



ELETRÓLITO POLIMÉRICO CONDUTOR DE PRÓTONS PARA CÉLULA A COMBUSTÍVEL A BASE DE ALGINATO E LÍQUIDO IÔNICO PRÓTICO

Moreth, D. P. R.; Nascimento, A. D., Senna, L. F.; Reis, R. A.

Universidade do Estado do Rio de Janeiro

djeisonprm@gmail.com; alene.dn@hotmail.com; lsenna@uerj.br; rdosreis@uerj.br*

RESUMO

A célula a combustível de membrana de troca de prótons é uma fonte de energia promissora devido à alta eficiência e zero emissão de poluentes. Este estudo investigou o uso de alginato de sódio dopado com líquidos iônicos próticos como uma alternativa para o desenvolvimento de membranas para PEMFC operando em altas temperaturas. A introdução de líquidos iônicos nas membranas de alginato elevou a condutividade dos filmes, enquanto a reticulação com CaCl_2 melhorou as propriedades mecânicas, com um aumento de até 93% no módulo elástico (463 Mpa). Observou-se ainda a elevação em três vezes da tensão na ruptura (28 Mpa) para o filme Alg-BHEA-PR5%, quando comparado ao filme sem reticulação. A condutividade dos filmes dopados com líquidos iônicos aumentou significativamente com a temperatura, atingindo 2,42 mS/cm a 120°C para o filme reticulado Alg-BHEA-PR1%.

Palavras-chave: alginato de sódio, líquido iônico prótico, membrana de troca de prótons.

INTRODUÇÃO

A célula a combustível de membrana de troca de prótons (PEMFC) é uma fonte de energia promissora por sua alta eficiência e zero emissões de poluentes. A PEMFC é um sistema complexo, composto por diversos componentes e materiais, cuja vida útil e desempenho são influenciados por fatores como propriedades dos materiais, condições operacionais e cenários de aplicação (1).

Essas células se destacam no transporte devido às suas características vantajosas, sendo comumente utilizadas como fonte de energia em veículos com célula de combustível, respondendo rapidamente às demandas energéticas. (1). Em veículos elétricos híbridos, PEMFC são geralmente acopladas a baterias de ferro-lítio ou motores de combustão interna para ampliar a autonomia (2). Além disso, são

usadas na geração de energia estacionária, fornecendo eletricidade, aquecimento e resfriamento de maneira ecológica para residências e edifícios (3).

Com o aumento da demanda por energia móvel, PEMFC atraem atenção em aplicações portáteis por sua capacidade de fornecer energia contínua, alta capacidade elétrica e longa vida útil (4). A condição ambientalmente amigável e o baixo ruído promovidos pelas PEMFC possibilitam ainda seu uso em aplicações marítimas, onde é necessária uma fonte de alimentação segura e constante (5).

Uma PEMFC é composta por uma pilha PEMFC, um módulo de gerenciamento térmico, uma unidade de fornecimento de hidrogênio e um conjunto de fornecimento de oxigênio/ar. Esses subsistemas operam em conjunto para garantir a operação eficiente do sistema, afetando a temperatura, umidade e pressão de operação, e conseqüentemente, o desempenho e a durabilidade. Além disso, a eficiência e a vida útil são influenciadas por fatores econômicos, como o gerenciamento de combustível, a gestão térmica e o equilíbrio de água. Embora as PEMFC normalmente operem até 80°C devido à necessidade de gestão da água como eletrólito, aumentar essa temperatura melhora significativamente o desempenho, acelerando reações eletroquímicas e aumentando a condutividade de prótons na membrana. Isso resulta em maior eficiência energética, reduz envenenamento por monóxido de carbono nos catalisadores e prolonga a vida útil da célula (6).

