

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA, MINAS
METALÚRGICA E DE MATERIAIS – PPGE3M

TIAGO DE ABREU SIQUEIRA

**OBTENÇÃO DE CAMADAS DE DIFUSÃO GASOSA PARA CÉLULA A
COMBUSTÍVEL DO TIPO PEM UTILIZANDO FIBRAS CURTAS DE
CARBONO FOTO-FUNCIONALIZADAS POR LUZ UV**

Dissertação de Mestrado

Tiago de Abreu Siqueira

Porto Alegre, RS, Brasil

2012

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA, MINAS E MATERIAIS
– PPGE3M

**OBTENÇÃO DE CAMADAS DE DIFUSÃO GASOSA PARA CÉLULA A
COMBUSTÍVEL DO TIPO PEM UTILIZANDO FIBRAS CURTAS DE
CARBONO FOTO-FUNCIONALIZADAS POR LUZ UV**

Trabalho desenvolvido no Laboratório de Pesquisa em Corrosão – LAPEC e no Laboratório de Materiais Poliméricos - LAPOL, da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Área de Concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais

Profº Dr. Sandro Campos Amico

Orientador

Profª Dra. Célia de Fraga Malfatti

Co-orientadora

Porto Alegre, RS, Brasil

2012

A presente dissertação foi realizada interiramente pelo autor, exceto as colaborações as quais serão devidamente citadas nos agradecimentos, no período entre Setembro/2011 e Novembro/2012, na Escola de Engenharia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul sob a orientação do Professor Doutor Sandro Campos Amico e Co-orientação da Professora Doutora Célia de Fraga Malfatti. A dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Engenharia de Materiais pela seguinte banca examinadora.

Comissão examinadora:

Prof^o Dr. Sérgio Henrique Pezzin
UDESC

Prof^a Dr^a. Marly A. M. Jacobi
Instituto de Química UFRGS

Dr^a. Cristiane Miotto Becker
Escola de Engenharia UFRGS

Prof^a Dr^a Célia de Fraga Malfatti
Co-orientadora Escola de
Engenharia UFRGS

Prof^o Dr. Sandro Campos Amico
Orientador Escola de Engenharia UFRGS

Tiago de Abreu Siqueira

“...O mundo não é um grande arco-íris, é um lugar sujo, é um lugar cruel, que não quer saber o quanto você é durão... Ele vai botar você de joelhos e você vai ficar de joelhos se você deixar... Você, eu, ninguém vai bater tão duro como a vida, mas não se trata de bater duro, se trata de quanto você aguenta apanhar e seguir em frente, o quanto você é capaz de aguentar e continuar tentando... Não se trata da força com que você bate se trata de quanto você aguenta apanhar e continuar na luta...”

Rocky Balboa

A minha esposa Letícia Marconatto pelo amor, companheirismo, paciência e acima de tudo pelos ensinamentos sobre a fé.

Aos meus pais Neri e Iraci pelos ensinamentos sobre ética, vida, perseverança e amor atemporal e incondicional.

Ao meu irmão Michel que apesar da minha constante ausência sempre esteve comigo ou em pensamento ou no meu coração.

A todos esses com amor...

AGRADECIMENTOS

Ao laboratório de pesquisa em corrosão (LAPEC) e ao laboratório de polímeros (LAPOL), ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais e a Universidade Federal do Rio Grande do Sul pela oportunidade de realizar o meu mestrado.

A Profa. Dra. Célia de Fraga Malfatti pela orientação, experiência, dedicação e principalmente pela enorme paciência.

Ao Prof. Dr. Sandro Campos Amico que me acolheu sob a sua tutela, acreditou no meu trabalho mesmo sem me conhecer e através das suas atitudes me ensinou muito mais sobre ética e respeito do que jamais aprendi em lugar algum por onde passei, pela sua atenção, disposição, paciência e pela oportunidade de orientação e desenvolvimento deste trabalho.

Aos amigos do LAPEC, Matias e Sandra pela ajuda no início das minhas atividades no laboratório, ao amigo Rogério pelo companheirismo e pelas conversas e desabafos do dia-a-dia, ao amigo Israel pelas conversas descontraídas sobre literatura e filosofia, ao velho amigo Leonardo Marasca pelos diversos “*brainstorms*” nos momentos de bloqueio intelectual e pelo empenho e esforço em sempre auxiliar-me nos momentos de dúvidas.

Ao amigo Msc. Alan Ambrosi do LASEM pelo compartilhamento de seus conhecimentos na área de separação por membranas e permeabilidade gasosa.

Ao amigo Msc. Douglas Marques do Laboratório de Biomateriais pelo auxílio na realização dos ensaios de tração e interpretação dos dados.

Ao Prof^o Dr. Daniel E. Weibel, por me aturar a mais de 2 anos tomando seu café no LAFOS.

Aos amigos Dagoberto, Leandro, Felipe e Ricardo pela amizade e companheirismo, por estarem sempre presentes nos momentos de dúvida, tristeza e alegria, pelas horas e horas de conversas sobre a vida, a ciência e tudo mais.

A todos que participaram direta ou indiretamente deste trabalho o meu sincero agradecimento, pois sem vocês nada disso seria possível.

1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS.....	3
2.1. Objetivos Específicos	3
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
3.1. Células a combustível	4
3.2. Princípio de Funcionamento das células a combustível	6
3.3. Tipos de célula a combustível.....	9
3.4. Células a combustível do tipo PEMFC.....	11
3.4.1. Eletrólito	11
3.4.2. Eletrodos.....	12
3.4.3. Camada de difusão gasosa.....	13
3.4.4. Características das camadas de difusão gasosa	16
3.5. Componentes comuns da CDG.....	20
3.5.1. Fibra de Carbono	20
3.5.2. Partículas de Carbono.....	20
3.5.3. Papel de Carbono.....	21
3.5.4. Agentes Hidrofóbicos	21
4. METODOLOGIA	23
4.1. Materiais	23
4.2. Produção da Camada de Difusão de Gás	23
4.2.1. Rotas preliminares	23
4.2.2. Rota otimizada.....	24
4.3. Pós-tratamento	26
4.3.1. Foto-funcionalização hidrofóbica.....	26
4.4. Caracterização.....	27
4.4.1. Morfologia.....	27
4.4.2. Ângulo de contato em água (WCA – Water Contact Angle)	28

4.4.3.	Permeabilidade gasosa.....	30
4.4.4.	Condutividade elétrica.....	33
4.4.5.	Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier com Refletância Total Atenuada (FTIR-ATR)	35
4.4.6.	Ensaio de tração.....	35
4.4.7.	Análise térmica.....	36
5.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	36
5.1	Rotas preliminares	36
5.1.1	Produção das CDG's com resina fumárica	36
5.1.2	Produção das CDG's com resina de polisulfona	37
5.1.3	Tratamento superficial via deposição de vapor hidrofóbico	39
5.2	Rota otimizada de preparo das CDG's	40
6	CONCLUSÕES	52
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	54
8	REFERÊNCIAS	55

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Esquema simplificado do funcionamento de uma célula a combustível do tipo PEMFC.	7
Figura 2: Transporte de gases, prótons e elétrons em uma célula PEMFC.	8
Figura 3: Estrutura de um éter polivinílico perfluorado.	12
Figura 4: Imagens de MEV de tecido de carbono (a) (Avcarb 1071) e (b) papel de carbono (Avcarb P50).	14
Figura 5: Imagens de MEV e de microscopia óptica de (a) CDG sem revestimento de PTFE e (b) CDG totalmente revestida com PTFE.	15
Figura 6: Estrutura dos cátodos (a) sem MPL e (b) com MPL atuando no gerenciamento de água.	16
Figura 7: Efeito de poros: (a) hidrofílicos, (b) hidrofóbicos e (c) hidrofóbicos de maior dimensão, mostrando o transporte de água.	17
Figura 8: Representação esquemática da molhabilidade ideal de uma GDL tratada com a MPL.	18
Figura 9: Fluxograma experimental da obtenção das CDG's.	26
Figura 10: Imagem da câmara de foto-funcionalização montada no LAFOS.	27
Figura 11: Ilustração da interação de uma gota sobre uma superfície ideal uniforme indicando os parâmetros de interesse para o ângulo de contato.	28
Figura 12: Sistema de medição ângulo de contato em água (WCA) montado no LAPEC (a), com detalhamento dos componentes (b).	30
Figura 13: Sistema de permeação gasosa.	31
Figura 14: Ilustração do aparato utilizado para a medir resistência elétrica.	34
Figura 15: Análise de WCA da amostra produzida com resina fumárica: a) antes do tratamento ($51,8^\circ$), e b) depois do tratamento superficial ($85,2^\circ$).	37

Figura 16: Imagens de WCA da amostra obtida com resina de polisulfona: a) antes do tratamento (54,5°), e b) depois do tratamento superficial (62,5°).	38
Figura 17: Imagem esquemática do reator fotoquímico utilizado para a funcionalização assistida por luz UV.....	39
Figura 18: Possíveis mecanismos de reação para a ação da Luz UV no trimetóxi-propilsilano (TMPSi).	40
Figura 19: Espectros de FTIR-ATR da amostra TPUSi 3 não irradiada e irradiada por 30, 60 e 120 min.	41
Figura 20: Mecanismo de reação proposto para a foto-funcionalização por luz UV.....	41
Figura 21: TGA da amostra TPUSi 1 após o tratamento superficial.....	42
Figura 22: TGA da amostra TPUSi 2 (a) e da amostra TPUSi 3 (b).	43
Figura 23: Imagens de MEV da amostra TPUSi 1.	44
Figura 24: Imagens de MEV da amostra TPUSi 2.	45
Figura 25: Imagens de MEV da amostra TPUSi 3.	46
Figura 26: Curvas típicas obtidas dos ensaios de tração realizados nas amostras.....	47
Figura 27: Amostra TPUSi 1 tratada com luz UV por 60 (a) e 120 min (b); amostra TPUSi 2 tratada com luz UV por 60 (c) e 120 min (d) e amostra TPUSi 3 tratada com luz UV por 60 (e) e 120 min (f).	48
Figura 28: Variação do ângulo de contato com o tempo de envelhecimento da amostra TPUSi 1 (a), TPUSi 2 (b) e TPUSi 3 (c).	49
Figura 29: Representação esquemática de três diferentes padrões de contato entre as fibras: corpo a corpo (a), final de corpo (b) e ponta-a-ponta (c).	51

INDICE DE TABELAS

Tabela 1: Tipos de células a combustível e suas principais características.	10
Tabela 2: Descrição dos componentes de um conjunto membrana-eletrodos.....	13
Tabela 3: Quantidades e proporções dos componentes das CDG's.	25
Tabela 4: Resultados das análises de Permeabilidade gasosa em O ₂	47
Tabela 5: Valores médios para o ensaio de tração.....	48
Tabela 6: Ângulo de contato em água obtido pelo método da gota séssil.....	49
Tabela 7: Condutividade elétrica das amostras antes do tratamento superficial.	50
Tabela 8: Condutividade elétrica das amostras após o tratamento superficial com luz UV por 120 min.....	50

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

A	Área
AFC	Célula a combustível alcalina
ASTM	Sociedade Americana para testes e materiais
Barrer	Unidade de permeabilidade
CDG	Camada de difusão gasosa
CFG	Canal de fluxo de gás
CL	Camada catalítica
CO_3^{2-}	Íon carbonato
DBFC	Célula a combustível de borohidreto direto
DEFC	Célula a combustível de etanol direto
DMFC	Célula a combustível de metanol direto
e^-	Elétron
FEP	Etileno-propileno fluorado
FTIR-ATR	Infravermelho por transformada de Fourier com refletância total atenuada
GPU	Unidade de permeabilidade
H^+	Íon hidrogênio
H_2O_2	Peróxido de hidrogênio
H_3O^+	Íon hidrônio
L	Espessura
MCFC	Célula a combustível de carbonato fundido
MEA	Conjunto eletrodo-membrana
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MPL	Camada microporosa
N	Número de mol
NPC	Nano partículas de carbono
O^{2-}	Íon oxigênio
OH^-	Íon hidroxila
P	Pressão
PAFC	Célula a combustível de ácido fosfórico

PAN	Poliacrilonitrila
PCFC	Célula a combustível de cerâmica protônica
PEM	Membrana trocadora de prótons
PEMFC	Célula a combustível por membrana trocadora de prótons
PTFE	Politetrafluoretileno
PU	Poliuretano
R	Constante dos gases
SO ₃ -H ⁺	Grupo ácido sulfônico
SOFC	Célula a combustível de óxido sólido
T	Temperatura
t	Tempo
TGA	Análise termogravimétrica
TMPSi	Trimetoxipropilsilano
UV	Ultravioleta
V	Volume
WCA	Ângulo de contato em água

SÍMBOLOS GREGOS

λ	Comprimento de onda
Θ	Teta – ângulo
ΔP	Varição de pressão

RESUMO

As células a combustível do tipo PEMFC necessitam de alta durabilidade, eficiência e custo baixo de produção para que tenham aplicação prática. Um dos componentes da célula denominado MEA (Membrane Electrode Assembly) é composto por uma membrana trocadora de prótons e por camadas de difusão gasosa (CDG) que devem ser altamente condutores, porosos e hidrofóbicos. CDGs com alta hidrofobicidade são geralmente preparadas com revestimentos à base de Nafion® e PTFE (politetrafluoretileno) sobre a superfície do substrato (polímero reforçado com fibra/papel de carbono). No entanto, alguns estudos têm demonstrado que o desempenho das CDG's tende a diminuir com o aumento de PTFE na superfície. O presente trabalho apresenta um método de tratamento superficial através de modificação assistida por radiação UV na presença do agente hidrofóbico Trimetóxi-propilsilano (TMPSi). Foram realizadas modificações superficiais inserindo grupos hidrofóbicos na superfície da CDG por meio da imersão da mesma em H₂O₂ 10% por 2 minutos, seguida da irradiação (254 nm) na presença de TMPSi por 60 e 120 min. Aplicou-se também um tratamento térmico a 80 °C por 120 minutos após a irradiação. As amostras foram caracterizadas quanto à molhabilidade por monitoramento do ângulo de contato (WCA - *water contact angle*), que evidenciou um aumento de aproximadamente 30° no WCA para as amostras. Análises de FTIR-ATR evidenciaram a evolução das ligações químicas realizadas na superfície do polímero e medidas de condutividade elétrica mostraram que houve um decréscimo menor com o tratamento superficial por fotofuncionalização hidrofóbica do que com os tratamentos a base de PTFE. Os resultados evidenciaram a eficiência do tratamento proposto para a produção de CDGs hidrofóbicas em alternativa aos tratamentos convencionais com PTFE e a um custo reduzido.

ABSTRACT

The PEMFC type fuel cell requires high durability, efficiency and low production cost to achieve wide-spread practical application. One of the components of the cell, called MEA (Membrane Electrode Assembly), comprises a proton exchange membrane and gas diffusion electrodes (GDL) that must be highly conductive, porous and hydrophobic. The highly hydrophobic GDL are usually prepared with coatings based on PTFE (polytetrafluoroethylene) on the surface of the substrate (fiber reinforced polymer/carbon paper), even though some studies have shown that the performance of CDG's tends to decrease with increasing PTFE surface. This work focuses on a surface treatment method assisted by UV radiation in the presence of a hydrophobic agent (trimetoxipropylsilane - TMPSi). Surface modifications were carried out by inserting hydrophobic groups on the surface of CDG by its immersion on 10% H₂O₂ solution for 2 min, followed by irradiation (254 nm) in the presence of TMPSi for 60 and 120 min. A heat treatment, 80 °C for 120 min, was also applied after irradiation. The samples were characterized, among others, by WCA (water contact angle) which showed an increase of nearly 30°, whereas FTIR-ATR showed change in chemical bonds on the polymer surface. Conductivity measurements showed higher values with the hydrophobic photo-functionalization surface treatment than the treatments based on PTFE. The results evidenced the effectiveness of the proposed treatment for the production of hydrophobic CDGs as an alternative to conventional PTFE treatments and at low cost.

1. INTRODUÇÃO

As células a combustível de membrana trocadora de prótons (PEMFC) são dispositivos promissores para a conversão de energia, neste caso, energia química em energia elétrica, sem recorrer à combustão. Células a combustível do tipo PEMFC são consideradas fontes de energia limpa e eficiente para aplicações automotivas, portáteis e residenciais. A baixa temperatura de operação (em torno de 70 °C) promove várias vantagens para a PEMFC, permitindo uma inicialização rápida e boas características transitórias que são ideais para operação em curto prazo. No entanto, a baixa temperatura de operação também causa vários problemas, como a exigência de dispendiosos catalisadores de metais nobres para as reações eletroquímicas e a presença de água líquida em seu interior.

Água é essencial para o funcionamento da PEMFC. Os eletrólitos da PEMFC funcionam corretamente quando suficientemente hidratados. Assim, os fluxos de gás combustível e oxidante são geralmente fornecidos após umidificação correta para evitar a falha da PEM por falta de água. No entanto, quando há vapor d'água em excesso, a água condensa formando líquido e enchendo os poros da camada catalítica e da camada de difusão gasosa (CDG), limitando o fluxo de gases e portanto impactando diretamente no desempenho da PEMFC, especialmente a operação em início rápido e repetido¹.

A camada de difusão gasosa é uma parte crítica de qualquer PEMFC. A CDG promove a transferência de combustível gasoso para a camada catalítica (CL) da célula a combustível² e deve ser eletricamente condutora para possibilitar a reação redox na CL e para auxiliar na gestão de água, permitindo que apenas uma quantidade moderada de água esteja disponível para a hidratação da membrana. A CDG é tipicamente baseada em carbono, normalmente papel de carbono ou tecido de fibras de carbono, tratado hidrofobicamente com uma fina camada microporosa (MPL) composta de partículas de carbono e agente hidrofóbico. Estudos mostraram que as propriedades da GDL e da MPL desempenham um papel vital no balanço hídrico e no desempenho da célula a combustível PEMFC³. No entanto, alguns estudos têm demonstrado que o desempenho das CDG's tende a diminuir com o aumento de PTFE na superfície.

Outra possibilidade, ainda pouco estudada, é a produção de camadas de difusão gasosa à base de fibras curtas de carbono dispersas em resina polimérica ao invés de partir de um substrato estruturado (papel ou tecido de carbono), pode-se utilizar também, com o intuito de diminuir a influência do tratamento superficial no desempenho da CDG, um tratamento superficial alternativo pela irradiação de luz ultravioleta na presença de agentes hidrofóbicos como o trimetóxi-propilsilano. Esta CDG tem o potencial de apresentar um custo reduzido ainda assim com propriedades adequadas para uma CDG para células a combustível PEMFC.

2. OBJETIVOS

O objetivo geral deste estudo foi elaborar uma camada de difusão de gás (CDG) utilizando uma dispersão de fibras curtas de carbono em resina polimérica poliuretana tratada superficialmente por foto-funcionalização hidrofóbica, visando sua aplicação como um componente da célula a combustível do tipo PEMFC a um custo reduzido.

2.1. *Objetivos Específicos*

- Definir a melhor proporção de fibras de carbono e resina PU na dispersão para a obtenção da CDG.
- Variar a quantidade de partículas de carbono na resina PU a fim de aumentar a condutividade elétrica da CDG.
- Obter uma camada de difusão gasosa com características hidrofóbicas utilizando a técnica de tratamento superficial por foto-funcionalização hidrofóbica assistida por luz UV ($\lambda = 254 \text{ nm}$) na presença de agente hidrofóbico trimetoxipropilsilano.
- Caracterizar as CDG's quanto à morfologia, condutividade elétrica, hidrofobicidade, resistência mecânica e permeabilidade gasosa.
- Desenvolver um sistema que permita a medição de permeabilidade gasosa.
- Desenvolver um equipamento capaz de realizar medições de ângulo de contato em água (WCA).

