanocomposite membranes as flexible supercapacitor electrode," *Org. Electron. physics, Mater. Appl.*, vol. 14, no. 12, pp. 711–718, 2013.
- [11] S. Peng, L. Fan, C. Wei, H. Bao, H. Zhang, W. Xu, and J. Xu, "Polypyrrole/nickel sulfide/bacterial cellulose nanofibrous composite membranes for flexible supercapacitor electrodes," *Cellulose*, vol. 23, no. 4, pp. 2639–2651, 2016.
- [12] T. D. O. Gadim, A. G. P. R. Figueiredo, N. C. Rosero-Navarro, C. Vilela, J. A. F. Gamelas, A. Barros-Timmons, C. P. Neto, A. J. D. Silvestre, C. S. R. Freire, and F. M. L. Figueiredo, "Nanostructured bacterial cellulose-poly(4-styrene sulfonic acid) composite membranes with high storage modulus and protonic conductivity," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 6, no. 10, pp. 7864–7875, 2014.
- [13] T. D. O. Gadim, C. Vilela, F. J. A. Loureiro, A. J. D. Silvestre, C. S. R. Freire, and F. M. L. Figueiredo, "Nafion® and nanocellulose: A partnership for greener polymer electrolyte membranes," *Ind. Crops Prod.*, pp. 1–7, 2015.

- [14] C. Vilela, T. D. O. Gadim, A. J. D. Silvestre, C. S. R. Freire, and F. M. L. Figueiredo, "Nanocellulose/poly(methacryloyloxyethyl phosphate) composites as proton separator materials," *Cellulose*, 2016.
- [15] D. M. Ali and S. K. Salman, "A comprehensive review of the fuel cells technology and hydrogen economy," *41st Int. Univ. Power Eng. Conf. UPEC 2006, Conf. Proceedings*, vol. 1, pp. 98–102, 2006.
- [16] O. Z. Sharaf and M. F. Orhan, "An overview of fuel cell technology: Fundamentals and applications," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 32, pp. 810–853, 2014.
- [17] I. EG&G Technical Services, *Fuel Cell Handbook*, Seventh Ed. Morgantown, West Virginia, 2004.
- [18] F. Barbir, *PEM Fuel Cells: theory and practice*, Second Edi. Academic Press, 2012.
- [19] F. P. R. Hayre, *FUEL CELLS FUNDAMENTALS*, 2nd ed. 2009.
- [20] S. Bhatta, B. Gupta, V. Sethib, and M. Pandey, "Polymer Exchange Membrane (PEM) Fuel Cell: A Review," *Int. J. Curr. Eng. Technol.*, vol. 2, no. 1, pp. 219–226, 2012.
- [21] R. Devanathan, "Recent developments in proton exchange membranes for fuel cells," *Energy Environ. Sci.*, vol. 1, no. 1, p. 101, 2008.
- [22] S. Litster and G. McLean, "PEM fuel cell electrodes," *J. Power Sources*, vol. 130, no. 1–2, pp. 61–76, 2004.
- [23] A. Hermann, T. Chaudhuri, and P. Spagnol, "Bipolar plates for PEM fuel cells: A review," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 30, no. 12, pp. 1297–1302, 2005.
- [24] S. J. Peighambaridoust, S. Rowshanzamir, and M. Amjadi, *Review of the proton exchange membranes for fuel cell applications*, vol. 35, no. 17. Elsevier Ltd, 2010.
- [25] K. A. Mauritz and R. B. Moore, "State of understanding of Nafion," *Chem. Rev.*, vol. 104, no. 10, pp. 4535–4585, 2004.
- [26] C. Heitner-Wirguin, "Recent advances in perfluorinated ionomer membranes: Structure, properties and applications," *J. Memb. Sci.*, vol. 120, no. 1, pp. 1–33, 1996.
- [27] Sigma - Aldrich Co. LLC, "Nafion® perfluorinated membrane," 2016. [Online]. Available: <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/274674?lang=pt&region=PT>. [Accessed: 24-Apr-2016].
- [28] I. Nicotera, T. Zhang, A. Bocarsly, and S. Greenbaum, "NMR Characterization of Composite Polymer Membranes for Low-Humidity PEM Fuel Cells," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 154, no. 5, p. B466, 2007.
- [29] P. Bébin, M. Caravanier, and H. Galiano, "Nafion®/clay-SO<sub>3</sub>H membrane for proton exchange membrane fuel cell application," *J. Memb. Sci.*, vol. 278, no. 1–2, pp. 35–42, 2006.
- [30] D. Wu, T. Xu, L. Wu, and Y. Wu, "Hybrid acid-base polymer membranes prepared for



- application in fuel cells,” *J. Power Sources*, vol. 186, no. 2, pp. 286–292, 2009.