No contexto de materiais biodegradáveis, biopolímeros naturais como alginato, celulose e quitosana estão emergindo como substitutos aos polímeros sintéticos convencionais. O uso desses materiais não só reduz o custo dos produtos finais, mas também os torna mais ecologicamente sustentáveis. O alginato, um polissacarídeo solúvel em água extraído de algas marrons, possui uma estrutura que, embora dificulte o aumento da rigidez, permite a absorção de moléculas de água. No entanto, a absorção excessiva de água pode causar o inchaço da membrana, diminuindo sua seletividade. Para resolver essa limitação, o alginato tem sido modificado por métodos como reticulação covalente, reticulação iônica e interações não-ligantes. A reticulação covalente com polímeros contendo grupos polares pode aumentar a estabilidade da membrana, enquanto a reticulação iônica proporciona melhores resultados, produzindo complexos polieletrólíticos robustos e hidrofílicos.

Líquidos iônicos (LI), compostos por cátions orgânicos e ânions orgânicos ou inorgânicos com baixo ponto de fusão, têm sido explorados em aplicações de PEMFC

(7,8). Líquidos iônicos próticos (PIL), uma subclasse de LI, são particularmente interessantes devido à sua capacidade de facilitar o transporte de prótons (7).

Os métodos de dopagem de líquidos iônicos em polímeros requerem um equilíbrio adequado entre a condutividade de prótons e as propriedades mecânicas durante a operação da célula de combustível. A reticulação do alginato de sódio contendo líquido iônico com cloreto de cálcio pode desempenhar um papel significativo na melhoria do desempenho mecânico das PEMFC. A reticulação direta com cloreto de cálcio pode ser usada para aumentar a estabilidade dos líquidos iônicos dos polímeros hospedeiros, melhorar suas propriedades, como resistência à água, resistência mecânica, propriedades de barreira, coesão e rigidez.

A associação de uma membrana polimérica adequada, utilizando alginato de sódio dopado com líquidos iônicos próticos, surge também como uma alternativa potencial para o desenvolvimento de membrana de troca de prótons (PEM) que possam ser utilizadas em altas temperaturas.

Desse modo, o presente trabalho insere-se no desenvolvimento de membranas poliméricas condutoras de prótons, alternativas aos materiais disponíveis comercialmente para células a combustível, através da reticulação do filme de alginato de sódio dopados com líquidos iônicos próticos apropriados a essas membranas poliméricas.

MATERIAIS E MÉTODOS

Preparação das membranas dopadas com LI

Neste trabalho, dois líquidos iônicos promissores, selecionados através de trabalho anterior (9), serão avaliados: Acetato de 2-metilhidroxietilamônio ([m-2HEA][Ac]) e Acetato de bis-hidroxietilamônio ([BHEA][Ac]). Todos os LI foram sintetizados no Laboratório de Termodinâmica Aplicada da Universidade Federal da Bahia e gentilmente cedidos para esse projeto.

O alginato de sódio usado nesse estudo, com razão M/G de 1,69 (determinada por RMN ¹³C) e massa molar de $4,7 \times 10^4$ Daltons (determinada por viscosimetria), foi obtido junto à Sigma-Aldrich (St. Louis, EUA). Para síntese do filme puro (Alg puro), foi preparada uma solução aquosa de alginato de sódio (NaAlg) em água deionizada, na concentração de 2% em massa, com agitação a temperatura ambiente, por 24 h.

Passado esse período, deixou-se a mistura em repouso por 12 h e, posteriormente, a solução foi vertida em placas de Petri niveladas.

Para a síntese dos filmes não reticulados, dopados com líquidos iônicos [m-2HEA][Ac] e [BHEA][Ac], (Alg-m-2HEA e Alg-BHEA, respectivamente), foram preparadas soluções aquosas de alginato de sódio e dos LIs, na concentração de 2% em massa, solubilizando ambos em água deionizada, com agitação à temperatura ambiente, por 24 h. Em seguida, misturaram-se as soluções de NaAlg e LI nas proporções de 40% m/m de LI com agitação por 4 horas em banho a 60 °C. Deixou-se a mistura repousando por 12 h e, posteriormente, a solução foi espalhada em placas de Petri niveladas. A secagem da mistura foi feita em estufa com convecção natural a 40 °C, por 72-96 h. O teor de 40% m/m foi estabelecido anteriormente (9), sendo observadas nessas condições as membranas que apresentaram o melhor equilíbrio entre a condutividade e as outras propriedades.