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Células a combustível

Células a combustível são, em princípio, baterias de funcionamento contínuo, ou seja, conversores diretos de energia química em elétrica, capazes de gerar corrente contínua por meio de suprimento de combustível e oxidante do meio externo. Dentre os diversos tipos de células a combustível disponíveis, as baseadas no uso de membrana polimérica condutora de prótons (PEMFCs) têm características que tornam seu uso viável tanto para aplicações estacionárias quanto para as portáteis ou até mesmo automotivas (com o uso de um motor elétrico). No entanto, barreiras relacionadas ao elevado custo, entre outras, ainda impedem a aplicação massiva de sistemas de PEMFCs, o que tem direcionado algumas pesquisas à busca por materiais alternativos, de menor custo⁴.

Devido à crescente preocupação a respeito do esgotamento dos recursos energéticos baseados em petróleo e também pela sua alta eficiência energética e baixas emissões, a tecnologia das células a combustível tem recebido muita atenção nos últimos anos. As células a combustível, que são classificadas de acordo com o eletrólito utilizado, são dispositivos eletroquímicos que convertem diretamente a energia química armazenada nos combustíveis, como o hidrogênio, em energia elétrica⁴. Há mais de 30 anos estão em desenvolvimento diferentes tipos de células a combustível: células de alta temperatura de operação (SOFC: Célula a combustível de óxido sólido e MCFC: Célula a combustível de carbonato fundido), e as células de baixa temperatura de operação (AFC: Célula a combustível alcalina; PAFC: Célula a combustível de ácido fosfórico e PEMFC: Célula a combustível por membrana trocadora de prótons)⁵.

As células a combustível são consideradas uma das principais tecnologias para o futuro, muito embora a história das células na verdade já perfaça quase dois séculos. Há bastante controvérsia sobre quem descobriu o princípio da célula a combustível. De acordo com o Departamento de Energia dos Estados Unidos, foi o químico alemão Friedrich Schönbein, que em 1838 conduziu a primeira pesquisa científica sobre o

funcionamento de uma célula a combustível e cujo trabalho foi publicado em *Philosophical Magazine* na edição de janeiro de 1839⁶. Em contrapartida, Grimes⁷ afirma que foi Sir William Robert Grove quem introduziu o conceito de célula de combustível a hidrogênio. Grove descobriu que imergindo a extremidade de dois eletrodos de platina em uma solução de ácido sulfúrico e outras duas extremidades em recipientes separados e selados contendo oxigênio e hidrogênio, uma corrente constante era observada fluindo entre os eletrodos. Nos recipientes selados, juntamente com os respectivos gases, foi encontrada água e, conforme a corrente fluía, o nível da água subia. O próximo passo foi perceber que a combinação dos pares de eletrodos ligados em série produzia uma maior queda de tensão, criando assim o que chamou de bateria de gás, isto é, a primeira célula a combustível⁸.

Os esforços para o desenvolvimento das células a combustível continuaram e em 1889, Ludwig Mond e Charles Langer tentaram construir o primeiro dispositivo prático. O interesse industrial nas células a combustível iniciou em 1960 quando o programa espacial americano (*National Aeronautics and Space Administration* - NASA) escolheu as células a combustível para fornecer a alimentação a bordo em uma série de missões espaciais tripuladas após descartar reatores nucleares devido ao alto risco, baterias em virtude do alto peso e curta duração e energia solar devido ao custo e também ao peso elevado. As células a combustível forneceram energia para as naves espaciais Gemini e Apollo e desempenharam papel chave no desembarque do homem na lua.

Atualmente há muito espaço para o uso de células a combustível⁹. A eletricidade em muitas instalações, como hospitais, bancos, escolas e edifícios nos EUA, Japão e Alemanha, é fornecida por células a combustível. Existe aplicação direta em aviões, navios, trens, ônibus, carros, motos, caminhões e empilhadeiras, e existem inúmeras unidades de veículos movidos por células a combustível em operação em vários países fornecendo energia baseadas na tecnologia de células a combustível¹⁰. Também, há um mercado crescente para telefones celulares, laptops e aparelhos elétricos portáteis⁶.

Especificamente com relação às células a combustível do tipo PEM, a principal aplicação se concentra no transporte primário em virtude do seu potencial energético e do seu baixo impacto ao meio ambiente quando comparadas aos combustíveis fósseis.

As principais companhias automotivas preferem trabalhar com células do tipo PEMFC devido a sua alta densidade de potência, baixa temperatura de operação e suas propriedades dinâmicas em comparação aos outros tipos de células.

Outras aplicações de PEMFC incluem a geração de energia elétrica distribuída, estacionária e portátil. Sistemas de geração distribuída foram primariamente projetados para que, além da energia, o calor gerado também fosse aproveitado no aquecimento das residências, aumentando a eficiência global⁶. No entanto o custo elevado de produção das PEMFCs acaba sendo uma barreira importante, que inibe a aplicação generalizada na área de geração distribuída. Geradores de segurança para bancos, hospitais e empresas de telecomunicação mantém grande interesse no uso dessa tecnologia em virtude de suas características ecológicas e de desempenho. Outra área promissora é a fonte de alimentação portátil, pois a capacidade de armazenamento de energia das baterias convencionais é limitada, enquanto a célula a combustível pode ser alimentada constantemente com o combustível, mantendo o funcionamento dos equipamentos por mais tempo⁶.

Os maiores obstáculos para a comercialização disseminada das células à combustível do tipo PEM são a durabilidade e o custo. Componentes das células tais como o MEA (conjunto eletrodo membrana) sofrem degradação durante longos períodos de operação. O tempo de vida exigido para uma célula a combustível comercial é de mais de 5000 h de operação para veículos leves e mais de 40000 h para geração de energia estacionária, com um declínio de desempenho menor do que 10%. Atualmente, a maioria das células apresenta diminuição de desempenho logo após c.a. 2000 h de operação, para células a combustível para veículos leves, e 20000 h para células de geração estacionária, o que causa apreensão por parte dos possíveis usuários¹¹.

3.2. Princípio de Funcionamento das células a combustível

Como mostrado no esquema simplificado da Figura 1, células a combustível são, a princípio, baterias de funcionamento contínuo, que produzem corrente contínua pela

combustão eletroquímica a frio de um combustível gasoso, geralmente hidrogênio⁽⁵⁾. O hidrogênio é oxidado a prótons em um eletrodo de difusão gasosa, liberando elétrons, segundo a reação:



No eletrodo oposto, também de difusão gasosa, considerando-se as células do tipo membrana trocadora de prótons (meio ácido), tem-se a reação:



Sendo a reação global, que é acompanhada da liberação de calor, descrita da seguinte forma:

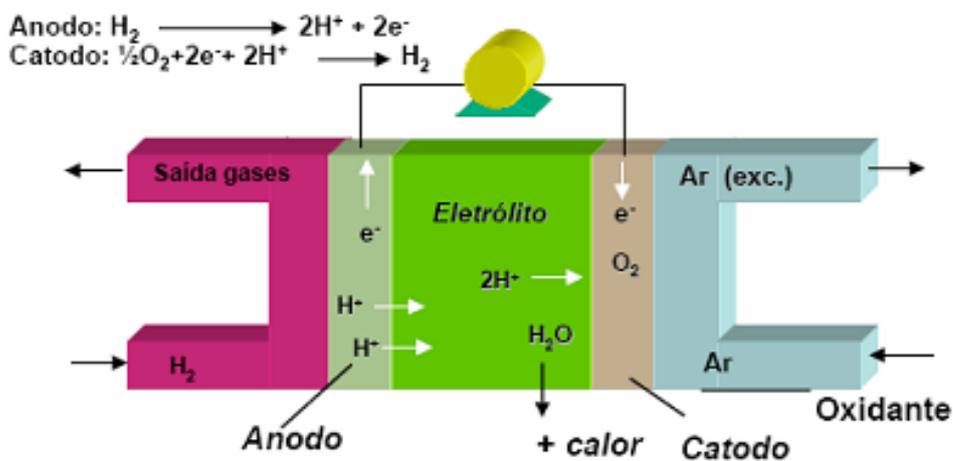


Figura 1: Esquema simplificado do funcionamento de uma célula a combustível do tipo PEMFC.

(Adaptado de 13).

Em uma célula a combustível típica, combustíveis gasosos são alimentados continuamente para o ânodo (eletrodo negativo) e um agente oxidante é alimentado continuamente para o cátodo (eletrodo positivo), sendo que as reações eletroquímicas ocorrem nos eletrodos para produzir uma corrente elétrica. Os prótons atravessam o eletrólito no sentido do cátodo. No cátodo, os elétrons e os prótons reagem com oxigênio retirado do ar formando moléculas de água e liberando calor devido à reação exotérmica e gerando como produto vapor d'água. Na Figura 2, observa-se o transporte dos gases, elétrons e prótons no interior das PEMFC's. Em alguns casos o hidrogênio utilizado pela célula a combustível não está na sua forma mais pura (H_2) podendo estar misturado a outros elementos presentes num gás combustível, tal como o gás natural e o álcool (etanol), e tem que ser separado desses outros elementos previamente com a utilização de um reformador que promoverá essa separação.

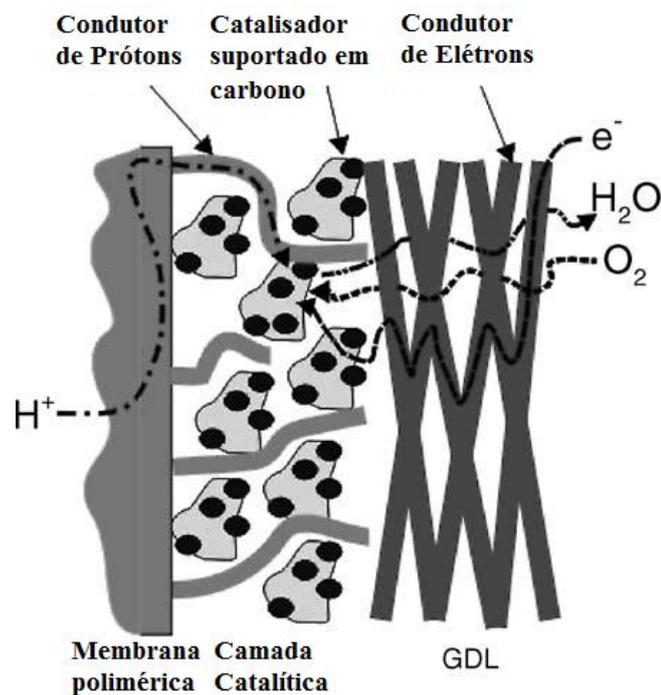


Figura 2: Transporte de gases, prótons e elétrons em uma célula PEMFC (Adaptada de 12).

Uma célula a combustível, apesar de ter componentes e características semelhantes às de uma bateria comum, difere em vários aspectos. A bateria é um dispositivo de armazenamento de energia e a energia máxima disponível é determinada pela quantidade de reagentes químicos armazenados dentro da própria bateria. A bateria só deixa de produzir energia elétrica quando os reagentes químicos são consumidos. A célula a combustível, por outro lado, é um dispositivo de conversão de energia que tem a capacidade de produzir energia elétrica enquanto o combustível e o oxidante forem fornecidos para os eletrodos¹³.

Na prática, as células a combustível podem ser combinadas para formar uma pilha de células a combustível (em inglês *stack*). As células são conectadas em série para obter a tensão de saída desejada. Um interconector conecta o ânodo de uma célula com o cátodo da célula adjacente. A pilha de células a combustível pode ser configurada em série, em paralelo, ou ainda unitária, dependendo do tipo de aplicação. O número de células conectadas determina a tensão total¹⁴.

3.3. Tipos de célula a combustível

As células a combustível podem ser classificadas de acordo com a escolha do eletrólito e do combustível, que determinam as reações no eletrodo e o tipo de íon que é transportado através do eletrólito¹⁵, e também pela faixa de temperatura de operação. Atualmente, sete principais tipos de células a combustível estão em desenvolvimento^{4,16}:

- (a) Célula a combustível por membrana trocadora de prótons ou Célula a combustível de eletrólito polimérico (PEMFC ou PEFC).
- (b) Célula a combustível de etanol direto (DEFC).
- (c) Célula a combustível alcalina (AFC).
 - (c.1) Célula a combustível de cerâmica protônica (PCFC).
 - (c.2) Célula a combustível de borohidreto direto (DBFC).

(d) Célula a combustível de ácido fosfórico (PAFC).

(e) Célula a combustível de carbonato fundido (MCFC).

(f) Célula a combustível de óxido sólido (SOFC).

(g) Célula a combustível de metanol direto (DMFC).

Na Tabela 1 estão representados os diferentes tipos de células a combustível classificados de acordo com o eletrólito de fabricação e sua temperatura de operação, bem como suas características principais. A baixa temperatura de operação está na faixa de 50-250 °C (para PEMFC, AFC e PAFC) e a alta temperatura de operação está na faixa de 600-1000 °C (para MCFC e SOFC)¹⁷. Atualmente, o desenvolvimento de células procura a não dependência das mesmas de gases puros para o combustível, mas sim de, por exemplo, gás natural ou mesmo metanol. Por sua vez, para agente oxidante, o uso de ar atmosférico é preferível a oxigênio puro¹⁵.

Tabela 1: Tipos de células a combustível e suas principais características².

Tipo	Eletrólito (espécie transportada)	Faixa de Temp. (°C)	Vantagens	Desvantagens	Aplicações
Alcalina (AFC)	KOH (OH ⁻)	60 - 90	- Alta eficiência (83% teórica)	- Sensível a CO ₂ - Gases ultra puros, sem reforma do combustível	- Espaçonaves - Aplicações militares
Membrana (PEMFC)	Polímero: Nafion® (H ₃ O ⁺)	80 - 90	- Altas densidade de - Operação flexível	- Custo da membrana potência e eficiência - Contaminação do catalisador com CO	- Veículos automotores e catalisador - Espaçonaves - Mobilidade
Ácido fosfórico (PAFC)	H ₃ PO ₃ (H ₃ O ⁺)	160 - 200	- Maior desenvolvimento tecnológico	- Controle da porosidade do eletrodo - Sensibilidade a CO - Eficiência limitada pela corrosão	- Unidades estacionárias - Unidades estacionárias (100 kW a alguns MW) - Cogeração eletricidade/calor
Carbonatos fundidos (MCFC)	Carbonatos Fundidos (CO ₃ ²⁻)	650 - 700	- Tolerância a CO/CO ₂ - Eletrodos à base de Ni	- Problemas de materiais - Necessidade da reciclagem de CO ₂ - Interface trifásica de difícil controle	- Unidades estacionárias de algumas centenas de kW - Cogeração eletricidade/calor
Cerâmicas (SOFC)	ZrO ₂ (O ²⁻)	800 - 900	- Alta eficiência (cinética favorável) - A reforma do combustível pode ser feita na célula	- Problemas de materiais - Expansão térmica - Necessidade de pré-reforma	- Unidades estacionárias de 10 a algumas centenas de kW - Cogeração eletricidade/calor

3.4. Células a combustível do tipo PEMFC

Os principais componentes de uma célula a combustível são: a camada de eletrólito e os eletrodos de difusão gasosa¹⁸. No caso das células PEMFC, os eletrodos são compostos de partículas de carvão ativado de cerca de 0,5 mm, dopados com Pt e agregados com Nafion[®]. As células são montadas eletricamente em série e sobrepostas, formando um empilhamento. Utiliza-se a denominada placa bipolar, que separa o ânodo de uma célula do cátodo da célula seguinte. As unidades de célula são normalmente dispostas verticalmente. Os principais componentes da célula PEMFC serão melhor detalhados a seguir.

3.4.1. Eletrólito

A membrana ou eletrólito das células-combustível tipo PEM é um polímero sólido que serve para a comunicação iônica entre ânodo e cátodo, tendo também a função de separar os dois gases reagentes e de fazer o isolamento elétrico dos dois eletrodos. Este tipo de eletrólito permite rápido transporte de prótons e altas densidades de corrente¹⁹. Além disso, por ser polimérica, problemas com corrosão são raros, porém a temperatura de operação deve ser mais baixa para evitar a degradação do polímero.

As primeiras membranas utilizadas em células à combustível eram de ácido sulfônico com poliestireno, e apresentavam sérios problemas de gerenciamento de água e uma curta vida útil. No final da década de 1960, a empresa DuPont lançou a membrana de ácido sulfônico perfluorado, que passou a ser vendida com o nome Nafion[®]. As membranas Nafion[®] consistem de uma base de politetrafluoretileno (PTFE), registrado pela DuPont como Teflon[®], ligada através de átomos de oxigênio a um poliétervinil perfluorado que contém um grupo ácido sulfônico no final da cadeia, conforme pode ser observado na Figura 3: Estrutura de um éter polivinílico perfluorado¹⁴. O grupo ácido sulfônico ($\text{SO}_3\text{-H}^+$) no final da cadeia é o responsável pela capacidade de troca de prótons do polímero¹⁹, de forma que a condutividade iônica do eletrólito é controlada pelo número de grupos sulfônicos apresentados¹⁵.

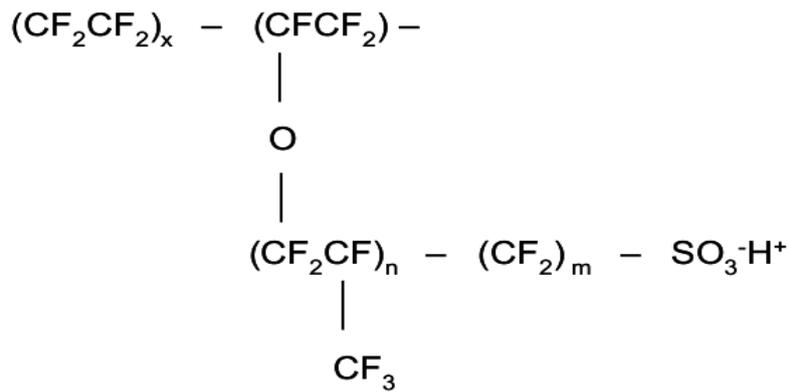


Figura 3: Estrutura de um éter polivinílico perfluorado¹⁴.

As células-combustível do tipo PEM necessitam que seu eletrólito contenha uma quantidade suficiente de água para que sua condutividade de prótons seja mantida. Além disso, a permeabilidade dos gases reagentes e as propriedades mecânicas da membrana dependem da sua umidificação. Por outro lado, essa quantidade de água não pode ser exagerada, para evitar seu encharcamento, o que levaria ao aumento da sua espessura e à obstrução dos poros dos eletrodos com água, ocasionando a redução da eficiência da célula-combustível. Desta forma, um balanço de água é necessário durante sua operação para que um bom desempenho seja alcançado^{15,20}.

3.4.2. Eletrodos

O ânodo e o cátodo das células-combustível tipo PEM modernas são eletrodos difusores de gás (GDE's – *Gas Diffusion Electrodes*), sendo constituídos por uma fina camada porosa de grande área catalítica associada a uma camada difusora de gás (CDG), a qual é condutora de eletricidade¹⁹. Em geral, as CDG's são vendidas separadamente do conjunto membrana-eletrólito (MEA – *Membrane Electrode Assembly*). No presente texto, define-se por MEA todo o conjunto formado pelo eletrólito, pelas camadas catalíticas e pelas CDG's. Nessa configuração, os eletrodos são compostos pelos conjuntos formados pelas camadas catalíticas e pelas CDG's. Na Tabela 2 estão descritas as funções dos diferentes componentes da MEA.

3.4.3. Camada de difusão gasosa

Um componente comum das células a combustível de hidrogênio do tipo PEM são as camadas de difusão gasosa (CDG), que são estruturas fibrosas tridimensionais microestruturadas. A Figura 4 mostra dois exemplos desses materiais, um tecido de carbono (Avcarb 1071) e um papel de carbono (Avcarb P50). As CDG's possuem diferentes finalidades nas PEMFC's, como proporcionar suporte mecânico para a camada catalítica no conjunto membrana-eletrodo, prover caminhos para o transporte de gases e excesso de água, e também para dissipação de calor e condução eletrônica.