- [31] Q. Li, R. He, J. O. Jensen, and N. J. Bjerrum, “PBI-based polymer membranes for high temperature fuel cells - Preparation, characterization and fuel cell demonstration,” *Fuel Cells*, vol. 4, no. 3, pp. 147–159, 2004.
- [32] O. E. Kongstein, T. Berning, B. Borresen, F. Seland, and R. Tunold, “Polymer electrolyte fuel cells based on phosphoric acid doped polybenzimidazole (PBI) membranes,” *Energy*, vol. 32, no. 4, pp. 418–422, 2007.
- [33] Y. F. Liang, H. Y. Pan, X. L. Zhu, Y. X. Zhang, and X. G. Jian, “Studies on synthesis and property of novel acid-base proton exchange membranes,” *Chinese Chem. Lett.*, vol. 18, no. 5, pp. 609–612, 2007.
- [34] Y.-S. Ye, J. Rick, and B.-J. Hwang, “Water Soluble Polymers as Proton Exchange Membranes for Fuel Cells,” *Polymers (Basel)*, vol. 4, pp. 913–963, 2012.
- [35] C. Zhao, H. Lin, and H. Na, “Novel cross-linked sulfonated poly (arylene ether ketone) membranes for direct methanol fuel cell,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 35, no. 5, pp. 2176–2182, 2010.
- [36] D. Gupta and V. Choudhary, “Studies on novel heat treated sulfonated poly(ether ether ketone) [SPEEK]/diol membranes for fuel cell applications,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 36, no. 14, pp. 8525–8535, 2011.
- [37] J. Ding, C. Chuy, and S. Holdcroft, “Enhanced conductivity in morphologically controlled proton exchange membranes: Synthesis of macromonomers by SFRP and their incorporation into graft polymers,” *Macromolecules*, vol. 35, no. 4, pp. 1348–1355, 2002.
- [38] J. Ding, C. Chuy, and S. Holdcroft, “A self-organized network of nanochannels enhances ion conductivity through polymer films,” *Chem. Mater.*, vol. 13, no. 7, pp. 2231–2233, 2001.
- [39] E. Dashtimoghadam, M. M. Hasani-Sadrabadi, and H. Moaddel, “Structural modification of chitosan biopolymer as a novel polyelectrolyte membrane for green power generation,” *Polym. Adv. Technol.*, vol. 21, no. 10, pp. 726–734, 2010.
- [40] K. Soontarapa and U. Intra, “Chitosan-Based Fuel Cell Membranes,” *Chem. Eng. Commun.*, vol. 193, no. 7, pp. 855–868, 2006.
- [41] P. Mukoma, B. R. Jooste, and H. C. M. Vosloo, “Synthesis and characterization of cross-linked chitosan membranes for application as alternative proton exchange membrane materials in fuel cells,” *J. Power Sources*, vol. 136, no. 1, pp. 16–23, 2004.
- [42] A. R. P. Figueiredo, C. Vilela, C. P. Neto, A. J. D. Silvestre, and C. S. R. Freire, “Bacterial Cellulose-Based Nanocomposites: Roadmap for Innovative Materials,” *Nanocellulose Polym. Nanocomposites Fundam. Appl.*, pp. 17–64, 2014.
- [43] D. Klemm, B. Heublein, H. P. Fink, and A. Bohn, “Cellulose: Fascinating biopolymer and sustainable raw material,” *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 44, no. 22, pp. 3358–3393, 2005.

- [44] F. Esa, S. M. Tasirin, and N. A. Rahman, "Overview of Bacterial Cellulose Production and Application," *Ital. Oral Surg.*, vol. 2, pp. 113–119, 2014.
- [45] J. A. Seo, J. C. Kim, J. K. Koh, S. H. Ahn, and J. H. Kim, "Preparation and characterization of crosslinked cellulose/sulfosuccinic acid membranes as proton conducting electrolytes," *Ionics (Kiel)*, vol. 15, no. 5, pp. 555–560, 2009.
- [46] F. Schmitt, R. Granet, C. Sarrazin, G. MacKenzie, and P. Krausz, "Synthesis of anion exchange membranes from cellulose: Crosslinking with diiodobutane," *Carbohydr. Polym.*, vol. 86, no. 1, pp. 362–366, 2011.
- [47] S. P. Lin, I. Loira Calvar, J. M. Catchmark, J. R. Liu, A. Demirci, and K. C. Cheng, "Biosynthesis, production and applications of bacterial cellulose," *Cellulose*, vol. 20, no. 5, pp. 2191–2219, 2013.
- [48] E. Trovatti, L. S. Serafim, C. S. R. Freire, A. J. D. Silvestre, and C. P. Neto, "Gluconacetobacter sacchari: An efficient bacterial cellulose cell-factory," *Carbohydr. Polym.*, vol. 86, no. 3, pp. 1417–1420, 2011.