A reticulação direta dos filmes foi realizada adicionando o CaCl₂ direto à solução. Assim, após a mistura das soluções aquosas de alginato de sódio e líquido iônico, foi adicionada uma solução de CaCl₂ 1% m/v, nas proporções de 1% e 5% em massa de íons cálcio em relação ao alginato. A mistura final foi aquecida em banho a 60 °C com agitação por 4 h. A solução reticulada foi espalhada em placa de Petri nivelada. O conjunto foi então levado à estufa com convecção natural a 40 °C por 72-96 h para secagem do filme. Os filmes reticulados foram identificados de acordo com o LI e % de CaCl₂ adicionada (ex. Alg-m-2HEA-PR1% para o filme com [m-2HEA][Ac] e reticulado com proporção de 1% em massa de CaCl₂). Após a secagem e formação dos filmes, as membranas compósitas foram submetidas às avaliações mecânicas e eletroquímicas.

Caracterização das membranas compósitas

Neste estudo, a espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) foi utilizada para medir a resistência dos eletrólitos à corrente elétrica e calcular a condutividade dos líquidos iônicos, filmes poliméricos e membranas contendo líquidos iônicos. O sistema eletroquímico foi modelado com circuitos de resistores, capacitores e indutores. A condutividade (κ) é o inverso da resistividade, conforme a Equação 1:

$$\kappa = \frac{l}{R_{ohm} \cdot A} \quad (1)$$

onde R_{ohm} é a resistência do eletrólito, A é a área da seção transversal e l é a espessura do eletrólito. As medições foram realizadas no potencial de circuito aberto com um potenciostato Metrohm AutoLab, modelo PGSTAT202N, em temperaturas de 30°C, 60°C, 90°C e 120°C, com frequências de 0,1 Hz a 1 MHz e amplitude de 0,03 V para as membranas, e de 0,1 Hz a 100 kHz e amplitude de 0,01 V para os líquidos iônicos.

A análise termogravimétrica (TGA), essencial para avaliar a aplicabilidade desses materiais na faixa de temperatura de operação desejada, acima de 100 °C, foi empregada para determinar a temperatura inicial de degradação dos líquidos iônicos, dos filmes poliméricos e das membranas de matriz mista com líquido iônico, utilizando um Analisador Termogravimétrico Q50 (TA Instruments). As amostras foram acondicionadas em cadinhos de alumina sob uma atmosfera de ar, com fluxo de 50 mL·min⁻¹. Uma taxa de aquecimento de 10 °C·min⁻¹ foi aplicada, abrangendo uma faixa de temperatura desde a temperatura ambiente até 400 °C para os líquidos iônicos e até 700 °C para as membranas poliméricas.