Tabela 2: Descrição dos componentes de um conjunto membrana-eletrodos²⁰.

Componente	Funções
Camada difusora de gás do ânodo (CDG)	Suprimento e distribuição do combustível (hidrogênio)
	Condução dos elétrons
	Remoção de calor da zona de reação
	Suprimento de vapor d'água para a membrana
Camada catalítica do ânodo	Catálise da reação do ânodo
	Condução de prótons para a membrana
	Condução de elétrons para a CDG (ânodo)
	Transporte de água para a membrana
	Transporte de calor
Membrana de troca de prótons (eletrólito)	Condução dos prótons para o cátodo
	Transporte de água
	Isolante elétrico/eletrônico
Camada catalítica do cátodo	Catálise da reação do cátodo
	Transporte de oxigênio para a região de reação
	Condução de prótons da membrana para a região de reação
	Condução de elétrons da CDG (cátodo) para a zona de reação
	Remoção de água da zona de reação para a CDG (cátodo)
	Geração e remoção de calor
Camada difusora de gás do ânodo	Suprimento e distribuição do oxidante (oxigênio/ar)
	Condução dos elétrons até a zona de reação
	Remoção de calor da zona de reação
	Transporte de água (líquido/vapor)

A camada de difusão de gás promove o transporte difuso dos reagentes gasosos até a camada catalítica de modo a evitar uma possível ruptura da membrana pelo impacto dos reagentes na superfície, por isso torna-se importante entender suas características. A CDG é geralmente tratada com revestimento hidrofóbico à base de PTFE para que tenha uma boa hidrofobicidade e, conseqüentemente, efetividade na gestão de água no interior da célula a combustível. Contudo, apesar do tratamento hidrofóbico nas CDG's, a água tende a se acumular no seu interior e nos canais de fluxo de gás interrompendo o fluxo e prejudicando o desempenho da célula²¹.

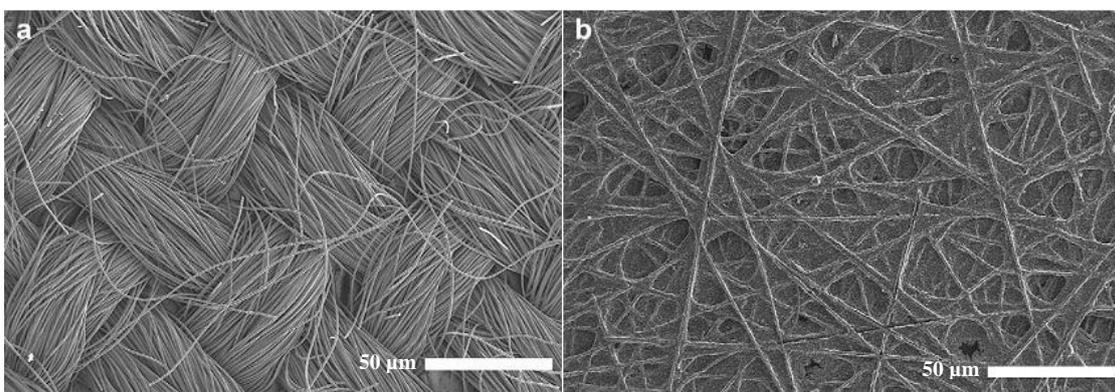


Figura 4: Imagens de MEV de tecido de carbono (a) (Avcarb 1071) e (b) papel de carbono (Avcarb P50)¹⁹.

Acredita-se que revestimentos à base de PTFE nas CDG's influenciam na hidrofobicidade e na configuração dos poros. Normalmente, uma quantidade pequena de PTFE no revestimento acarreta em hidrofobicidade insuficiente para a remoção de água, por outro lado o excesso de revestimento causa redução no desempenho da célula por bloquear os poros da CDG e reduzir a condutividade elétrica²²⁻²³. A Figura 5 mostra a redução drástica da quantidade de poros na CDG em virtude do revestimento à base de PTFE. Apesar dessa redução, a drenagem de água pode ser otimizada em virtude da repulsão da água pela característica hidrofóbica do revestimento, e alguns estudos demonstraram que a contribuição da configuração dos poros supera a contribuição da hidrofobicidade na drenagem da água²⁴.

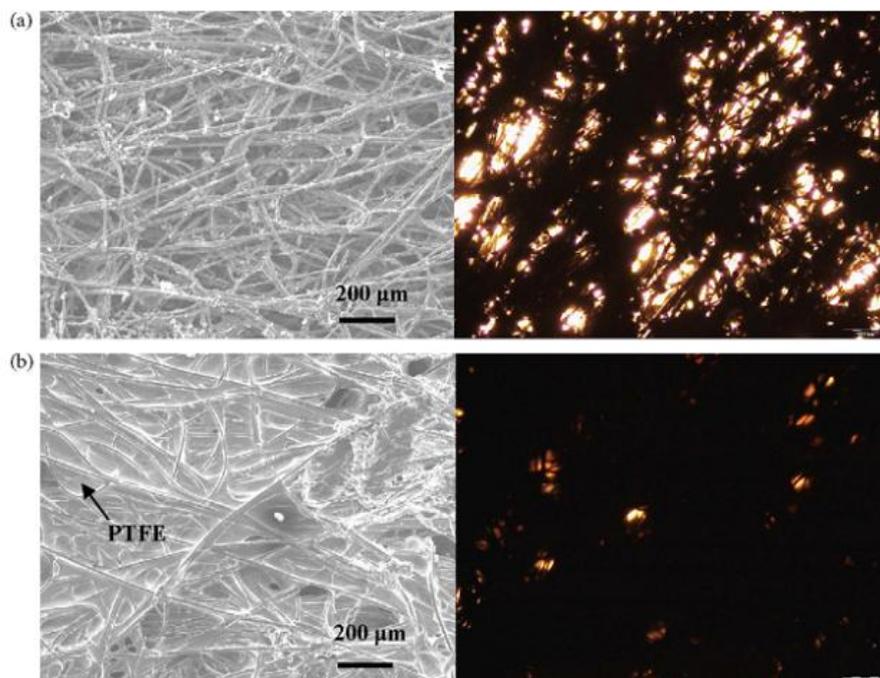


Figura 5: Imagens de MEV e de microscopia óptica de (a) CDG sem revestimento de PTFE e (b) CDG totalmente revestida com PTFE (Adaptada de 22).

Os potenciais problemas de transporte de massa em uma PEMFC podem ser distribuídos em três categorias: (a) Inundação por água, ou seja, água no estado líquido fica aprisionada dentro do eletrodo interrompendo o fluxo dos gases reagentes através do canal de fluxo; (b) Diluição da concentração de oxidante devido ao uso de ar contendo contaminantes ao invés de oxigênio puro, e (c) Esgotamento do reagente ao longo do canal de fluxo, que resulta em uma distribuição não uniforme sobre toda a área do eletrodo, especialmente em células a combustível de aplicação em larga escala²⁵. Na Figura 6 observa-se a gestão de água nas PEMFC's com e sem a camada microporosa.

De fato, uma adequada gestão da água é fundamental para obter um desempenho estável das células PEMFC. Por outro lado, água é necessária para hidratar a membrana e realizar a condução iônica, ou seja, quanto maior o teor de água maior é a condutividade iônica. A água pode ser introduzida por umidificação externa ou ser o produto da reação de redução do oxigênio no lado do cátodo. Porém, se a água inundar os poros das camadas catalíticas e de difusão de gás, haverá uma maior resistência ao transporte de massa, ou seja, ao fluxo de reagentes. Claramente, a água desempenha um papel contrastante e sua adequada gestão se faz necessária²⁶.

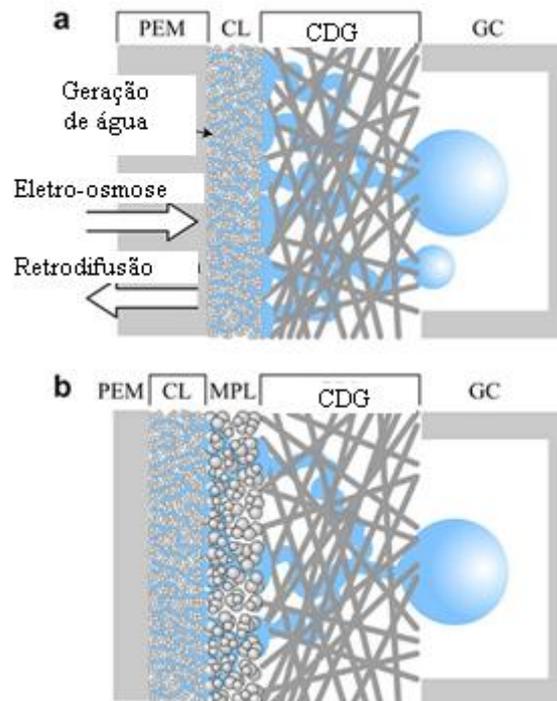


Figura 6: Estrutura dos cátodos (a) sem MPL e (b) com MPL atuando no gerenciamento de água²⁴.

3.4.4. Características das camadas de difusão gasosa

O desempenho da PEMFC é fortemente influenciado por características interdependentes, tais como gestão de água, porosidade e estrutura da CDG. Ela deve possuir propriedades combinadas e equilibradas de hidrofobicidade e hidrofiliabilidade para garantir que o sistema funcione sem inundações e em alta umidade. A dimensão dos poros da CDG (1-100 μm) e o estado da superfície afetam o fluxo de água. A Figura 7 ilustra o efeito dos poros da CDG no transporte de água, sendo que a água flui facilmente em contato com um poro hidrofílico, mas em um poro hidrofóbico de mesma dimensão o fluxo é limitado, exigindo um poro de maior tamanho pra ser eficiente.

A CDG ideal deve apresentar propriedades como: boa difusão dos gases, rigidez à flexão, porosidade, hidrofobicidade, permeabilidade ao ar e à difusão de vapor de água, condutividade elétrica, morfologia da superfície livre de fissuras, integridade

mecânica, alta estabilidade oxidativa e durabilidade em diferentes condições de trabalho, incluindo o resfriamento²⁷.

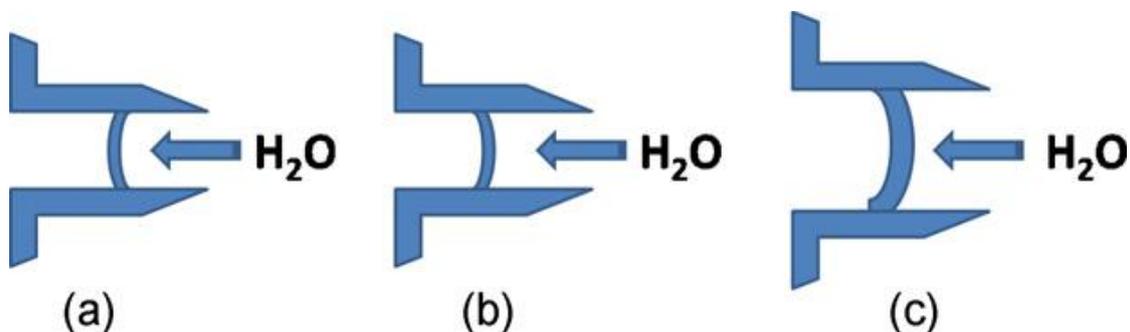


Figura 7: Efeito de poros: (a) hidrofílicos, (b) hidrofóbicos e (c) hidrofóbicos de maior dimensão, mostrando o transporte de água (Adaptada de 28).

- **Hidrofobicidade e Hidrofilicidade:**

Inúmeros trabalhos de pesquisa teórica e experimental visam desenvolver uma CDG de maior eficiência. O aumento do conteúdo hidrofóbico, com a adição de PTFE poderia melhorar o transporte de gás e água quando uma célula opera em condições de inundação, embora o carregamento excessivo de PTFE possa levar ao entupimento da camada de catalisador.

Uma distribuição homogênea de carbono e PTFE são desejáveis para garantir uma estrutura porosa uniforme para um transporte de massa eficiente e uma boa condutância eletrônica no plano. A escolha de uma boa estratégia de preparação é decisiva para a obtenção de uma suspensão homogênea. Na maioria dos casos, o fator que mais influencia a hidrofobicidade da CDG é o teor de PTFE na MPL, sendo que quanto maior o teor de PTFE, mais hidrofóbica é a CDG. No entanto, um caminho hidrofílico também é necessário para o transporte de líquidos, como mostrado na Figura 8²⁹. Os macro-poros formados por PTFE devem ser hidrofóbicos e, principalmente, permitir a passagem de gás. Os micro-poros obtidos do pó de carbono funcionam para a passagem de água líquida, pois o vapor de água é facilmente condensado nos pequenos poros, e os macro-poros com PTFE são hidrofóbicos, enquanto os sem PTFE são hidrofílicos. Porosidade hidrofóbica/hidrofílica e distribuição do tamanho dos poros são

parâmetros importantes na microestrutura da CDG. A propriedade hidrofóbica da MPL é geralmente caracterizada pela medida do ângulo de contato sendo mais comum o procedimento de medição da gota sésil²⁸⁻²⁹.

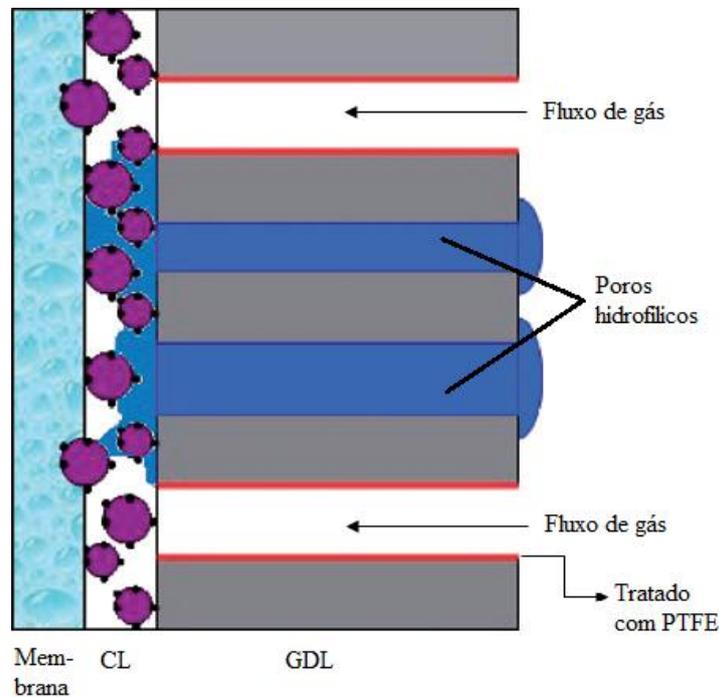


Figura 8: Representação esquemática da molhabilidade ideal de uma GDL tratada com a MPL (Adaptada de 24).

- **Permeabilidade:**

A permeabilidade dos componentes da CDG é importante na compreensão da relação entre propriedades químicas e estruturais e suas funções na célula²⁸. Vários estudos teóricos e experimentais têm mostrado que a permeabilidade no plano é um parâmetro fundamental para o melhor desempenho da PEMFC. A pressão aplicada para selar uma PEMFC, alterações da espessura da CDG e sua porosidade afetam as propriedades de transporte. Por exemplo, a permeabilidade a gás reduz como resultado da compressão da CDG, enquanto as condutividades térmicas e elétricas aumentam³⁰.

- **Condutividade Elétrica:**

Na PEMFC, uma das principais funções da CDG é o transporte de elétrons da camada catalítica para o canal de fluxo de gás (CFG) e vice-versa³¹. A resistência

elétrica entre a CDG e as placas bipolares onde está contido o canal de fluxo de gás é um dos fatores cruciais que contribuem para a perda de tensão na operação da PEMFC, ou seja, a CDG deve ter uma boa condutividade elétrica, visto que a resistência lateral eletrônica é afetada pela condutividade eletrônica, pela espessura da CDG e pela largura do canal de gás, que desempenha um papel crítico na determinação da distribuição de corrente e no desempenho da célula²⁸.

A medida do fluxo de elétrons no material da CDG é normalmente realizada pela medida da resistividade elétrica na direção do plano, sugerida pela norma ASTM C611³², aplicada primariamente para medir a resistividade elétrica de carbono. Normalmente, a CDG é tratada superficialmente com PTFE para conferir a hidrofobicidade e é também aplicada uma camada fina (MPL) de partículas de carbono e PTFE para estabelecer um bom contato entre a camada de difusão e os outros componentes da célula, ou seja, a camada catalítica e a placa bipolar. Em estudos sobre o efeito do PTFE na resistência elétrica da CDG, foi constatado que a resistência elétrica e a hidrofobicidade aumentam quando ela é tratada com 3,5% em massa de PTFE³².

- **Resistência Mecânica:**

O sucesso comercial das células PEMFC depende da sua durabilidade e esta característica está associada à resistência mecânica das camadas de difusão de gás nas células. Um problema comum relacionado à integridade estrutural da CDG é a compressão desigual³³⁻³⁴, que pode eventualmente reduzir a eficiência da célula por afetar diretamente a sua porosidade. Isso também afeta a capacidade de gestão de água de toda a célula podendo levar à falha. A compressão também pode levar à ruptura de fibras de carbono e à deterioração do revestimento hidrofóbico³⁵⁻³⁶.

A CDG é um material altamente poroso (70% de porosidade), portanto, as fibras de carbono desempenham um papel fundamental na transmissão de força e de absorção de energia. A camada de difusão gasosa não pode ser tratada como um material compósito convencional e, portanto, os princípios clássicos para definir modo de falha não podem ser aplicados³⁵.

3.5. Componentes comuns da CDG

3.5.1. Fibra de Carbono

As fibras de carbono são uma importante forma de carbono que tem sido produzido há muitos anos. O precursor mais comum é a poliacrilonitrila (PAN), com excelente rendimento de fibras de alta resistência, porém piche e celulose também podem ser usados. Uma variação do processo de grafitização produz fibras de alta resistência em temperatura de c.a. 2600 °C, ou de alto módulo em 3000 °C. Uma vez obtida, aplica-se um tratamento de superfície para melhorar sua ligação química com a matriz e também para protegê-la durante o manuseio.

O diâmetro de filamento da maioria dos tipos de fibra de carbono varia de 5-15 µm. As fibras apresentam alta resistência à tração e à compressão e alta resistência à corrosão, fluência e fadiga. Por estas razões, as fibras são amplamente utilizadas em compósitos para a indústria automotiva e aeroespacial e estão agora sendo também utilizadas para a construção de células a combustível, especialmente em novas placas bipolares e como camadas de difusão de gás, onde as fibras são normalmente tramadas formando um tecido de carbono³⁷.

3.5.2. Partículas de Carbono

O aquecimento de praticamente qualquer material inerte contendo carbono em um ambiente livre de oxigênio produz um material conhecido como “negro de fumo”. O negro de fumo geralmente consiste de partículas esféricas de grafite, tipicamente abaixo de 50 nm de diâmetro, que podem coalescer em agregados de partículas e aglomerados de cerca de 250 nm de diâmetro³⁸.

A morfologia e a distribuição granulométrica de negro de fumo são dependentes do material de origem e do seu processo de decomposição térmica. A distribuição de tamanho de partícula determina a área superficial e é provavelmente a mais importante

propriedade do negro de fumo em termos de uso final. O negro de fumo tem sido usado como suporte para catalisadores industriais de metais preciosos há muitos anos e se tornou uma escolha natural para suportar os eletrocatalisadores em células a combustível dos tipos PAFC, AFC e PEMFC³⁸.

3.5.3. *Papel de Carbono*

Na PEMFC, o papel de carbono e o tecido de carbono são utilizados atualmente como suporte do catalisador nos eletrodos para conduzir corrente elétrica e para a passagem dos gases³⁹. Este apresenta uma pequena espessura, é altamente condutor, leve e com pequenos poros, sendo considerado o eletrodo condutor ideal para células a combustível⁴⁰. O papel de carbono feito de fibra de carbono apresenta boas propriedades. No entanto, em altas temperaturas ocorrem mudanças estruturais na fibra e na matriz ocasionando a diminuição da porosidade. Todos esses fatores podem deteriorar as propriedades condutoras e o desempenho térmico, bem como as propriedades mecânicas do papel carbono⁴¹.