- [49] R. E. Cannon and S. M. Anderson, "Biogenesis of bacterial cellulose.," *Crit. Rev. Microbiol.*, vol. 17, no. 6, pp. 435–447, 1991.
- [50] B. R. Evans, H. M. O'Neill, V. P. Malyvanh, I. Lee, and J. Woodward, "Palladium-bacterial cellulose membranes for fuel cells," *Biosens. Bioelectron.*, vol. 18, no. 7, pp. 917–923, 2003.
- [51] D. Klemm, D. Schumann, U. Udhardt, and S. Marsch, "Bacterial synthesized cellulose - Artificial blood vessels for microsurgery," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 26, no. 9, pp. 1561–1603, 2001.
- [52] W. Czaja, A. Krystynowicz, S. Bielecki, and R. M. Brown, "Microbial cellulose - The natural power to heal wounds," *Biomaterials*, vol. 27, no. 2, pp. 145–151, 2006.
- [53] O. Shezad, S. Khan, T. Khan, and J. K. Park, "Production of bacterial cellulose in static conditions by a simple fed-batch cultivation strategy," *Korean J. Chem. Eng.*, vol. 26, no. 6, pp. 1689–1692, 2009.
- [54] Wan W. K., Hutter J. L., Milton L., and Guhados G., "Bacterial cellulose and its nanocomposites for biomedical applications," *Cellul. Nanocomposites*, vol. 938, pp. 221–241, 2006.
- [55] N. F. A. Rahman, L. K. Shyuan, A. Mohamad, and A. A. H. Kadhun, "Review on Biopolymer Membranes for Fuel Cell Applications," *Adv. Energy Sci. Technol. Pts 1-4*, vol. 291–294, pp. 614–617, 2013.
- [56] J. Yang, D. Sun, J. Li, X. Yang, J. Yu, Q. Hao, W. Liu, J. Liu, Z. Zou, and J. Gu, "In situ deposition of platinum nanoparticles on bacterial cellulose membranes and evaluation of PEM fuel cell performance," *Electrochim. Acta*, vol. 54, no. 26, pp. 6300–6305, 2009.
- [57] G. Jiang, J. Qiao, and F. Hong, "Application of phosphoric acid and phytic acid-doped

- bacterial cellulose as novel proton-conducting membranes to PEMFC,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 37, no. 11, pp. 9182–9192, 2012.
- [58] M. Schuster, T. Rager, A. Noda, K. D. Kreuer, and J. Maier, “About the choice of the protogenic group in PEM separator materials for intermediate temperature, low humidity operation: A critical comparison of sulfonic acid, phosphonic acid and imidazole functionalized model compounds,” *Fuel Cells*, vol. 5, no. 3, pp. 355–365, 2005.
- [59] J. Coates, “Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach,” *Encycl. Anal. Chem.*, pp. 10815–10837, 2000.
- [60] A. D. French, “Idealized powder diffraction patterns for cellulose polymorphs,” *Cellulose*, vol. 21, no. 2, pp. 885–896, 2014.
- [61] Nishiyama.Y, Sugiyama.J, Chanzy.H, and Langan.P, “Crystal Structure and Hydrogen Bonding System in Cellulose I $\alpha$  from Synchrotron X-ray and Neutron Fiber Diffraction,” *J Am Chem Soc*, vol. 124, pp. 9074 – 9082, 2002.
- [62] D. Mikkelsen, B. M. Flanagan, G. A. Dykes, and M. J. Gidley, “Influence of different carbon sources on bacterial cellulose production by *Gluconacetobacter xylinus* strain ATCC 53524,” *J. Appl. Microbiol.*, vol. 107, no. 2, pp. 576–583, 2009.
- [63] S. Wang, Q. Liu, Z. Luo, L. Wen, and K. Cen, “Mechanism study on cellulose pyrolysis using thermogravimetric analysis coupled with infrared spectroscopy,” *Front. Energy Power Eng. China*, vol. 1, no. 4, pp. 413–419, 2007.
- [64] N. C. Rosero-navarro, E. M. Domingues, N. Sousa, P. Ferreira, and F. M. Figueiredo, “Protonic conductivity and viscoelastic behaviour of Nafion® membranes with periodic mesoporous organosilica fillers,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 39, no. 10, pp. 5338–5349, 2014.
- [65] R. Yadav and P. S. Fedkiw, “Analysis of EIS Technique and Nafion 117 Conductivity as a Function of Temperature and Relative Humidity,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 159, no. 3, p. B340, 2012.
- [66] C. J. R. Verbeek, “Effect of Percolation on the Mechanical Properties of Sand-filled Polyethylene Composites,” *J. Thermoplast. Compos. Mater.*, vol. 20, no. 2, pp. 137–149, 2007.