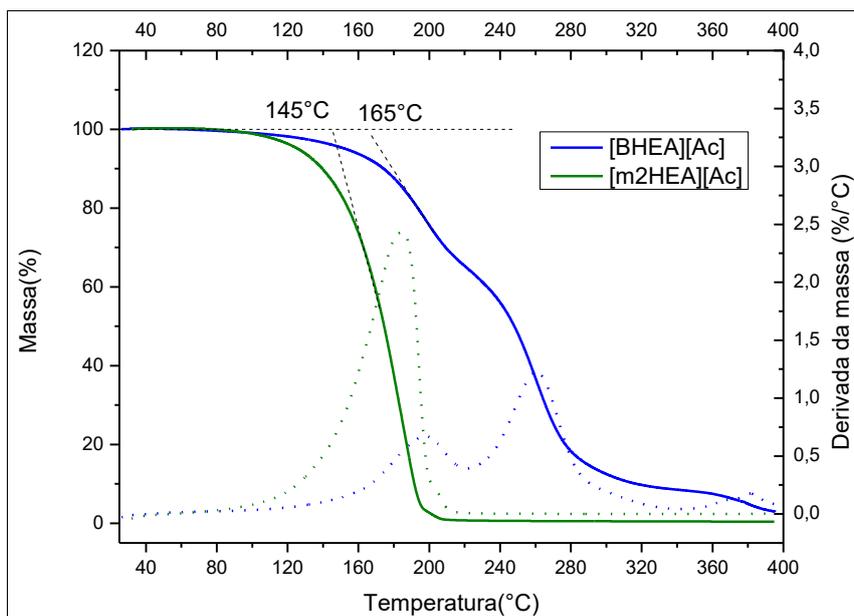
Os ensaios mecânicos foram conduzidos utilizando uma máquina de testes universal EMIC, modelo DL-2000, com capacidade operacional de 20 kN. O afastamento inicial entre as garras foi de 50 mm, e a velocidade de afastamento das garras foi de 5 mm/min, seguindo a norma ASTM D882-12. Cada membrana foi testada utilizando entre 3 e 5 amostras, todas com largura padronizada de 20 mm. O módulo de elasticidade foi determinado pela inclinação da porção linear inicial da curva tensão versus deformação. A tensão na ruptura corresponde ao valor máximo de tensão observado no ponto de ruptura do material.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Análises termogravimétricas

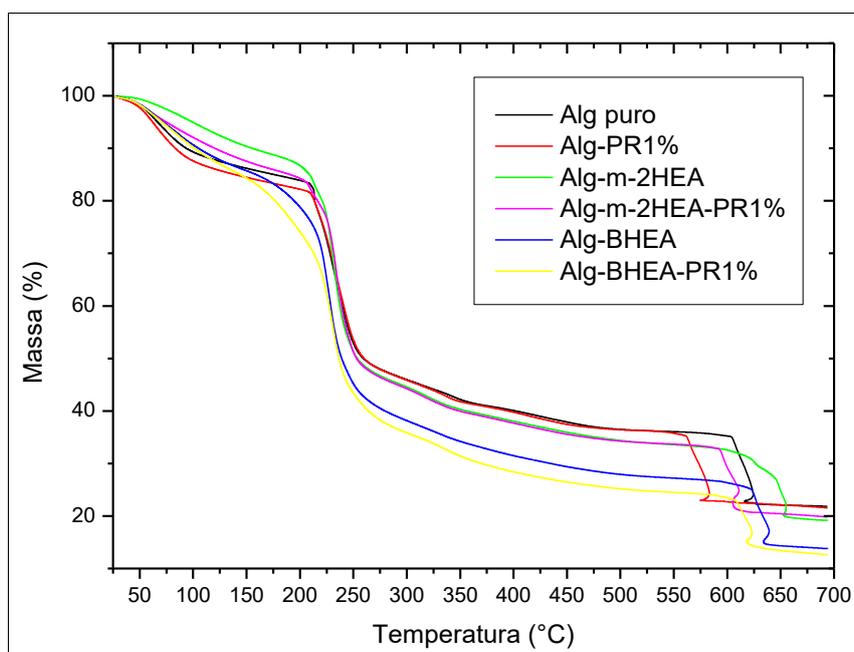
A Figura 1 apresenta as curvas termogravimétricas para cada LI estudado. Através das curvas de queda de massa durante o aquecimento, a T_{onset} de cada líquido iônico foi identificada. Observa-se que ambos os líquidos iônicos têm T_{onset} superior a 120°C, podendo assim ser usados para aplicações em temperaturas mais elevadas (> 100°C). Porém, nota-se que a estrutura com grupos polares do [BHEA]⁺ confere estabilidade em temperaturas mais altas, se comparado ao [m2HEA]⁺ (9).

Figura 1 - TGA dos líquidos iônicos.



As curvas de queda de massa ao longo do aquecimento em taxa constante para cada membrana fabricada neste trabalho são apresentadas na Figura 2, sendo possível identificar a T_{onset} de cada uma.