3.5.4. *Agentes Hidrofóbicos*

A CDG é normalmente tratada com revestimento parcial utilizando um polímero hidrofóbico para evitar a inundação do eletrodo pela água. O agente hidrofóbico utilizado geralmente é o politetrafluoretileno (PTFE) ou etileno-propileno fluorado (FEP). Estudos anteriores investigaram a concentração do agente hidrofóbico e sua relação com o desempenho da célula a combustível⁴².

Estudos demonstraram que o uso de FEP no tratamento superficial pode ser uma boa opção para o aumento da densidade de potência, visto que a uma temperatura de 80 °C as GDLs tratadas com FEP obtiveram densidade de corrente de c.a. 0,34 W.cm⁻² em comparação com amostras tratadas com PTFE (c.a. 0,30 W.cm⁻²).⁴³ Tratamentos superficiais utilizando 60% de PTFE demonstraram uma considerável resistência elétrica, que foi atribuída à baixa condutividade do PTFE, indicando que é necessário adicionar partículas de carbono com intuito de compensar essa resistividade²². A incorporação do agente hidrofóbico na CDG serve também para unir as partículas de carbono em uma camada coesa e transmitir características hidrofóbicas uniformes à

camada, enquanto as partículas de carbono proporcionam condutividade elétrica no material⁴⁴.

Em um estudo realizado por Yi-Hao Pai *et al.* 2006, foi avaliada a possibilidade de se utilizar um tratamento superficial utilizando CF_4 e plasma para conferir hidrofobicidade a CDG sem diminuir permeabilidade e sem entupir os poros da CDG. Os resultados alcançados por Yi-Hao Pai demonstraram a possibilidade de se aplicar diferentes tipos de tratamentos superficiais em CDG's, o ângulo de contato medido para as amostras tratadas por plasma CF_4 ficaram em torno de $132,8^\circ \pm 0,2$ e a densidade de corrente obtida após as medições foram maiores do que nas amostras tratadas por dip-coating com PTFE⁴⁵.

Y. Chen *et al.* 2007, obtiveram sucesso ao utilizar radiação ionizante para tratar a superfície de CDG's a base de PTFE com o intuito de se obter superhidrofobicidade nas amostras, as análises de ângulo de contato apresentaram WCA de até $161 \pm 3^\circ$, porém foram apontados pontos negativos como a formação de grupos oxigenados na superfície e a defluorinação que podem provocar a desestabilização do tratamento e a posterior queda no WCA da CDG⁴⁶.

Uma eficiente funcionalização superficial de poliuretanas descrita por Weibel D. E. *et al.* pode ser obtida pela modificação superficial assistida por luz ultravioleta na presença de agentes hidrofóbicos reativos como o trimetoxipropilsilano⁴⁷. Esse agente hidrofóbico atua ao ser ligado à superfície do material, permitindo controlar o seu grau de hidrofobicidade com apenas um parâmetro, o tempo de irradiação, sendo uma alternativa aos tratamentos superficiais já existentes⁴⁸. Weibel *et al.*, conseguiram através de diferentes vapores reativos controlar a característica da superfície de poliuretanas. Partindo do ângulo de contato obtido no preparo da poliuretana foi possível com a inserção de grupos oxigenados na superfície do polímero, diminuir o ângulo de contato em até 30° e com a inserção de grupos organosilanos foi possível aumentar o ângulo de contato em até 30° , esses resultados demonstraram que é possível modificar a superfície de polímeros como a poliuretana a fim de se obter uma superfície hidrofóbica com potencial para aplicação na produção de camadas de difusão gasosa para PEMFC.

4. METODOLOGIA

4.1. Materiais

Os materiais utilizados para elaboração da camada de difusão de gás (GDL) foram: Resina poliuretana à base de água NeoRez R-966 (PU, AVECIA), reticulante glutaraldeído (PRÓ-ANÁLISE), álcool isopropílico (PRÓ-ANÁLISE), disperbyk-2163® (aditivo umectante e dispersante, BYK GARDNER), Fibras de carbono RC200P (0,22mm de espessura, BARRACUDA ADVANCED COMPOSITES), Carbono Vulcan XC-72 (área superficial $\sim 240 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, CABOT) e politetrafluoretileno 10% em massa na solução de água (PTFE, ALDRICH). A Tabela 2 descreve detalhadamente esses materiais e suas funções.

4.2. Produção da Camada de Difusão de Gás

4.2.1. Rotas preliminares

Para compor a matriz polimérica das CDG's foram utilizados diferentes tipos de resinas com diferentes combinações de seus componentes e ordens de dispersão. Dentre as resinas utilizadas estão: *resina fumárica, resina de polisulfona e resina de poliuretana*. Para aumentar a condutividade, foram utilizadas nanopartículas de carbono Vulcan XC72, isopropanol como solvente e dispersante Disperbyk® 2163 para auxiliar na dispersão das partículas de carbono.

O procedimento adotado para a produção da matriz polimérica consistiu em misturar a resina ao dispersante sob forte agitação mecânica, e dispersar as NPC's em isopropanol, posteriormente juntando essas duas misturas e mantendo agitação mecânica constante por 4 h. Após esse período, foi adicionada a fibra de carbono.

Para o substrato da camada de difusão, foram utilizados diferentes tamanhos de fibras de carbono cortadas manualmente com tamanhos maiores que 10 mm e tamanhos menores que 10 mm. Foi realizado também um teste com uma malha de carbono como

substrato. As fibras curtas foram cortadas manualmente e separadas em porções de peso controlado. Para a produção das CDG's, as fibras foram adicionadas lentamente à matriz polimérica sob forte agitação mecânica, no centro do vórtice formado pelo agitador.

4.2.2. Rota otimizada

Visando obter a melhor composição, camadas de difusão de gás (CDG) foram preparadas utilizando diferentes formulações à base de resina de poliuretano como matriz polimérica, carbono Vulcan XC72 (NPC) com o intuito de aumentar a condutividade da CDG e fibras curtas de carbono como substrato das CDGs, sendo posteriormente realizado um tratamento superficial para conferir hidrofobicidade utilizando a técnica de foto-funcionalização com luz UV ($\lambda = 254$ nm) na presença do agente hidrofóbico trimetoxipropilsilano (TMPSi) por via úmida e por deposição de vapor.

Para a escolha do melhor procedimento para dispersão das nanopartículas de carbono (NPC) na resina, foram pesadas diferentes quantidades de NPC e adicionadas ao agente dispersante Disperbyk® 2163 previamente colocado em um béquer. Cada mistura foi mantida sob forte agitação mecânica e ultrassom durante 3 h. Após esse período, foi adicionada lentamente a resina polimérica que continha isopropanol como solvente e, após isso, a mistura foi mantida sob agitação mecânica e ultrassom por 12 h.

As fibras de carbono curtas foram dispersas na matriz polimérica, em tamanhos variando entre 1-5 mm, e adicionadas lentamente sob agitação mecânica. Após a dispersão, a mistura foi colocada em um molde metálico e mantida em estufa a 60 °C por 2 h para eliminar solvente residual. Após a evaporação do solvente, as CDG's foram prensadas em prensa hidráulica a 7 ton de pressão a 90 °C. As amostras obtidas e pós-tratadas por foto-funcionalização foram nomeadas com o prefixo TPUSi, com as composições de acordo com a Tabela 3.

A amostra TPUSi 1 foi obtida pela adição de 7 mg do Carbono Vulcan XC72 a 120 mg do dispersante Disperbyk® 2163 e agitação mecânica por 3 h. Em seguida, a dispersão de carbono foi misturada a 300 mg de resina polimérica à base de Poliuretano

com o auxílio de 100 mg de Isopropanol, e essa mistura foi colocada novamente sob agitação mecânica por c.a. 1 h. Após isso, adicionou-se 300 mg de fibra de carbono sob forte agitação mecânica e a mistura foi colocada em um molde metálico e aquecida a 60 °C para evaporação do solvente residual. O molde foi então levado à prensa onde foi aplicada uma pressão de 7 ton por 30 min a uma temperatura de 90 °C para a cura completa da matriz polimérica.

Todas as outras amostras seguiram o mesmo procedimento, respeitando as quantidades de substrato e reagentes citados na Tabela 3. O fluxograma da figura 9 mostra o procedimento experimental adotado para a obtenção dessas CDG's.

Tabela 3: Quantidades e proporções dos componentes das CDG's.

	Componente	Massa (g)	Proporção (%)	
TPUSi 1	Carbono Vulcan XC72	0,007	1,3	
	Resina PU	0,3	57	Matriz
	Dispersante	0,12	22,7	Polimérica
	Solvente	0,1	19	
	Fibra de carbono	0,3	-	Substrato
Proporção Matriz : Substrato (%) = 50,6 : 49,4				
	Componente	Massa (g)	Proporção (%)	
TPUSi 2	Carbono Vulcan XC72	2,4	8,27	
	Resina PU	18,5	63,8	Matriz
	Dispersante	6,6	22,7	Polimérica
	Solvente	1,49	5,23	
	Fibra de carbono	45	-	Substrato
Proporção Matriz : Substrato (%) = 31,7 : 68,3				
	Componente	Massa (g)	Proporção (%)	
TPUSi 3	Carbono Vulcan XC72	0,7	2,97	
	Resina PU	5,25	22,3	Matriz
	Dispersante	2,6	11,03	Polimérica
	Solvente	15	63,7	
	Fibra de carbono	10	-	Substrato
Proporção Matriz : Substrato (%) = 37,3 : 62,7				

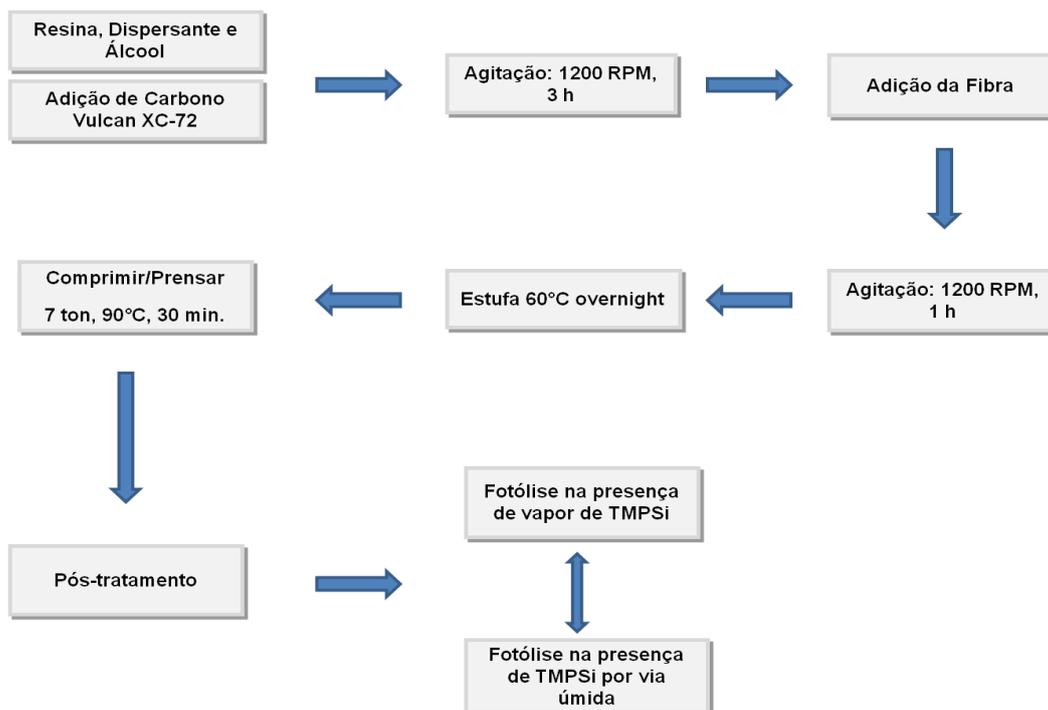


Figura 9: Fluxograma experimental da obtenção das CDG's.

4.3. Pós-tratamento

4.3.1. Foto-funcionalização hidrofóbica

Para o pós-tratamento, foi adotado um método de tratamento superficial através de modificação assistida por radiação UV na presença do agente hidrofóbico trimetóxipropilsilano (TMPSi). Foram realizadas modificações superficiais inserindo grupos hidrofóbicos na superfície da CDG com a imersão da amostra em H_2O_2 a 10% por 2 min gerando radicais hidrofílicos, e em seguida irradiando com luz UV (254 nm) na presença de TMPSi por 60 e 120 min por via úmida. Aplicou-se também um tratamento térmico a 80 °C por 120 minutos após a irradiação. A Figura 10 apresenta uma imagem do sistema de tratamento superficial montado para a irradiação e tratamento das amostras montado no LAFOS (laboratório de fotoquímica e superfícies). Seguiu-se então a caracterização das amostras por análise de condutividade, ângulo de

contato, FTIR-ATR, termogravimétrica, permeabilidade gasosa e ensaio de tração, como será detalhado posteriormente.

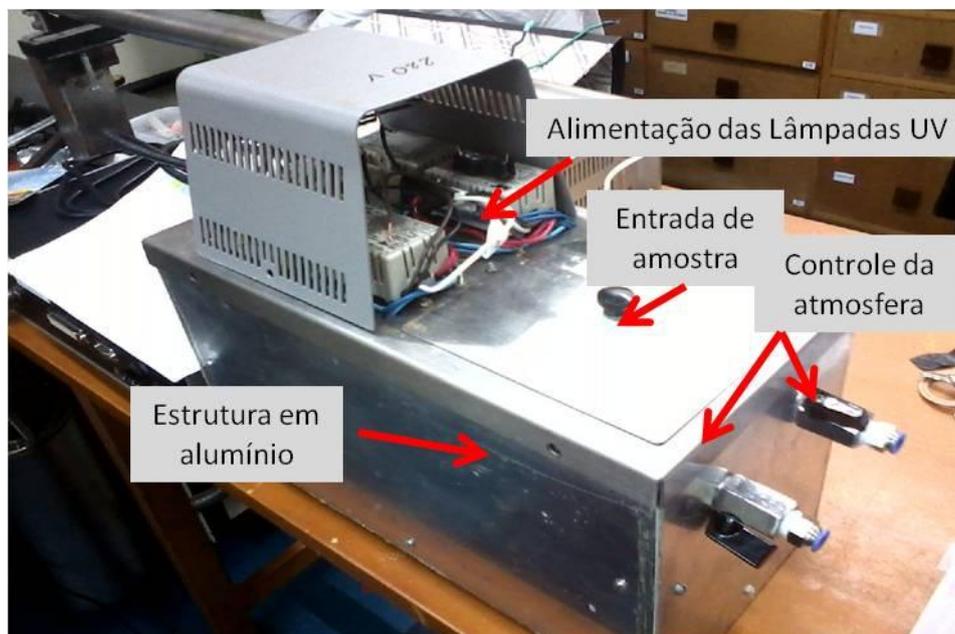


Figura 10: Imagem da câmara de foto-funcionalização montada no LAFOS.

4.4. Caracterização

4.4.1. Morfologia

A morfologia das CDG's foi observada por microscopia eletrônica de varredura que permite observação da estrutura e da orientação dos componentes das amostras permitindo visualizar também a dispersão do carbono Vulcan XC-72 e das fibras na matriz polimérica. O equipamento usado para essa análise foi o microscópio JEOL-JSM 6060, com tensão de aceleração 10 keV do Centro de Microscopia Eletrônica da UFRGS. As amostras foram metalizadas com ouro para obtenção das imagens.

4.4.2. Ângulo de contato em água (WCA – Water Contact Angle)

O WCA de uma superfície depende apenas das propriedades físico-químicas dos três meios de contato (sólido, líquido e vapor). Como mostra a Figura 11, o ângulo (Θ) é determinado a partir de um balanço de forças devido às tensões superficiais ao longo da linha de contato, pela equação de Young (Equação 4):

$$\theta = \cos^{-1} \left[\frac{(\gamma_{sv} - \gamma_{sl})}{\gamma_{lv}} \right] \quad (4)$$

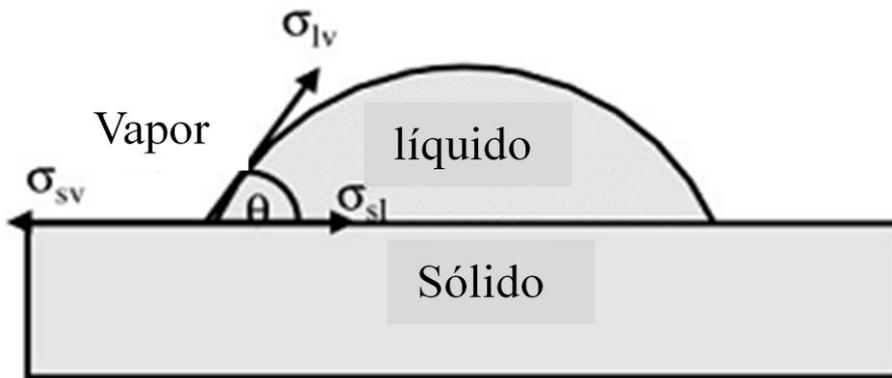


Figura 11: Ilustração da interação de uma gota sobre uma superfície ideal uniforme indicando os parâmetros de interesse para o ângulo de contato⁴⁸.

O comportamento da gota sobre a superfície indica o grau de molhabilidade da superfície caracterizando-a em hidrofílica (se $\Theta \leq 90^\circ$) ou hidrofóbica (se $\Theta > 90^\circ$). Para as CDG's, foi utilizado o método da gota séssil que consiste na medida do ângulo de contato de um líquido de energia de superfície conhecida depositado sobre a superfície a ser analisada. O WCA foi definido como o ângulo entre a superfície do substrato e a linha tangente no ponto de contato da gota com o substrato. As amostras foram analisadas antes e depois dos tratamentos superficiais realizados.

Foi desenvolvido no LAPEC um sistema de medição de WCA. O sistema consiste de um microscópio digital Celestron 10-150× com zoom manual 150×, entrada USB e software próprio para tratamento de imagens além do SurfTens 3.0 utilizado para medição do ângulo de contato em água e outros líquidos quando necessário, um porta amostra com 2 transladores horizontais TX 2 responsáveis pela movimentação da amostra nos eixos x e y, sobre um translador vertical TZ2 responsável pela movimentação no eixo z, adquiridos na Optron Micromecânica óptica. Optou-se por esses modelos de transladores pois foram os que mais se adequaram a nossa necessidade.

O porta-amostra adquirido e adaptado as nossas necessidades e o microscópio foram afixados em uma base em madeira para absorção de vibrações sendo que para afixar o microscópio foi projetado e desenvolvido um suporte em alumínio.

Para a aplicação da gota foi utilizada uma seringa de 500 µL afixada também em um suporte em alumínio projetado no LAPEC, com um parafuso micrométrico acoplado na parte superior para facilitar na adição de volume controlado de líquido. A Figura 12 a-b mostra em detalhes o sistema montado e em funcionamento.

Optou-se pelo desenvolvimento de um sistema de medição de ângulo de contato próprio em virtude da grande aplicabilidade e necessidade do laboratório para esse tipo de análise, além do fácil manuseio, do baixo custo em comparação com o equipamento comercial, o sistema desenvolvido durante o presente trabalho atende as demandas do laboratório de forma rápida e eficaz.

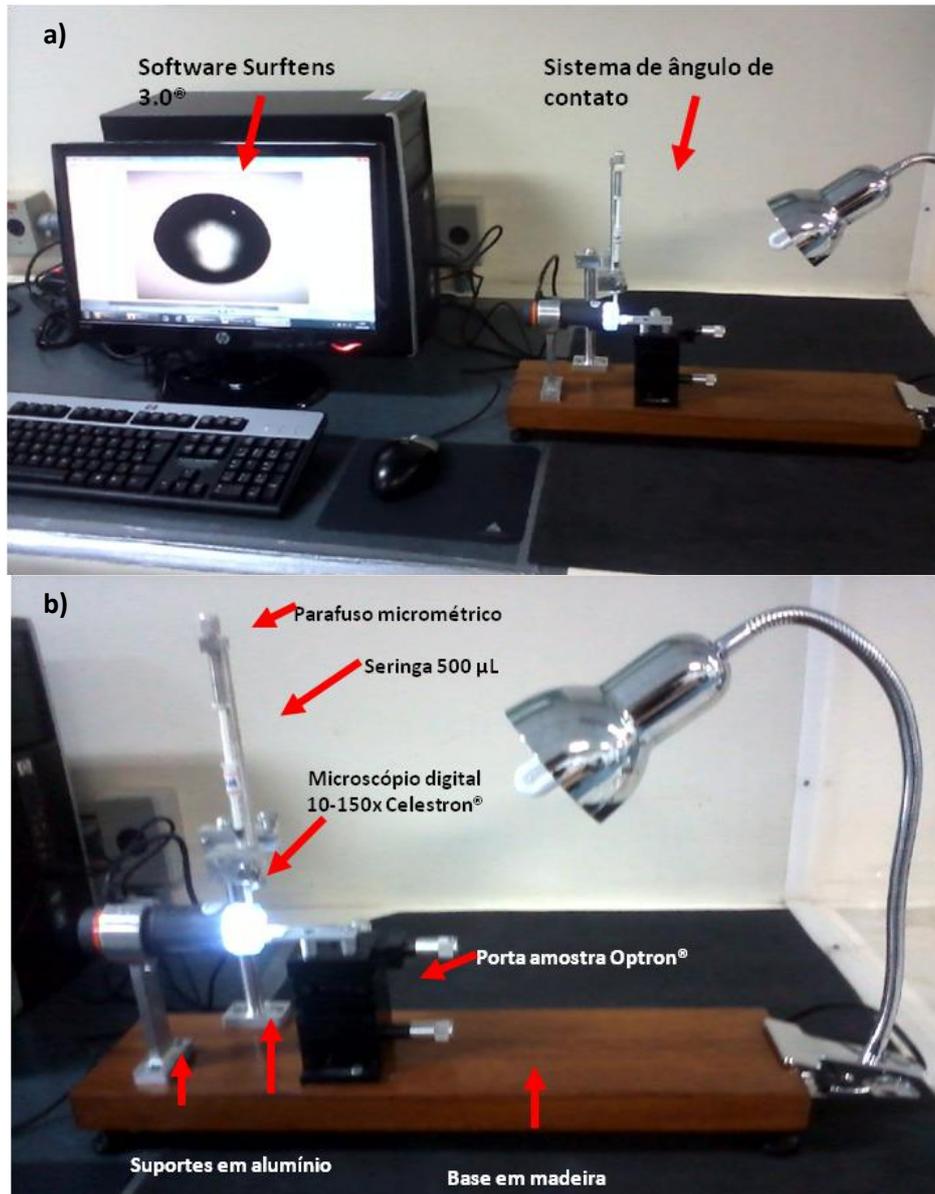


Figura 12: Sistema de medição ângulo de contato em água (WCA) montado no LAPEC (a), com detalhamento dos componentes (b).

4.4.3. Permeabilidade gasosa

A permeabilidade gasosa é fundamental no que se refere ao transporte dos gases na CDG e influencia diretamente na eficiência da célula a combustível gerando o escoamento da água produzida na reação e controlando o fluxo do gás através dos poros. Para realizar a medida de permeabilidade, foi necessária a construção de um

sistema capaz de realizar essa tarefa. O sistema foi construído e montado conforme a Figura 13, as peças foram usinadas em aço 304 e projetadas para suportar a pressão de trabalho do cilindro do gás a ser permeado. Foram utilizadas válvulas do tipo agulha Swagelok®, transdutores de pressão relativa modelo TP-511 NOVUS® e o software myPcLab para aquisição dos dados. O gás utilizado nas análises foi o oxigênio.

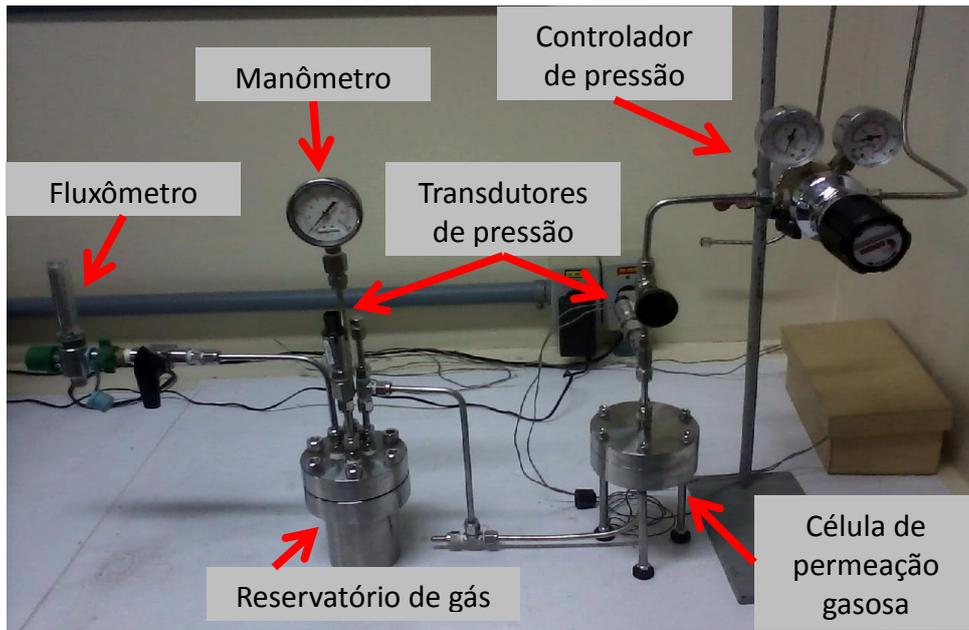


Figura 13: Sistema de permeação gasosa.

As medidas de permeabilidade foram determinadas para cada CDG utilizando a equação obtida a partir da Lei de Fick:

$$J_i = \frac{D_i S_i (p_2 - p_1)}{l} \quad (5)$$

onde J_i é o fluxo do componente i , D_i e S_i representam os coeficientes de difusão e sorção do componente na matriz polimérica, p_2 e p_1 são as pressões parciais de i nos lados da membrana e l é a espessura da membrana. Ainda, para vapores orgânicos,

costuma-se utilizar a diferença entre as atividades termodinâmicas dos vapores entre a membrana para expressar a diferença de pressão⁴⁹⁻⁵⁰.

O produto $D_i S_i$ pode ser expresso como a permeabilidade P de um componente em um determinado polímero, ou seja, é o resultado das etapas de sorção e difusão através da membrana. A permeabilidade de membranas densas é geralmente expressa em Barrer, sendo $1 \text{ Barrer} = 1 \times 10^{-10} \frac{\text{cm}^3(\text{CNTP}) \cdot \text{cm}}{\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg}}$. Em estruturas assimétricas, a permeabilidade por unidade de espessura, ou permeância é mais utilizada para caracterizar o fluxo através da membrana. Neste caso, utiliza-se o GPU, sendo $1 \text{ GPU} = 1 \times 10^{-6} \frac{\text{cm}^3(\text{CNTP})}{\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg}}$.

A equação utilizada nos cálculos de permeabilidade foi ajustada a partir da Equação 5 considerando:

$$P = \frac{V \cdot l}{t \cdot A \cdot (p_2 - p_1)} \quad (6)$$

Onde: V é o volume de gás nas CNTP, t é o tempo de coleta, A é a área da membrana, p_2 é a pressão no lado da alimentação e p_1 a pressão no lado do permeado.

Considerando o gás do lado permeado como um gás ideal, tem-se nas CNTP ($p = 1 \text{ bar}$ e $T = 273,15 \text{ K}$) que:

$$pV = nRT \quad (7)$$

Onde: $n = \frac{V}{22.414} \text{ mol}$.

O volume de gás coletado nas condições ambiente (v_c) é dado por:

$$V_C = \frac{V}{22.414} \frac{R \cdot T_{amb}}{p_{amb}} \quad (8)$$

Substituindo na Equação 6, tem-se a equação para o cálculo da permeabilidade de um gás puro na condição de estado estacionário:

$$P = \frac{22.414}{R \cdot T_{amb}} \frac{v_c \cdot l}{t \cdot A} \frac{p_{amb}}{(p_2 - p_1)} \quad (9)$$

Para calcular a permeabilidade gasosa de maneira mais simplificada, foi desenvolvida uma planilha em Excel[®] com as equações e transformações já inseridas de maneira a automatizar a obtenção dos resultados.

Como produto deste trabalho de mestrado, o sistema de permeação gasosa foi desenhado e projetado para que as análises sejam feitas de maneira segura e eficaz. Para ampliar o uso do sistema, foram projetados dois módulos adicionais com o intuito de medir a permeabilidade gasosa de materiais de diferentes tamanhos, sendo que para as análises de amostras menores do que 3 cm de diâmetro foi confeccionada uma máscara em aço inoxidável como suporte, e para amostras maiores foi projetado um módulo de 7 cm de diâmetro com a possibilidade de ser aplicado para medição de permeabilidade em amostras de concreto, atendendo as diferentes necessidades do laboratório de pesquisa em corrosão.

4.4.4. Condutividade elétrica

Primeiramente, a resistividade elétrica foi medida utilizando um multímetro digital de bancada modelo AGILENT 34410A, 30 PPM de precisão básica DC na Universidade Feevale. As medições foram feitas pelo método padrão de quatro pontas,

utilizando uma base com quatro pontas fixas e alinhadas, sendo que a distância entre as pontas eram iguais. A medida foi feita com uma fonte de corrente contínua com tensão e corrente variáveis. Nas pontas externas, foi aplicada uma tensão e o material foi pressionado na base das pontas de modo a fechar o circuito de corrente, como ilustra a Figura 14. Um voltímetro (Minipa) foi utilizado para indicar a corrente estabelecida no circuito, e um multímetro (AGILENT modelo 34410A) foi utilizado para determinar a tensão nas pontas internas. A Equação 10 foi utilizada para determinar a resistividade (ρ):

$$\rho = 2\pi s \cdot \frac{V}{i} \quad (10)$$

Onde: s é a distância entre as pontas, V é tensão aplicada e i é a corrente.

A condutividade foi determinada pela Equação (11):

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (11)$$

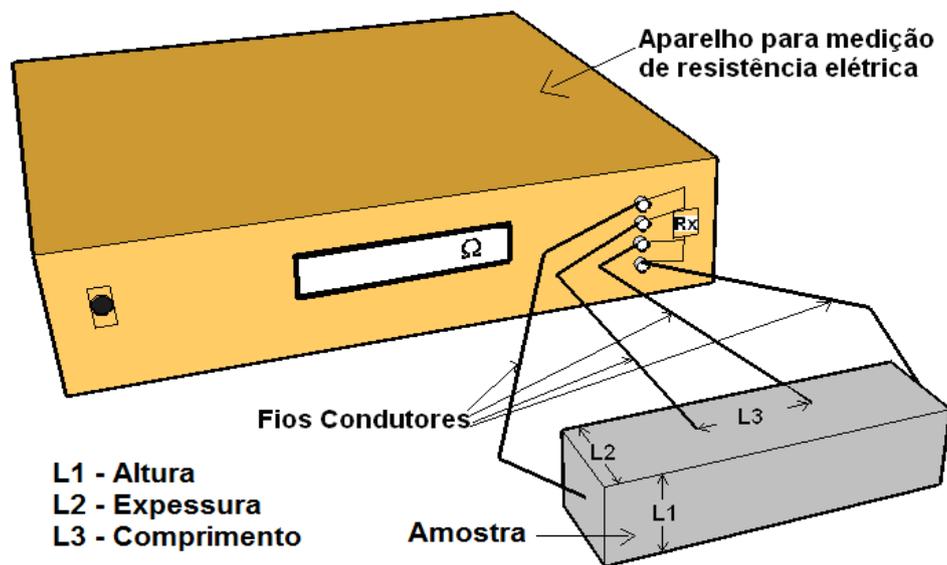


Figura 14: Ilustração do aparato utilizado para a medir resistência elétrica.

4.4.5. *Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier com Refletância Total Atenuada (FTIR-ATR)*

A análise de FTIR fornece informações sobre a natureza química e a estrutura molecular do material analisado. Ao incidir a radiação eletromagnética sobre a amostra que absorve energia em determinados comprimentos de onda, átomos ou grupos de átomos vibram apresentando deformações nas suas ligações, assim absorvendo energia. A diferença entre o total de energia incidida e registrada após a passagem pela amostra resulta no espectro de infravermelho, que constará de bandas e picos de vibração e estiramentos característicos de cada átomo ou grupo de átomos.

Para as amostras deste trabalho, foi utilizado um método de refletância total atenuada, que fornece informações sobre a superfície da amostra, indicando a eficiência do tratamento superficial adotado nas CDG's. O aparelho utilizado nas análises foi o Bruker modelo Alpha-P de módulo de ATR com prisma de diamante do Laboratório de Catálise Molecular do Instituto de Química da UFRGS (LAMOCA). Os espectros foram obtidos com corridas de 24 scans, com resolução de 4 cm^{-1} .

4.4.6. *Ensaio de tração*

Este ensaio é geralmente realizado em um corpo de prova de formas de dimensões padronizadas que é fixado numa máquina de ensaios que aplica esforços crescentes na sua direção axial, sendo medidas as deformações correspondentes. As cargas e as deformações são mensuradas na própria máquina, e, normalmente, o ensaio ocorre até a ruptura do material. Esta análise é necessária para avaliar o limite de resistência à tração a que o material poderá ser submetido e dá uma medida da integridade estrutural. O equipamento utilizado foi a máquina INSTRON modelo 3369 do Laboratório de Biomateriais (LABIOMAT) e o ensaio foi realizado com base na norma ASTM D828 a uma velocidade de ensaio constante ($6,35\text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$) e com uma célula de carga de 2 kN.

4.4.7. *Análise térmica*

A análise térmica empregada nas amostras foi a termogravimétrica (TGA), que consiste de uma análise dinâmica na qual a variação de massa de uma amostra é medida continuamente, enquanto a temperatura aumenta a uma taxa constante. A análise foi realizada na faixa de temperatura entre 25 e 700 °C com taxa de aquecimento de 20 °C.min⁻¹ em atmosfera de ar sintético. Essa análise serviu para avaliar o comportamento da CDG na faixa de temperatura de operação da célula à combustível do tipo PEMFC que é de até 80-90 °C⁵. O equipamento utilizado foi um TGA Q50 V6.7 Build 203 do LAMOCA (Laboratório de Catálise Molecular).

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 *Rotas preliminares*

5.1.1 *Produção das CDG's com resina fumárica*

Inicialmente foram testadas algumas rotas para a produção das CDG's, tendo sido realizados ensaios utilizando resina fumárica como matriz polimérica; porém os resultados não foram satisfatórios em virtude da baixa adesão entre fibras e resina, o que deixou a amostra com uma resistência mecânica muito baixa a ponto de romper à mínima tensão aplicada. Outro aspecto observado foi que a CDG apresentou sinais de que a cura não havia sido completada. Observou-se também a formação de aglomerados particulados de carbono de difícil dispersão, provavelmente influenciado pela incompatibilidade entre a resina fumárica e o agente dispersante, visto que a aglomeração ocorria no exato instante em que as partículas de carbono misturadas ao dispersante entravam em contato com a resina polimérica. Também, a espessura final da amostra ficou muito grande, entre 20 e 25 mm, tornando o seu uso inviável.

Análises mais precisas não chegaram a ser realizadas em virtude dos requisitos básicos como espessura, grau de hidrofobicidade, e resistência mecânica não terem sido atendidas. Foram então realizados testes básicos como ângulo de contato em água antes

e depois do tratamento superficial como mostrado na figura 15 e evidenciou-se a variação no ângulo de contato, porém sem atingir o grau de hidrofobicidade mínimo de 90° exigido de uma CDG. Para uma boa gestão de água no interior de uma CDG uma alta hidrofobicidade é desejada, nas CDGs comerciais é possível observar ângulos de contato entre 120° e 150° , o que promove uma boa gestão de água impedindo o entupimento dos poros da camada de difusão e facilitando a difusão dos gases no seu interior.

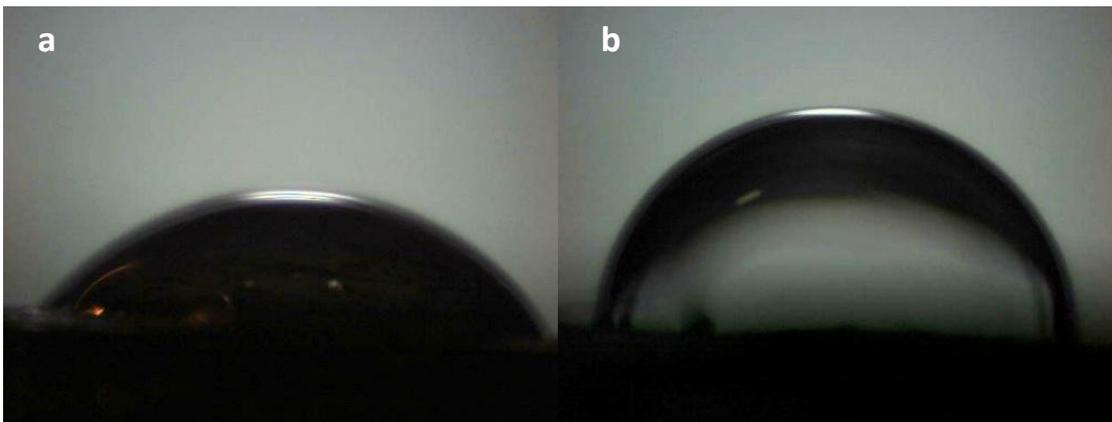


Figura 15: Análise de WCA da amostra produzida com resina fumárica: a) antes do tratamento ($51,8^\circ$), e b) depois do tratamento superficial ($85,2^\circ$).

5.1.2 Produção das CDG's com resina de polisulfona

A resina à base de polisulfona, por ser termoplástica, necessitou de um tratamento diferente. A polisulfona foi solubilizada em clorofórmio e os outros componentes foram adicionados diretamente sobre o polímero dissolvido. As partículas de carbono foram dispersas utilizando um dispersante comercial (Disperbyk® 2163), agitadas por 1 h, adicionadas ao polímero dissolvido em clorofórmio e mantidas sob intensa agitação por 2 h. Posteriormente, foi adicionada a fibra de carbono e o solvente foi evaporado. No preparo, houve dificuldade em dispersar as partículas de carbono no polímero, pois ao adicionar o dispersante ocorreu a formação de aglomerados de polímero e partículas de carbono, necessitando uma grande quantidade de solvente para que ocorresse uma dispersão parcial.

Outro problema foi observado durante a prensagem por se tratar de um termoplástico. Como a temperatura utilizada na prensa hidráulica era baixa, em torno de 40 °C, isto dificultou a conformação impedindo que se tivesse um controle adequado da espessura e das características da superfície da CDG. Quando realizado o teste de WCA (Figura 16) antes e depois e depois do tratamento superficial (54,5 °C e 62,5 °C respectivamente), não foi observada mudança significativa na molhabilidade. E assim como ocorrido com a resina fumárica, a resistência mecânica da CDG à base de resina de polisulfona mostrou-se inadequada até que mais testes fossem realizados.