Figura 2 - TGA dos filmes fabricados.



Nota-se, na Figura 2, uma perda inicial de umidade para todos os filmes. O alginato puro e o reticulado a 1% em massa mostram-se estáveis até cerca de 200°C. Para os filmes contendo [BHEA][Ac], reticulados ou não, é possível observar uma queda de massa próximos a 150°C, possivelmente pela degradação do líquido iônico. Para o Alg-BHEA e o Alg-BHEA-PR1%, a T_{onset} é de 156°C e 146°C, respectivamente. Para o Alg-m-2HEA e o Alg-m-2HEA-PR1%, a T_{onset} é de 192°C e 189°C, respectivamente. Os resultados sugerem que a introdução do cloreto de cálcio provoca uma ligeira diminuição no T_{onset} dos filmes com LI reticulados.

Análises de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS)

As condutividades dos líquidos iônicos foram avaliadas por EIS nas temperaturas de 30°C, 60°C, 90°C e 120°C, como mostra a Tabela 1. Observa-se que a condutividade dos líquidos iônicos aumentou com a temperatura, pois o calor reduz as forças intermoleculares, diminuindo a viscosidade e aumentando a condutividade (10,11).

Tabela 1 : Condutividade (κ) dos líquidos iônicos em função da temperatura.

	Condutividade (mS/cm)	Desvio Padrão	Condutividade (mS/cm)	Desvio Padrão
Temperatura (°C)	[BHEA][Ac]		[m-2HEA][Ac]	
30	0,489	0,024	1,340	0,005
60	2,218	0,219	5,140	0,054
90	7,878	0,215	13,320	0,437
120	16,495	0,083	31,490	0,923

As Tabelas 2 a 4 apresentam agora os resultados de condutividades dos filmes dopados com os LI estudados nesse trabalho, nas temperaturas de 30°C, 60°C, 90°C e 120°C (Tabelas 2, 3 e 4). Como esperado, os filmes de alginato puro não apresentam condutividade suficiente para serem usados como PEM em células a combustível (Tabela 2). A introdução de líquidos iônicos aumentou a condutividade desses filmes comparadas à matriz do biopolímero puro ou reticulado (Tabelas 3 e 4). Quando o líquido iônico é incorporado ao alginato, canais iônicos são formados na matriz do polímero permitindo que os íons se desloquem mais facilmente. Isso melhora a mobilidade dos prótons ou de outros íons condutores, aumentando assim a condutividade elétrica. A introdução do CaCl_2 , no filme de [BHEA][Ac], levou a um

aumento da condutividade na matriz com pré reticulação de 1% em massa para 2,4 mS/cm a 120°C. Por outro lado, houve um aumento da condutividade na matriz com pré reticulação de 5%, para o filme de [m-2HEA][Ac]. Nossos resultados estão alinhados com a literatura. Estudos com matrizes de quitosana dopadas com líquidos iônicos mostraram condutividades de até 28 mS/cm a 145°C (12). Já membranas de Nafion com líquidos iônicos e ácido fosfórico alcançaram 10,9 mS/cm a 160°C (13), reforçando a viabilidade dos líquidos iônicos para melhorar a condutividade protônica em diferentes matrizes poliméricas, especialmente em altas temperaturas.

Tabela 2: Condutividade dos filmes de alginato puro e alginato reticulado a 1% em massa.

Temperatura (°C)	Condutividade (mS/cm)	Desvio Padrão	Condutividade (mS/cm)	Desvio Padrão
-	Alg puro		Alg-PR1%	
30	0,006	0,001	0,014	0,000
60	0,015	0,001	0,018	0,001
90	0,015	0,001	0,018	0,001
120	0,017	0,093	0,019	0,020

Tabela 3: Condutividade dos filmes de alginato com [BHEA][Ac].