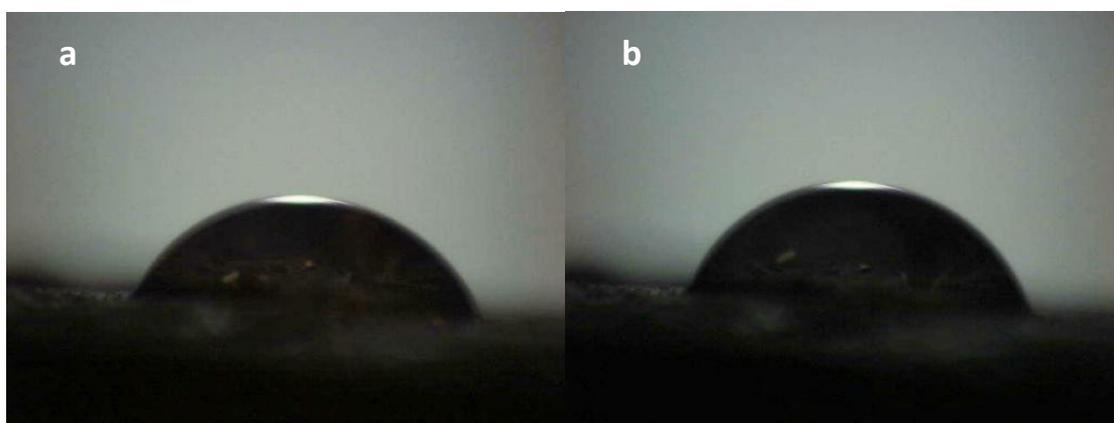


Figura 16: Imagens de WCA da amostra obtida com resina de polisulfona: a) antes do tratamento (54,5°), e b) depois do tratamento superficial (62,5°).

As fibras de carbono cortadas em tamanhos superiores a 10 mm apresentaram dificuldade de serem dispersas na matriz polimérica, pois ao entrar em contato com a resina formavam aglomerados em forma de feixes de fibras que ao serem agitadas mecanicamente enrolavam no eixo do agitador impedindo a dispersão adequada na matriz. O método de corte utilizado foi manual, impossibilitando a obtenção de um tamanho uniforme das fibras, o que ocasionou além da aglomeração dos feixes de fibras, um aumento na espessura da CDG final.

5.1.3 Tratamento superficial via deposição de vapor hidrofóbico

Uma primeira tentativa de realizar o tratamento por foto-funcionalização hidrofóbica foi feito pela deposição de vapor de trimetoxipropilsilano na superfície da CDG à base de resina poliuretana na presença de radiação UV ($\lambda = 254$ nm). Para isso, foi utilizado um reator confeccionado pelo Laboratório de Fotoquímica e Superfícies (LaFoS) do instituto de química da UFRGS, apresentado na Figura 17. Para a emissão da radiação, foi utilizada uma lâmpada de vapor de mercúrio modificada com um filtro para a faixa de radiação desejada. O ângulo de contato para as amostras produzidas não mostrou o valor desejado, estando em torno de 50° caracterizando uma superfície como hidrofílica, e, além disso, os tempos de reação aliados à quantidade excessiva de vapor necessário para modificação da superfície tornaram esse método inviável. A lâmpada de mercúrio utilizada dispõe de uma vida útil de 100 h de uso e durante os testes preliminares foi estimado que fossem necessárias pelo menos 12 h de irradiação para que o ângulo de contato fosse modificado até atingir características hidrofóbicas, sendo assim mais testes não foram realizados e essa metodologia foi descontinuada nesse estudo.

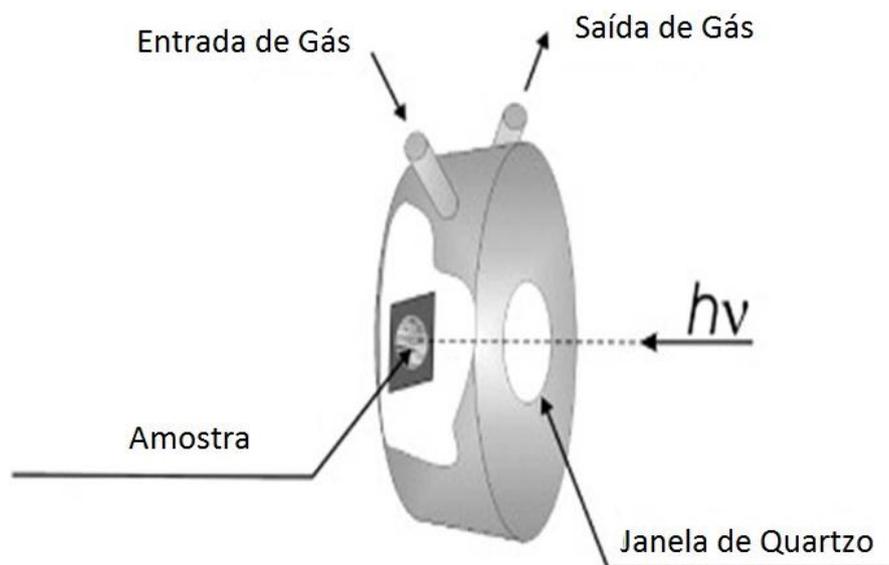


Figura 17: Imagem esquemática do reator fotoquímico utilizado para a funcionalização assistida por luz UV⁴⁴.

5.2 Rota otimizada de preparo das CDG's

A rota adotada para a produção das CDG's seguiu o fluxograma da figura 9 que depois dos testes realizados foi julgada promissora. A dispersão das fibras ainda precisa de otimização pois é possível ainda visualizar alguns aglomerados de fibras em locais específicos. Inicialmente houve dificuldade em controlar a espessura das amostras, porém, com os ajustes necessários, foi possível produzir CDG's com espessuras mais compatíveis com as dimensões das células a combustível.

A figura 19 mostra os espectros de FTIR-ATR da série de amostras à base de resina poliuretana tratadas com o agente hidrofóbico trimetoxipropilsilano. Nota-se que quanto maior é o tempo de foto-funcionalização maior é o aumento da banda localizada entre $3600-3100\text{ cm}^{-1}$, característico do estiramento de grupos hidroxila ($-\text{OH}$)⁴⁸. Isto é uma consequência de cisão nas metoxilas do TMPSi que se ligam nos sítios ativos da poliuretana eventualmente provocando a formação de ligações cruzadas entre os radicais H^{\bullet} oriundos da poliuretana e os radicais R-O^{\bullet} da metoxila do silano originando a banda vista na região entre $3600-3100\text{ cm}^{-1}$.

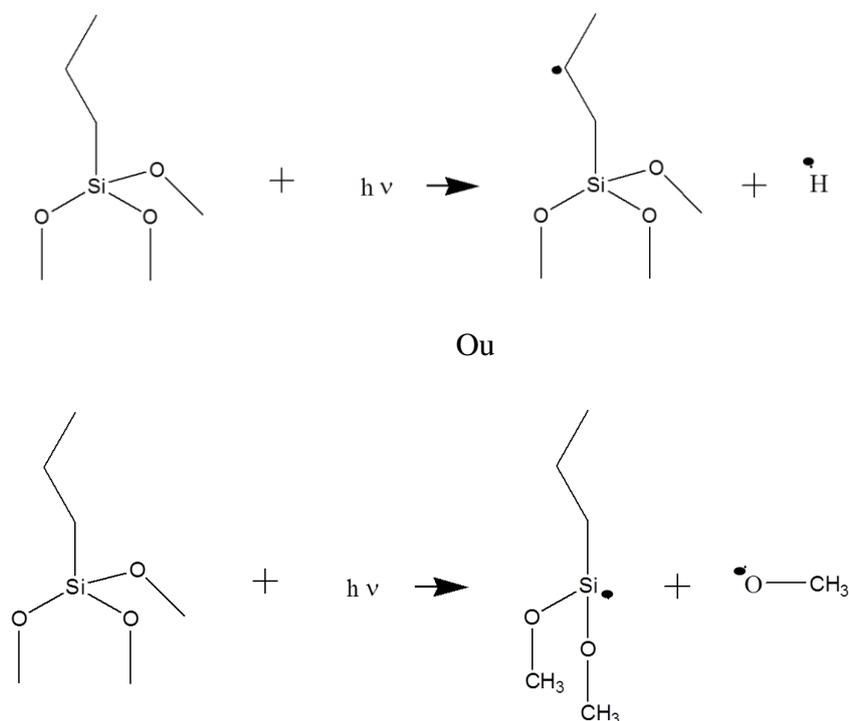


Figura 18: Possíveis mecanismos de reação para a ação da Luz UV no trimetóxiopropilsilano (TMPSi).

Outros picos observados são característicos da poliuretana como em torno de 1080 cm^{-1} relacionada à deformação da ligação C-O-C, 1460 cm^{-1} da deformação assimétrica de CH_3 , 1370 cm^{-1} da deformação simétrica de CH_3 , 1530 cm^{-1} do estiramento C-N e da deformação N-H, além da banda na região de 1710 cm^{-1} atribuída ao estiramento $\text{C}=\text{O}$ ⁴⁸.

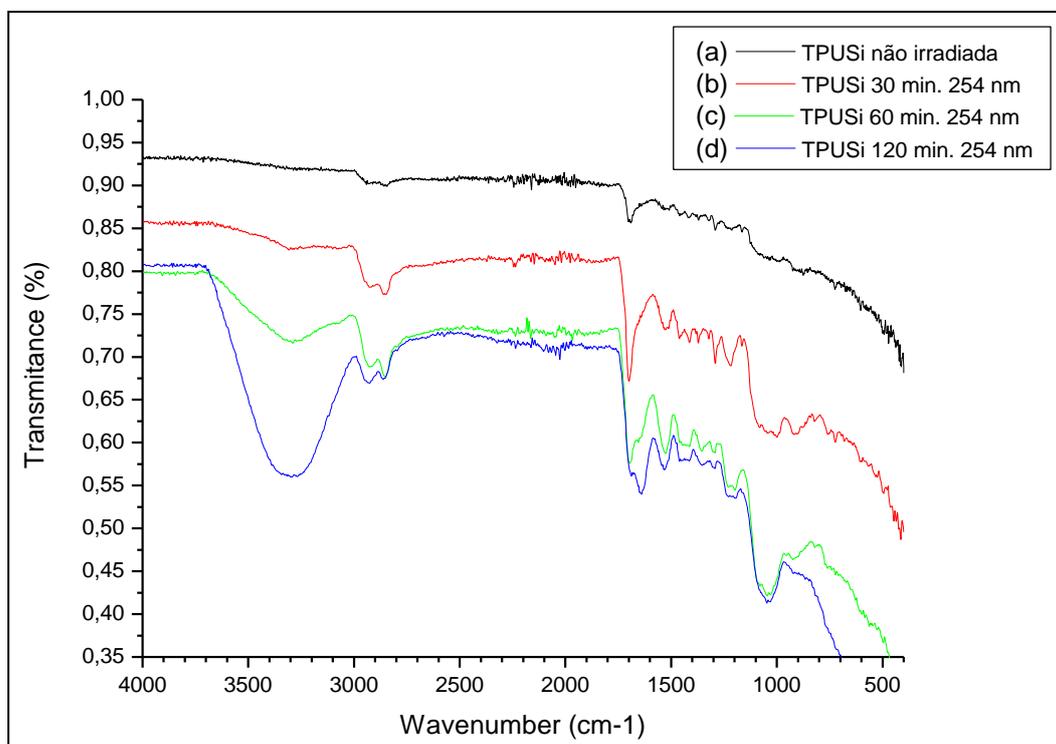


Figura 19: Espectros de FTIR-ATR da amostra TPUSi 3 não irradiada e irradiada por 30, 60 e 120 min.

Na Figura 20, um esquema do possível mecanismo de reação envolvendo a formação dos radicais na poliuretana e a inserção dos grupos provenientes do silano em sua superfície.

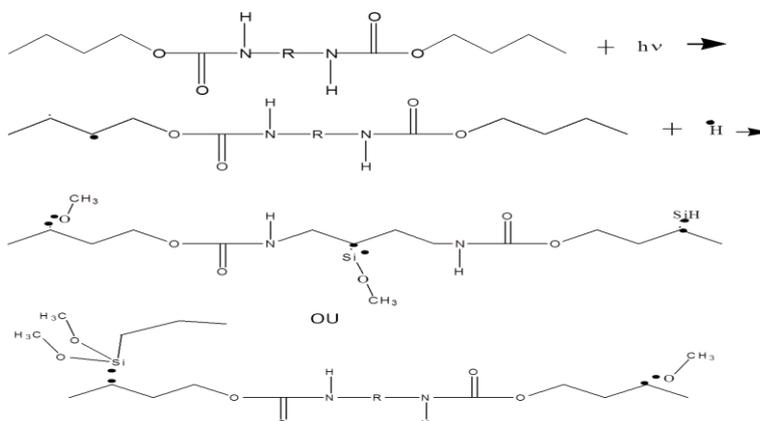


Figura 20: Mecanismo de reação proposto para a foto-funcionalização por luz UV.

Nas Figuras 21-22 estão apresentados os resultados de TGA das amostras estudadas. Na Figura 19, referente à amostra TPUSi 1, é possível observar quatro regiões distintas de perda de massa, sendo que não foi observada perda de massa significativa até próximo a 210 °C sugerindo que a CDG se mantém estável até essa temperatura. Os primeiros sinais de decomposição ocorrem entre 235-300 °C, relacionada à decomposição das ligações uretanas, sendo que o máximo de degradação ocorre em torno de 364 °C, possivelmente pela degradação da cadeia carbônica do polioli proveniente da dissociação do isocianato e do álcool iniciada na primeira etapa⁵¹.

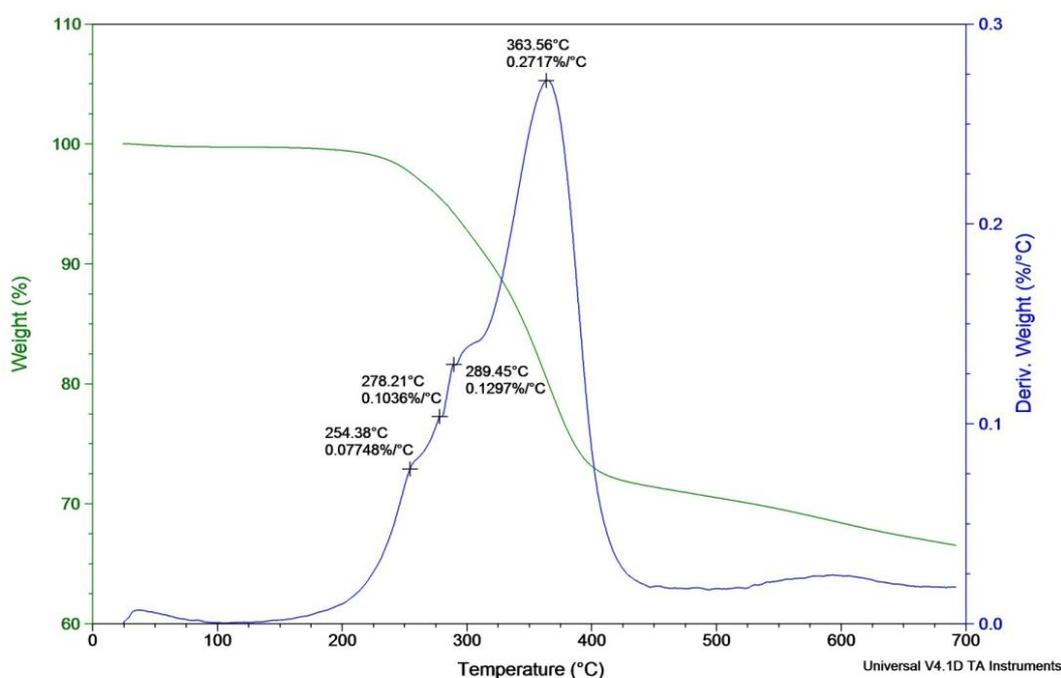


Figura 21: TGA da amostra TPUSi 1 após o tratamento superficial.

Na Figura 22(a-b), percebe-se um comportamento similar, com pequeno deslocamento dos pontos iniciais de degradação, mesmo assim é possível observar que os três pontos característicos da degradação da poliuretana estão dentro das faixas esperadas conforme na literatura⁵¹. Observa-se também que a perda de massa ocorre em maior quantidade nas amostras TPUSi 1 e 3, o que pode ser explicado pela quantidade superior de resina polimérica que estas possuem, sendo que a amostra TPUSi 1 foi preparada na proporção de c.a. 50,6% de resina polimérica e 49,4% de fibra de carbono

e a amostra TPUSi 3 foi preparada com c.a. 37,3% em massa de resina e 62,7% de fibra, sendo possível observar que as perdas de massa nessas duas amostras foram de 34% e 53%, respectivamente.

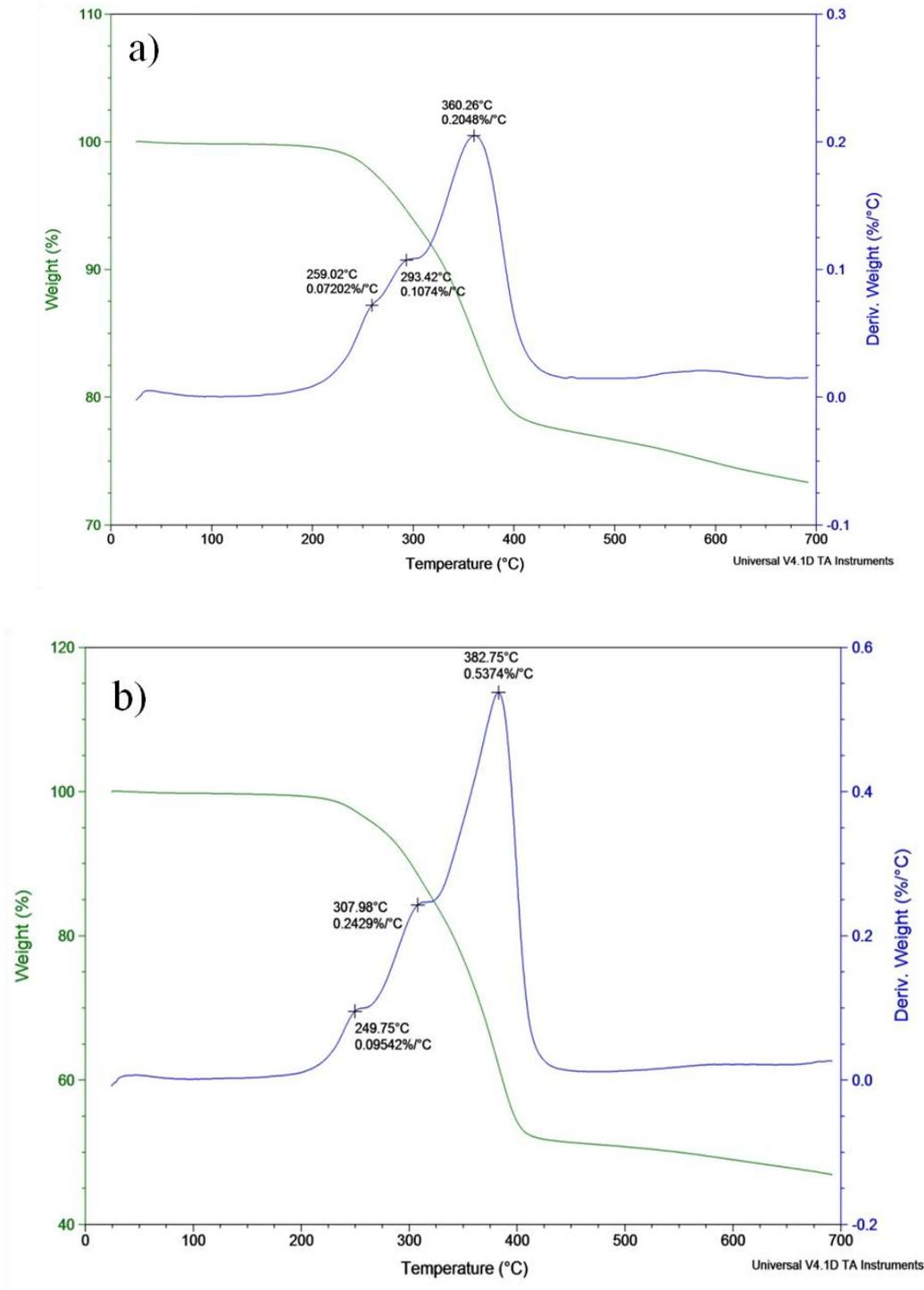


Figura 22: TGA da amostra TPUSi 2 (a) e da amostra TPUSi 3 (b).