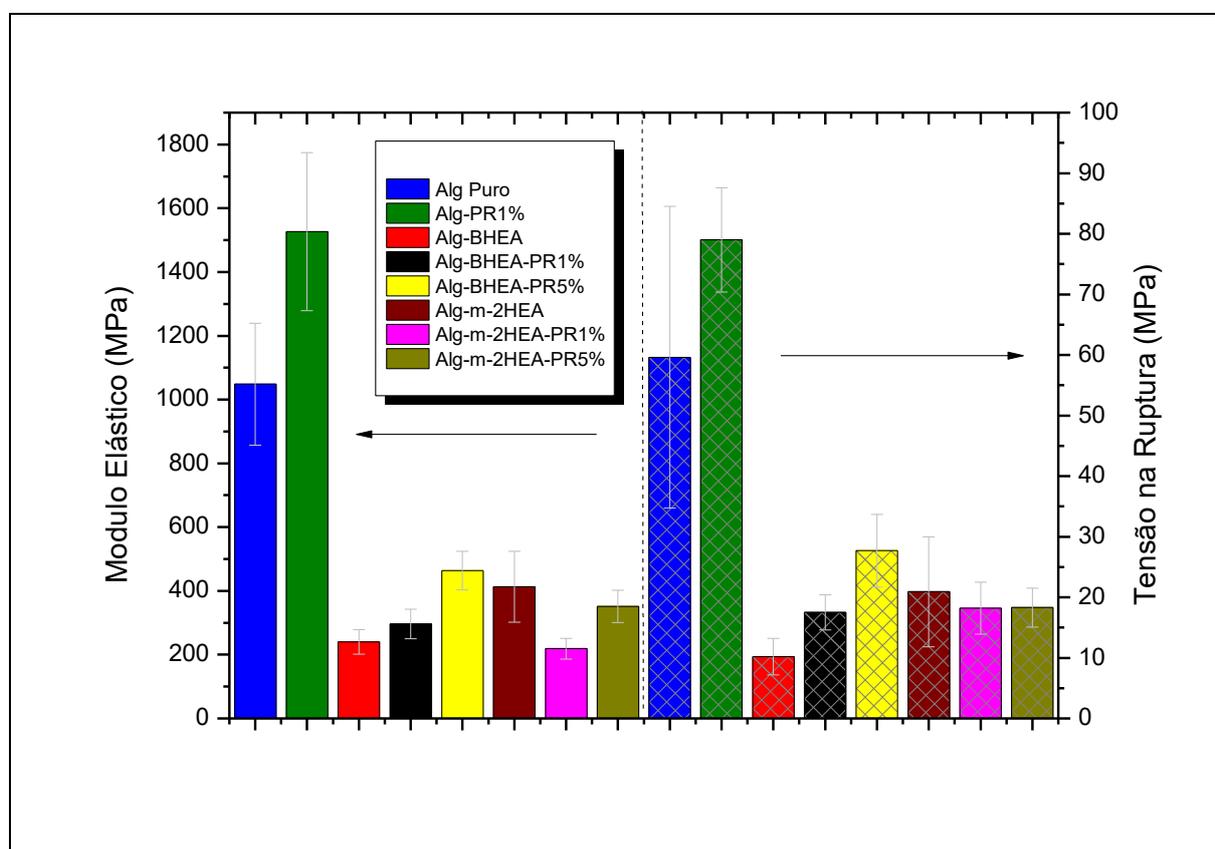
Temperatura (°C)	Condutividade (mS/cm)	Desvio Padrão	Condutividade (mS/cm)	Desvio Padrão	Condutividade (mS/cm)	Desvio Padrão
-	Alg-BHEA		Alg-BHEA - PR1%		Alg-BHEA - PR5%	
30	0,004	0,000	0,051	0,006	0,001	0,001
60	0,050	0,013	0,436	0,012	0,036	0,008
90	0,624	0,125	1,205	0,027	0,415	0,024
120	1,190	0,304	2,418	0,087	0,720	0,020

Tabela 4: Condutividade dos filmes de alginato com [m-2HEA][Ac].

Temperatura (°C)	Condutividade (mS/cm)	Desvio Padrão	Condutividade (mS/cm)	Desvio Padrão	Condutividade (mS/cm)	Desvio Padrão
-	Alg-m-2HEA		Alg-m-2HEA - PR1%		Alg-m-2HEA - PR5%	
30	0,029	0,005	0,002	0,000	0,005	0,001
60	0,254	0,039	0,054	0,003	0,073	0,006
90	0,436	0,065	0,580	0,297	0,697	0,033
120	0,691	0,020	0,360	0,059	1,173	0,036

Na Figura 3, é possível observar a variação nas propriedades mecânicas dos filmes puros e filmes contendo líquido iônicos. Os resultados apresentados mostram que a introdução dos LI na matriz de alginato leva à diminuição de suas propriedades mecânicas devido a plastificação do biopolímero. A reticulação pela adição de CaCl_2 aumentou as propriedades do polímero puro, como é relatado na literatura (14). A Membrana de Alg-PR1% teve um aumento de 50% no módulo elástico e 33% na tensão na ruptura. Embora em menores proporções, o mesmo comportamento foi verificado para a membrana dopada com os LI estudados. O Alg-BHEA-PR5% teve um ganho de 93% no módulo elástico e apresentou tensão na ruptura quase três vezes maior (28 Mpa), comparada ao filme de Alg-BHEA. As análises dos filmes com [m-2HEA][Ac] mostraram que a adição do CaCl_2 não contribuiu para o aumento do módulo elástico do material, embora tenha sido observado um pequeno aumento nos valores de tensão de ruptura. A literatura reporta uma tensão na ruptura de cerca de 30 MPa para o Nafion anidro em temperatura ambiente, mostrando que nossos filmes possuem resistência mecânica adequada para aplicação em PEMFC, além de boas propriedades condutivas.

Figura 3 - Propriedades mecânicas (módulo elástico e tensão de ruptura) dos filmes.



CONCLUSÃO

Os resultados obtidos demonstram que a condutividade dos líquidos iônicos aumenta significativamente com a elevação da temperatura, o que pode ser atribuído à redução das forças intermoleculares e consequente diminuição da viscosidade. Os resultados mostraram ainda que a introdução de líquidos iônicos nas membranas de alginato elevou significativamente a condutividade dos filmes, especialmente em altas temperaturas, com o filme Alg-BHEA-PR1% atingindo 2,42 mS/cm a 120°C. Além disso, a reticulação com CaCl₂ melhorou as propriedades mecânicas das membranas, com o filme Alg-BHEA-PR5% apresentando um aumento de 93% no módulo elástico (463 MPa) e um aumento de quase três vezes na tensão na ruptura (28 MPa), em comparação com o filme sem reticulação. Por outro lado, os filmes com [m-2HEA][Ac] não demonstraram um aumento consistente nas propriedades mecânicas após a reticulação, sugerindo que a eficácia do CaCl₂ como agente reticulante pode variar dependendo do líquido iônico utilizado. Esses resultados indicam que a combinação de líquidos iônicos próticos com alginato de sódio reticulado pode ser uma estratégia promissora para o desenvolvimento de membranas de troca de prótons (PEM) para uso em células a combustível de membrana de troca de prótons (PEMFC) operando em altas temperaturas.

REFERÊNCIAS

1. Velandia Vargas JE, Seabra JEA. Fuel-cell technologies for private vehicles in Brazil: Environmental mirage or prospective romance? A comparative life cycle assessment of PEMFC and SOFC light-duty vehicles. *Sci Total Environ* [Internet]. 2021;798:149265. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.149265>
2. Liu Z, Li L, Ding Y, Deng H, Chen W. Modeling and control of an air supply system for a heavy duty PEMFC engine. *Int J Hydrogen Energy* [Internet]. 2016;41(36):16230–9. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.04.213>
3. Taieb A, Mukhopadhyay S, Al-Othman A. Adaptive estimation of PEMFC stack model parameters - An experimental verification. *Int J Hydrogen Energy* [Internet]. 2022;47(98):41663–82. Available from:

<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.05.215>

4. Shen Y, Yan X, An L, Shen S, An L, Zhang J. Portable proton exchange membrane fuel cell using polyoxometalates as multi-functional hydrogen carrier. *Appl Energy*. 2022;313(December 2021).
5. Higier A, Hsu L, Oiler J, Phipps A, Hooper D, Kerber M. Polymer electrolyte fuel cell (PEMFC) based power system for long-term operation of leave-in-place sensors in Navy and Marine Corps applications. *Int J Hydrogen Energy* [Internet]. 2017;42(7):4706–9. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.09.066>
6. De Beer C, Barendse PS, Pillay P, Bullecks B, Rengaswamy R. Electrical circuit analysis of CO poisoning in high-temperature PEM fuel cells for fault diagnostics and mitigation. *IEEE Trans Ind Appl*. 2015;51(1):619–30.
7. Dong K, Liu X, Dong H, Zhang X, Zhang S. Multiscale Studies on Ionic Liquids. *Chem Rev*. 2017;117(10):6636–95.
8. Fatyeyeva K, Rogalsky S, Makhno S, Tarasyuk O, Puente JAS, Marais S. Polyimide/ionic liquid composite membranes for middle and high temperature fuel cell application: Water sorption behavior and proton conductivity. *Membranes (Basel)*. 2020;10(5).
9. Nascimento AD. Membranas Conductoras de Prótons a Base de Alginato de Sódio e Líquidos Iônicos Próticos. 2020. p. 175.
10. Greaves TL, Drummond CJ. Protic ionic liquids: Properties and applications. *Chem Rev*. 2008;108(1):206–37.
11. Kanakubo M, Harris KR, Tsuchihashi N, Ibuki K, Ueno M. Temperature and pressure dependence of the electrical conductivity of the ionic liquids 1-methyl-3-octylimidazolium hexafluorophosphate and 1-methyl-3-octylimidazolium tetrafluoroborate. *Fluid Phase Equilib*. 2007;261:414–20.
12. Tawalbeh M, Al-Othman A, Ka'ki A, Mohamad S, Faheem Hassan M. Starch-chitosan-ionic liquids-based composite membranes for high temperature PEM fuel cells applications. *Int J Hydrogen Energy* [Internet]. 2024 May;67(November 2023):852–62. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0360319923064613>
13. Yang J, Che Q, Zhou L, He R, Savinell RF. Studies of a high temperature proton exchange membrane based on incorporating an ionic liquid cation 1-butyl-3-methylimidazolium into a Nafion matrix. *Electrochim Acta* [Internet]. 2011

Jul;56(17):5940–6.

Available

from:

<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0013468611006785>

14. Abdullah NAS, Mohamad Z, Khan ZI, Jusoh M, Zakaria ZY, Ngadi N. Alginate based sustainable films and composites for packaging: A review. Chem Eng Trans. 2021;83(February):271–6.

TITLE

POLYMER ELECTROLYTE MEMBRANE FUEL CELL (PEMFC) BASED ON ALGINATE AND PROTIC IONIC LIQUID

ABSTRACT

The proton exchange membrane fuel cell is a promising energy source due to its high efficiency and zero pollutant emissions. This study investigated the use of sodium alginate doped with protic ionic liquids as an alternative for the development of membranes for PEMFCs operating at high temperatures. The introduction of ionic liquids into alginate membranes increased the conductivity of the films, while crosslinking with CaCl_2 improved the mechanical properties, with an increase up to 93% in elastic modulus (463 MPa). A threefold increase in the tensile strength (28 MPa) was also observed for the Alg+BHEA-PR5% film, compared to the non-crosslinked film. The conductivity of the films doped with ionic liquids significantly increased with temperature, reaching 2.42 mS/cm at 120°C for the crosslinked Alg+BHEA-PR1% film.

Keywords: sodium alginate, protic ionic liquid, proton exchange membrane.