Na Figura 22a, referente à amostra TPUSi 2, é possível notar que a degradação foi menor devido à menor quantidade de resina polimérica usada na sua produção, atingindo o máximo de 26,7% de perda em massa. Assim, as análises de TGA indicam que a resina poliuretana possui potencial para uso na produção de CDG's uma vez que a temperatura média de trabalho da célula a combustível de eletrólito polimérico varia entre 80-90 °C².

A morfologia analisada por microscopia eletrônica de varredura possibilita a visualização da distribuição e do arranjo das fibras de carbono na CDG. Observa-se nas imagens da Figura 23 que a dispersão das fibras foi adequada, formando espaços livres que são importantes para a permeabilidade gasosa e para a gestão de água na CDG. Observa-se também que a resina cobriu totalmente as fibras em algumas áreas e que formou um fino filme sobre as fibras nos locais onde há poros, por isso não é esperado que a condutividade tivesse sido afetada significativamente, mantendo suas características principais.

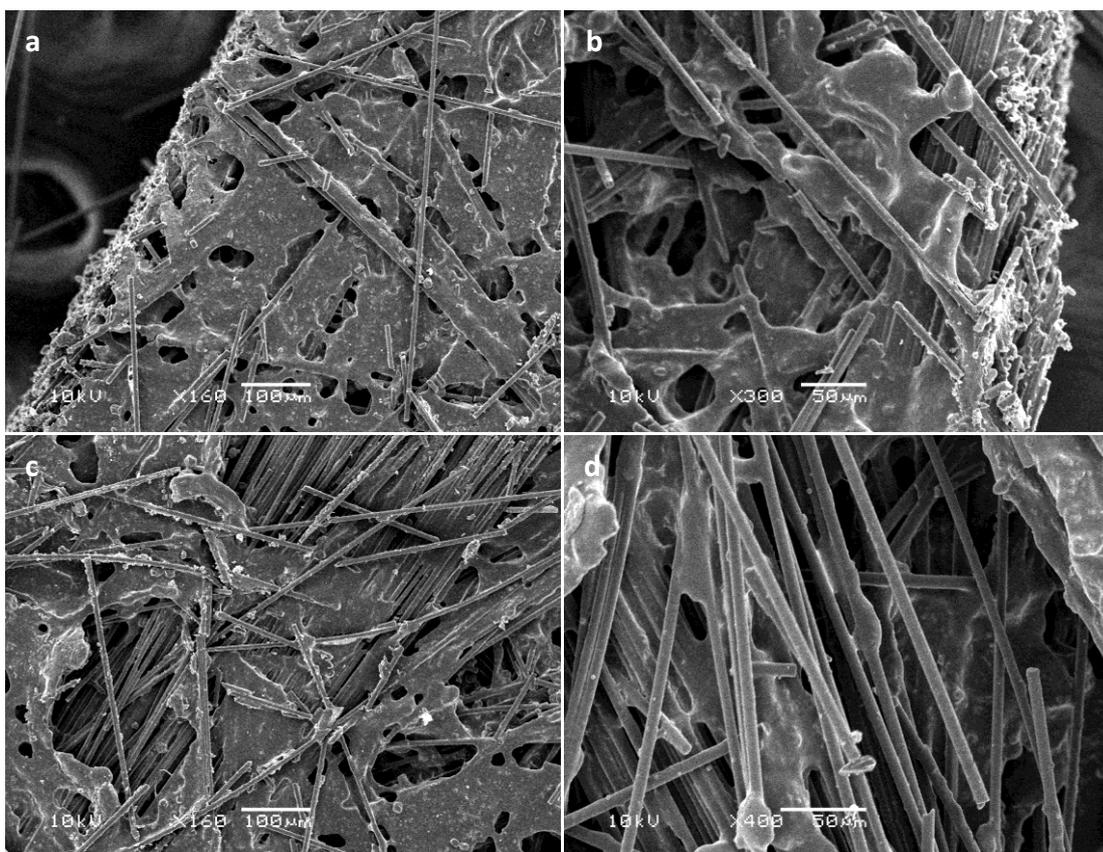


Figura 23: Imagens de MEV da amostra TPUSi 1.

Observa-se pelas micrografias da Figura 24 referente à amostra TPUSi 2 que houve dispersão das fibras na matriz polimérica, porém o carbono utilizado não aparenta ter sido disperso adequadamente, formando alguns pequenos aglomerados. Mesmo assim, a morfologia indica que as fibras estão dispostas em camadas sobrepostas, o que pode favorecer a condutividade elétrica tendo em vista que as fibras estão envoltas por resina e partículas de carbono e estão em contato umas com as outras.

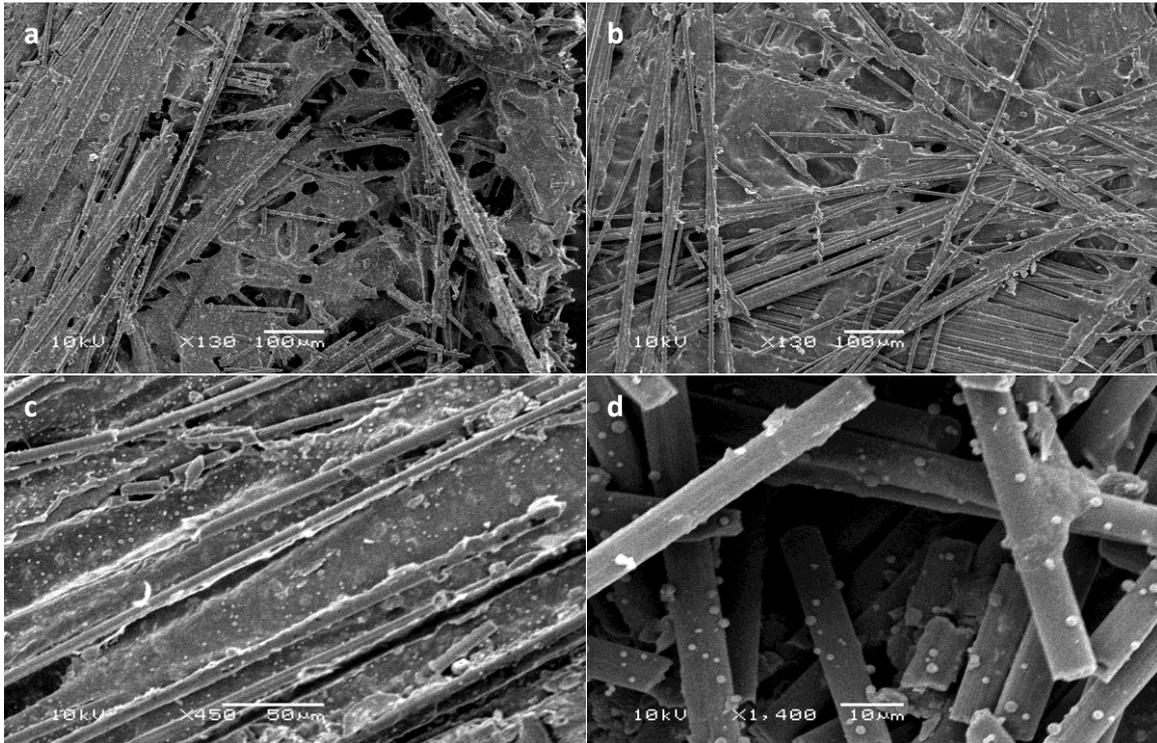


Figura 24: Imagens de MEV da amostra TPUSi 2.

Na figura 25, referente à amostra TPUSi 3, é possível observar que a interação fibra/resina foi favorecida com o aumento da quantidade de resina utilizada na fabricação da CDG. Observa-se também que a dispersão das fibras na matriz ocorreu de forma adequada, e que a superfície da CDG possui uma regularidade maior, embora ainda haja sítios de aglomeração de partículas de carbono. A orientação das fibras foi aleatória como esperado pelo método de dispersão utilizado.

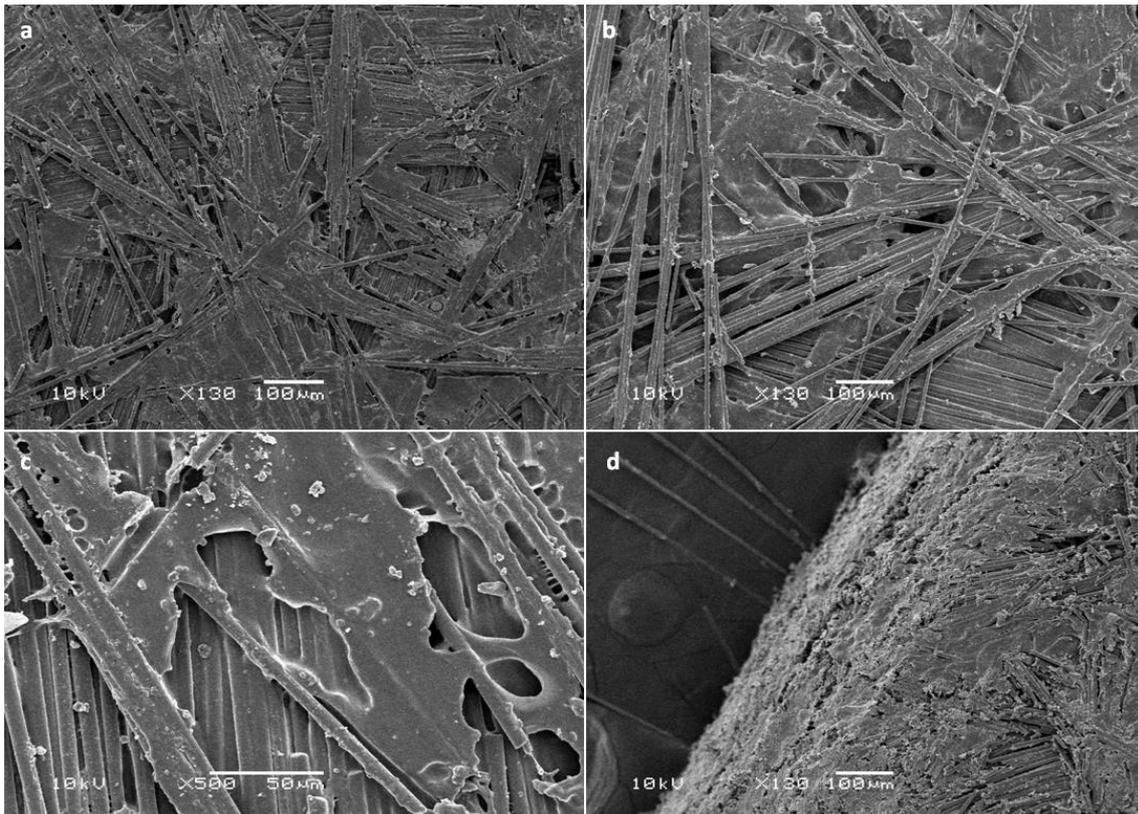


Figura 25: Imagens de MEV da amostra TPUSi 3.

Outro aspecto analisado foi a permeação gasosa das CDG's. Os resultados obtidos na Tabela 4 evidenciam que a permeabilidade gasosa das amostras produzidas no laboratório foi similar à permeabilidade observada na amostra comercial. A amostra comercial possui espessura inferior às amostras preparadas no laboratório, pois a CDG comercial é formada por uma camada microporosa à base de PTFE (politetrafluoretileno) e partículas de carbono em suspensão visando o aumento da condutividade⁹. Esse procedimento acarreta o entupimento dos poros da camada, diminuindo a difusão dos gases e o escoamento de água no interior, o que implica na queda da eficiência da célula a combustível devido ao volume reduzido de gás que chega até a camada catalítica da célula.

Por não possuir uma camada microporosa em seu estágio inicial de obtenção, as CDG's produzidas podem ser consideradas vantajosas por possuírem uma permeabilidade similar à CDG comercial apesar de possuir uma espessura maior.

Tabela 4: Resultados das análises de Permeabilidade gasosa em O₂.

Amostra	Espessura (cm)	Área (cm ²)	Pressão (Kgf/cm ²)	Permeabilidade (cm ³ .cm ⁻² .s ⁻¹ .cmHg ⁻¹)
TPUSi 1	0,18	7,07	1,03	2,29 x 10 ⁻¹ ± 0,03
TPUSi 2	0,21	7,07	1,26	1,86 x 10 ⁻¹ ± 0,05
TPUSi 3	0,23	7,07	1,27	1,85 x 10 ⁻¹ ± 0,03
Padrão	0,03	7,07	1,02	2,34 x 10 ⁻¹ ± 0,02

A figura 26 mostra as curvas obtidas nos ensaios de tração realizados nas amostras, indicando que com o aumento do teor de carbono e da quantidade percentual de fibras em relação à matriz houve um decréscimo bastante significativo na resistência à tração. Assim, observa-se que existe uma dependência da resistência mecânica com a proporção da matriz polimérica e isso ocorre pois a matriz atua neste caso como um ligante para as fibras, e quanto maior a quantidade de resina melhor é o seu espalhamento entre elas, proporcionando uma melhor adesão das fibras na matriz polimérica e uma maior integridade do material. Convém ressaltar que este material não é um material compósito tradicional e, portanto não deve ser analisado a partir dos compósitos clássicos.

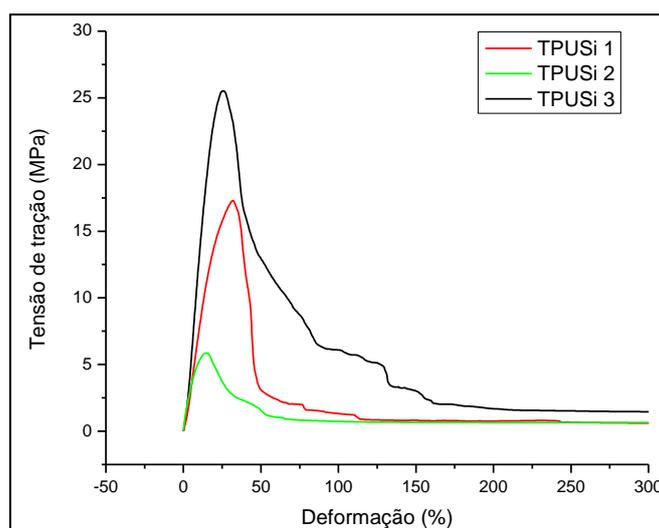


Figura 26: Curvas típicas obtidas dos ensaios de tração realizados nas amostras.

A Tabela 5: Valores médios para o ensaio de tração. mostra os valores médios e os desvios-padrão respectivos obtidos nos ensaios de tração nas amostras analisadas, onde foram realizadas três análises para cada amostra nas mesmas condições.

Tabela 5: Valores médios para o ensaio de tração.

Amostra	Tensão de ruptura (MPa)	Módulo de Young (MPa)
TPUSi 1	17,3 ± 0,03	86,9 ± 0,3
TPUSi 2	5,8 ± 0,02	84,2 ± 0,2
TPUSi 3	25,5 ± 0,06	154,0 ± 0,6

As Figuras 27(a-f) mostram a variação do ângulo de contato com o tempo de foto-funcionalização para as três amostras tratadas. Segundo a literatura, uma camada de difusão hidrofóbica tem que ter ângulo de contato maior que 90°⁶. Para as CDG's obtidas à base de resina de poliuretana, o WCA obtido sem tratamento estava em torno de 60° e, como observado nas figuras, obteve-se um aumento considerável de c.a. 30°, passando de caráter hidrofílico a hidrofóbico em 120 min de tratamento, o que indica que a foto-funcionalização obteve resultados positivos. A superfície adquiriu características hidrofóbicas devido à inserção de grupamentos pouco eletronegativos presentes em monômeros de TMPSi.

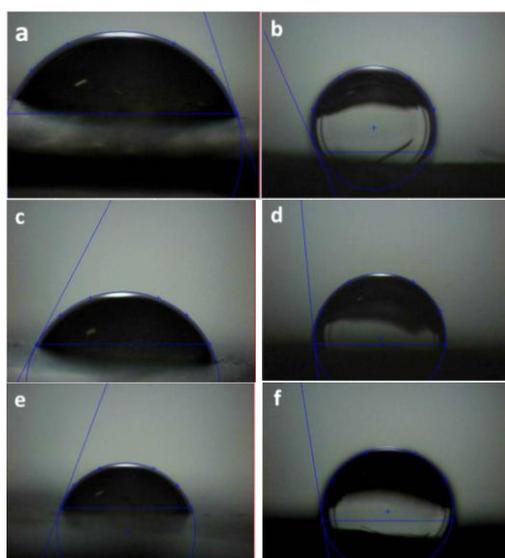


Figura 27: Amostra TPUSi 1 tratada com luz UV por 60 (a) e 120 min (b); amostra TPUSi 2 tratada com luz UV por 60 (c) e 120 min (d) e amostra TPUSi 3 tratada com luz UV por 60 (e) e 120 min (f).

Na Tabela 6 observam-se os valores de WCA obtidos e comprova-se o aumento considerável de c.a. 30° do WCA em função do tempo de tratamento, passando de caráter hidrofílico a hidrofóbico. As CDG's sem o tratamento superficial não favorecem o bom funcionamento da célula a combustível devido à absorção e ao aprisionamento de água ocasionando o impedimento da passagem do gás através da camada, reduzindo o seu desempenho.

Tabela 6: Ângulo de contato em água obtido pelo método da gota séssil.

Amostra	Tempo de tratamento (min)	WCA (°)
TPUSi 1	60	70,4 ± 0,26
	120	100,40 ± 0,22
TPUSi 2	60	62,63 ± 0,15
	120	100,60 ± 0,20
TPUSi 3	60	73,85 ± 0,40
	120	118,36 ± 0,24

Para verificar a estabilidade do tratamento superficial, foi realizado um ensaio de tempo de envelhecimento das amostras, que consistiu em manter as amostras expostas ao ar, onde medidas de ângulo de contato foram realizadas progressivamente por 40 dias desde o tratamento superficial, conforme apresentado na Figura 28(a-c). Observa-se que, após 10 dias, o ângulo de contato em água adquiriu uma maior estabilidade mantendo-se constante até as últimas medidas, evidenciando que o tratamento se manteve eficaz, sem que houvesse redução da molhabilidade.

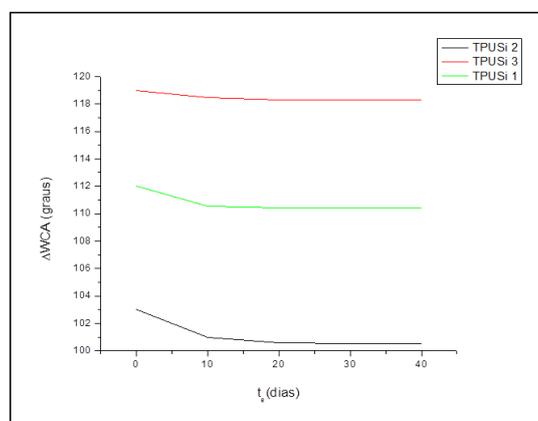


Figura 28: Variação do ângulo de contato com o tempo de envelhecimento da amostra TPUSi 1 (a), TPUSi 2 (b) e TPUSi 3 (c).

A resistividade medida para as CDG's antes e depois do tratamento superficial (Tabela 7 e Tabela 8) evidenciou um decréscimo de 10^{+3} para 10^{+2} Ω/m com a aplicação do tratamento superficial por foto-funcionalização hidrofóbica. Isso está relacionado com a formação de um fino filme do agente hidrofóbico trimetoxipropilsilano na superfície das fibras e/ou da resina, tendo em vista que para que ocorra a mudança no WCA o agente hidrofóbico necessita realizar interações químicas com os sítios ativos da resina polimérica ou das fibras usadas na fabricação da CDG. Em comparação com resultados obtidos na literatura, que indicam que o tratamento com PTFE gera um decréscimo de condutividade da ordem de 10^{+4} para 10^{+2} Ω/m , demonstra-se que o tratamento superficial por foto-funcionalização por luz UV promove um decréscimo menor na condutividade do que o tratamento por *dip-coating*.

Tabela 7: Condutividade elétrica das amostras antes do tratamento superficial.

Amostra	Corrente (A)	Tensão (V)	Resistividade (Ω/m)
TPUSi 1	0,9	0,025	$2,29 \times 10^3 \pm 0,02$
TPUSi 2	0,9	0,018	$3,18 \times 10^3 \pm 0,02$
TPUSi 3	0,9	0,021	$2,75 \times 10^3 \pm 0,02$
Comercial	0,9	0,00011	$3,85 \times 10^4 \pm 0,02$

Tabela 8: Condutividade elétrica das amostras após o tratamento superficial com luz UV por 120 min.

Amostra	Corrente (A)	Tensão (V)	Resistividade (Ω/m)
TPUSi 1	0,9	0,081	$7,08 \times 10^2 \pm 0,02$
TPUSi 2	0,9	0,074	$7,75 \times 10^2 \pm 0,02$
TPUSi 3	0,9	0,077	$7,56 \times 10^2 \pm 0,02$
Comercial	0,9	0,00011	$3,85 \times 10^4 \pm 0,02$

A disposição das fibras observada nas imagens de MEV mostra que o contato entre elas não é perfeitamente ponta-a-ponta (Figura 29c), portanto a área de contato entre as fibras dispersas (Figuras 29 a-b) é menor do que se estivessem alinhadas ponta-a-ponta entre si, e isto ocasiona um efeito negativo sobre a condutividade da amostra como um todo. Além disso, as fibras são separadas apenas por uma fina camada de

matriz polimérica, e assim a condutividade aumenta pois a distância entre as fibras é reduzida⁵².

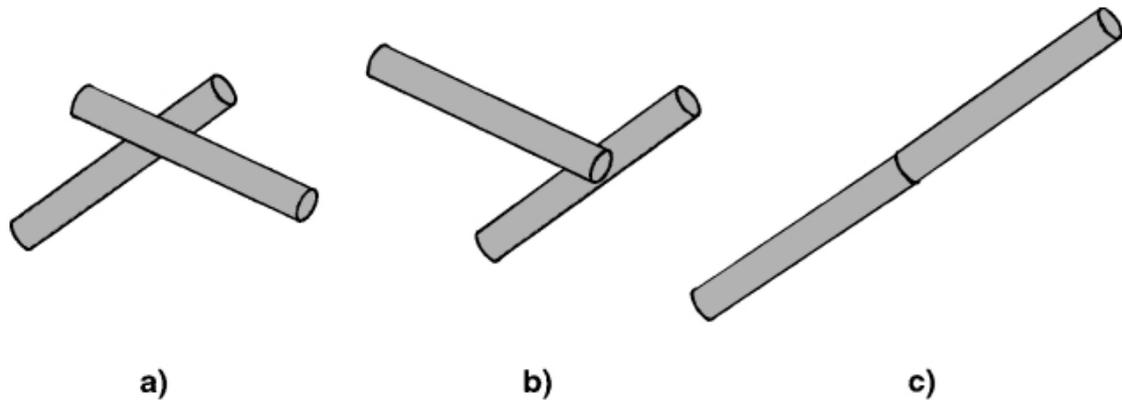


Figura 29: Representação esquemática de três diferentes padrões de contato entre as fibras: corpo a corpo (a), final de corpo (b) e ponta-a-ponta (c) (Adaptada de 52).

A característica condutora da GDL é importante para o funcionamento da célula PEMFC e a distribuição não uniforme da corrente elétrica sob a GDL provoca uma distribuição desigual de tensão. A proximidade dos valores encontrados nesse estudo corrobora para que mais estudos sejam realizados com o intuito de produzir uma CDG utilizando fibras curtas de carbono e nano-partículas de carbono.

6 CONCLUSÕES

Os resultados obtidos neste trabalho demonstraram o potencial de produção de camadas de difusão gasosa utilizando fibras curtas de carbono e resina polimérica à base de poliuretana, corroborando resultados anteriores obtidos pelo grupo. As propriedades mecânicas obtidas apresentaram resultado satisfatório para a aplicação desejada. A condutividade elétrica obteve resultados inferiores aos das amostras comerciais, porém observou-se que o tratamento superficial teve pouca influência negativa na condutividade, causando uma menor diminuição depois do tratamento superficial que os resultados observados na literatura. A análise termogravimétrica apresentou resultados satisfatórios para aplicação das CDG's em células a combustível do tipo PEMFC por possuir resistência térmica superior às temperaturas de trabalho da célula. E com o desenvolvimento de um sistema de permeação gasosa no laboratório, foi possível analisar a permeabilidade das amostras onde foi possível observar que a permeabilidade atingiu valores equivalentes aos verificados para a amostra comercial.

O tratamento superficial teve pouca influência nos valores de condutividade elétrica, indicando que deve ser aprimorado o método de preparação das CDG inserindo nano-partículas de carbono diretamente na matriz polimérica que compõe o substrato da CDG antes do tratamento superficial. As análises de ângulo de contato demonstraram que o tratamento foi bem sucedido em obter hidrofobicidade, com um aumento em torno de 30° nesse ângulo em função do tempo de tratamento, e os espectros de FTIR-ATR evidenciaram a evolução das ligações químicas formadas durante o processo de tratamento superficial.

Os resultados obtidos nesse trabalho demonstraram também que é possível utilizar o tratamento superficial por foto-funcionalização hidrofóbica para se obter camadas de difusão gasosa para células a combustível do tipo PEMFC por via úmida, pois, além de eficaz, o método empregado é de baixo custo e gerou vantagens em aspectos importantes como na permeação gasosa. A opção de substituir o tratamento superficial tradicional utilizando PTFE pelo tratamento com um organossilano com auxílio de luz UV resultou na menor influência do tratamento superficial na condutividade elétrica e na permeabilidade gasosa das CDG, pois o organossilano não provocou o entupimento dos poros, permitindo uma boa permeabilidade gasosa, similar

à permeabilidade da amostra comercial. Entretanto, o método de dispersão das fibras de carbono na matriz polimérica ainda necessita de melhoria, e o controle do tamanho das fibras precisa evoluir evitando o corte manual das fibras para um melhor controle.

Em suma, ainda é necessário realizar estudos mais aprofundados referentes ao tempo de tratamento superficial, à quantidade de solução hidrofóbica utilizada no tratamento e à aplicação de outros tipos de agentes hidrofóbicos. O principal aspecto observado foi a condutividade elétrica, que apesar de se obter bons resultados, ainda é necessário aumentá-la pela introdução de partículas de carbono ou pela utilização de resinas poliméricas intrinsecamente condutoras.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para complementar o estudo de novas alternativas para a produção de CDG's, os seguintes temas poderiam ser estudados mais profundamente:

- Análise de permeabilidade a água na intenção de avaliar a gestão de água no interior da CDG;
- Verificar a possibilidade do uso de polímeros condutores elétricos;
- Aprofundar o estudo da aplicação de foto-funcionalização por luz UV no tratamento superficial das CDG's em relação ao tempo de tratamento e a quantidade de agente hidrofóbico;
- Aprimorar o controle do tamanho das fibras de carbono utilizadas;
- Melhorar o método de dispersão das fibras no material;
- Verificar o aumento da hidrofobicidade e da condutividade elétrica pelo desenvolvimento da microestrutura superficial do material.

8 REFERÊNCIAS

- 1 NAM, J. H.; LEE, K.J.; HWANG, G. S.; KIM, C. J.; KAVIANY, M. Microporous layer for water morphology control in PEMFC. *International Journal of Heat and Mass Transfer* v. 52, p. 2779–2791, 2009.
- 2 JUI-HSIANG, L.; WEI-HUNG, C.; SHIH-HSUAN, S.; YUAN-KAI, L.; TSE-HAO, K.. Carbon film coating on gas diffusion layer for proton exchange membrane fuel cells. *Journal of Power Sources*, v. 184, p. 38–43, 2008.
- 3 WU, J.; MARTIN, J. J.; ORFINO, F. P.; WANG, H.; LEGZDINS, C.; YUAN, X. Z.; SUN, C.. In situ accelerated degradation of gas diffusion layer in proton exchange membrane fuel cell Part I: Effect of elevated temperature and flow rate. *Journal of Power Sources*, v. 195, p. 1888–1894, 2010.
- 4 WANG, Y.; CHEN, K. S.; MISHLER, J. ; CHO, S. C.; ADROHER, X. C. A review of polymer electrolyte membrane fuel cells: Technology, applications, and needs on fundamental research. *Applied Energy* v. 88, p. 981–1007, 2011.
- 5 WENDT, H.; GÖTZ, M.; LINARDI, M. Tecnologia de Células a Combustível. *Química Nova* vol. 23, p. 4, 2000.
- 6 ANDÚJAR, J.M.; SEGURA, F. Fuel cells: History and updating: A walk along two centuries. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v.13, p.2309-2322, 2009.
- 7 GRIMES, P.G. Historical pathways for fuel cells. *IEEE Aerospace and Electronic Systems Magazine* v. 15, p. 1–10, 2000.
- 8 ORTIZ-RIVERA E.I.; REYES-HERNANDEZ, A.L.; FEBO, A. Understanding the history of fuel cells. *IEEE Conference on the History of Electric Power 2007*;1:117–22.
- 9 WEE, JH.; Applications of proton exchange membrane fuel cell systems. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 11, p. 1720–38, 2007.

-
- 10 CHAURASIA, P.B.L.; ANDO, Y.; Tanaka, T. Regenerative fuel cell with chemical reactions. *Energy Conversion and Management* v. 44, p. 611–628, 2003.
- 11 WANG, Y. et al. A review of polymer electrolyte membrane fuel cells: Technology, applications, and needs on fundamental research. *Applied Energy* v. 88, p. 981–1007, 2011.
- 12 LITSTER, S.; MCLEAN, G.; PEM fuel cell electrodes Review. *Journal of Power Sources*, v.130, p. 61-76, 2004.
- 13 EG&G Technical Services, Inc. Science Applications International Corporation Fuel Cell Handbook , Sixth Edition Morgantown, West Virginia U.S. Department of Energy 2002.
- 14 STAMBOULI, A.B.; TRAVERSA, E. Fuel cells an alternative to standard sources of energy. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v.6, p. 297–306, 2002.
- 15 APPLEBY, A.J.; FOULKES, F.R. Fuel Cell Handbook, Van Norstand Reinhold, New York, N.Y., 1989, Republished by Krieger Publishing Company, Melbourne, FL, 1993.
- 16 HAILE, S. M. Fuel cell materials and components. *Acta Materialia*, v.51, p.5981-6000, 2003.
- 17 KIRUBAKARAN, A.; JAIN, S.; NEMA, R.K. A review on fuel cell technologies and power electronic interface. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v.13, p.2430-2440, 2009.
- 18 WENDT, H.; GÖTZ, M.; LINARDI, M. Tecnologia de Células a Combustível. *Química. Nova*, Vol. 25, No. 3, 470-476, 2002.
- 19 HOOGERS, G. *Fuel Cell Technology Hand Book*, Trier University of Applied Sciences, 2003, CRC Press LLC.
- 20 ZHIGANG, Q., KAUFMAN, A. PEM Fuel Cell stacks operated under dry-reactant conditions. *Journal of Power Sources*, v. 109, p. 469-476, 2002.

-
- 21 BAZYLAK, A. Liquid water visualization in PEM fuel cells: A review. *International Journal of Hydrogen Energy* v. 34, p. 3845–3857, 2009.
- 22 MOREIRA, J.; OCAMPO, A.L.; SEBASTIAN, P.J.; SMIT, M.A.; SALAZAR, M.D.; ANGEL, P.D.; MONTOYA, J.A.; PEREZ, R.; MARTINEZ, L. Influence of the hydrophobic material content in the gas diffusion electrodes on the performance of a PEM fuel cell. *International Journal Hydrogen Energy*, v. 28, p. 625–627, 2003.
- 23 PARK, G.G.; SOHN, Y.J.; YANG, T.H.; YOON, Y.G.; LEE, W.Y.; KIM, C.S. Effect of PTFE contents in the gas diffusion media on the performance of PEMFC. *Journal of Power Sources*, v. 131, 182–187, 2004.
- 24 CHOU, Y. I.; SIAO, Z. Y.; CHEN, Y. F.; SUNG, L. Y.; YANG, W. M.; WANG, C. C. Water permeation analysis on gas diffusion layers of proton exchange membrane fuel cells for Teflon-coating annotation. *Journal of Power Sources* 195, 536–540, 2010.
- 25 KONG, C.S.; KIM, D.Y.; LEE, H.K.; SHUL, Y.G.; LEE, T.H. Influence of pore-size distribution of diffusion layer on mass-transport problems of proton exchange membrane fuel cells. *Journal of Power Sources*, v. 108, p. 185-91, 2002.
- 26 NAM, J.H.; LEE, K.J.; HWANG, G.S.; KIM, C.J.; KAVIANY, M. Microporous layer for water morphology control in PEMFC. *International Journal of Heat and Mass Transfer* 52, 2779–2791, 2009.
- 27 CINDRELLA, L.; KANNAN, A.M.; LIN, J.F.; SAMINATHAN, K.; HO, Y.; LIN, C.W.; WERTZ, J. Gas diffusion layer for proton exchange membrane fuel cells-A review. *Journal of Power Sources*, v. 194, p. 146-160, 2009.
- 28 SINHA, P. K.; YANGWANG, C.. Liquid water transport in a mixed-wet gas diffusion layer of a polymer electrolyte fuel cell. *Chemical Engineering Science*, v. 63, p. 1081-1091, 2008.
- 29 YU H.M.; ZIEGLER, C.; OSZCIPOK, M.; ZOBEL, M.; HEBLING, C. Hydrophilicity and hydrophobicity study of catalyst layers in proton exchange membrane fuel cells. *Electrochim Acta*, v. 51, p. 1199-207, 2006.

-
- 30 TAMAYOL, A.; BAHRAMI, M. In-plane gas permeability of proton exchange membrane fuel cell gas diffusion layers. *Journal of Power Sources*, v. 196, p. 3559-3564, 2011.
- 31 ISMAIL, M.S.; DAMJANOVIC, T.; INGHAM, D.B.; POURKASHANIAN, M.; WESTWOOD, A. Effect of polytetrafluoroethylene-treatment and microporous layer-coating on the electrical conductivity of gas diffusion layers used in proton exchange membrane fuel cells. *Journal of Power Sources*, v. 195, p. 2700-2708, 2010.
- 32 A.S. C611, Electrical Resistivity of Manufactured Carbon and Graphite Articles at Room Temperature, ASTM International, 1998.
- 33 KANDLIKAR, S.G.; LU, Z.; LIN, T.Y.; COOKE, D.; DAINO, M. Uneven gas diffusion layer intrusion in gas channel arrays of proton exchange membrane fuel cell and its effects on flow distribution. *Journal of Power Sources*, v. 194, p. 328-337, 2009.
- 34 NITTA, I.; HOTTINEN, T.; HIMANEN, O.; MIKKOLA, M. Inhomogeneous compression of PEMFC gas diffusion layer: Part I. Experimental, *Journal of Power Sources*, v. 171, p. 26-36, 2007.
- 35 JORDAN, L.R.; SHUKLA, A.K.; BEHSING, T.; AVERY, N.R.; MUDDLE, B. C.; FORSYTH M. Diffusion layer parameters influencing optimal fuel cell performance. *Journal of Applied Electrochemistry*, v. 30, p. 641-646, 2000.
- 36 MATHIAS, M.; ROTH, J.; FLEMING, J.; LEHNERT, W. Handbook of Fuel Cells-Fundamentals. *Technology and Applications*, vol. 3, John Wiley and Sons, 2003.
- 37 DICKS, A.L. Review the role of carbon in fuel cells. *Journal of Power Sources*, v. 156, p. 128-141, 2006.
- 38 BAYER, J.; ERGUN, S. An X-ray study of carbon blacks produced from coals. *Carbon*, v. 5, p. 107-108, 1967.
- 39 ZHANG, X.; SHEN, Z.. Carbon fiber paper for fuel cell electrode. *Fuel*, v. 81, p. 2199-2201, 2002.

-
- 40 CHING-HAN, L.; TSE-HAO, K.; EN-CHI, C.; HUEI-DI, L.; YUAN-KAI, L.. Effect of carbon fiber paper made from carbon felt with different yard weights on the performance of low temperature proton exchange membrane fuel cells. *Journal of Power Sources*, v. 180, p. 276-282, 2008.
- 41 MATHUR, R. B.; MAHESHWARI, P. H.; DHAMI, T. L.; TANDON, R. P. Characteristics of the carbon paper heat-treated to different temperatures and its influence on the performance of PEM fuel cell. *Electrochimica Acta*, v. 52, p. 4809-4817, 2007.
- 42 CHING-HAN, L.; TSE-HAO, K.; JIN-WEI, S.; CHANG, S.; CHANG, S.; LIAO, Y.. Effect of hydrophobic gas diffusion layers on the performance of the polymer exchange membrane fuel cell. *Journal of Power Sources*, v. 191, p. 489-494, 2009.
- 43 STAMPINO, P. G.; MOLINA, D.; OMATI, L.; TURRI, S.; LEVI, M.; CRISTIANI, C.; DOTELLI, G. Surface treatments with perfluoropolyether derivatives for the hydrophobitization os gas diffusion layers for PEM fuel cells. *Journal of Power Sources*, v. 196, p. 7645-7648, 2011.
- 44 GIORGI, L.; ANTOLINI, E.; POZIO, A. AND PASSALACQUA, E. Influence of the PTFE content in the diffusion layer of low-Pt loading electrodes for polymer electrolyte fuel cells. *Electrochimica Acta*, v. 43, p. 3675-3680, 1998.
- 45 PAI, Y.H. et al. CF₄ plasma treatment for preparing gas diffusion layers in membrane electrode assemblies. *Journal of Power Sources* v. 161 p. 275–281, 2006.
- 46 CHEN, Y., ZHAO, Z., DAI, J., LIU, Y. Topological and chemical investigation on super-hydrophobicity of PTFE surface caused by ion irradiation. *Applied Surface Science* v. 254 p. 464–467, 2007.
- 47 RAJAJEYAGANTHAN, R., KESSLER, F., LEAL, P. H. M., KUHN, S. WEIBEL, D. E. *Macromol. Symp.* v. 299/300, p. 175–182, 2011.
- 48 WEIBEL, D. E.; MICHELS, A.F.; HOROWITZ, F.; CAVALHEIRO, R. S.; MOTA, G.V.S. Ultraviolet-induced surface modification of polyurethane films in the

presence of oxygen or acrylic acid vapours. *Thin Solid Films* v. 517, p. 5489– 5495, 2009.

49 GHOSAL, K.; FREEMAN, B. D. Gas separation using polymer membranes: An overview. *Polymers for Advanced Technologies*, v. 5, n. 11, p. 673-697, 1994.

50 KOROS, W. J.; PAUL, D. R. Design considerations for measurement of gas sorption in polymers by pressure decay. *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, v. 14, n. 10, p. 1903-1907, 1976.

51 NARINE, S. S.; KONG, X.; BOUZIDI, L.; SPORNS, P. Physical Properties of polyurethanes produced from polyols from seed oils: II Foams. *Journal of American Chemical Society*, v. 84, p. 65-72, 2007.

52 TAIPALUS, R.; HARMIA, T.; ZHANG, M. Q.; FRIEDRICH, K.; The electrical conductivity of carbon-fibre-reinforced polypropylene/polyaniline complex-blends: experimental characterisation and modeling. *Composites Science and Technology*, v. 61, p. 801-814, 2001.