



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ  
CENTRO DE TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA**

**MARCELO ROCHA BRAGA**

**ANÁLISE DA RESISTÊNCIA E DO DESEMPENHO DE MEMBRANAS DE TROCA  
PROTÔNICA (PEM) À BASE DE QUITOSANA SOB VARIAÇÃO DE  
TEMPERATURA**

**FORTALEZA  
2025**

MARCELO ROCHA BRAGA

**ANÁLISE DA RESISTÊNCIA E DO DESEMPENHO DE MEMBRANAS DE TROCA  
PROTÔNICA (PEM) À BASE DE QUITOSANA SOB VARIAÇÃO DE TEMPERATURA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de mestre em Engenharia Mecânica. Área de concentração: Energia Solar.

Orientador: Prof. Dr. Manuel Pedro Fernandes Graça.

Coorientador: Prof. Dr. Francisco Nivaldo Aguiar Freire.

FORTALEZA

2025

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação  
Universidade Federal do Ceará  
Sistema de Bibliotecas

Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

---

B794a Braga, Marcelo Rocha.

Análise da resistência e do desempenho de membranas de troca protônica (PEM) à base de quitosana sob variação de temperatura / Marcelo Rocha Braga. – 2025.

60 f. : il. color.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Fortaleza, 2025.

Orientação: Prof. Dr. Manuel Pedro Fernandes Graça.

Coorientação: Prof. Dr. Francisco Nivaldo Aguiar Freire.

1. Hidrogênio verde. 2. Células a combustível PEM. 3. Quitosana. 4. Membranas poliméricas. 5. Condução protônica. I. Título.

CDD 620.1

---

MARCELO ROCHA BRAGA

**ANÁLISE DA RESISTÊNCIA E DO DESEMPENHO DE MEMBRANAS DE TROCA  
PROTÔNICA (PEM) À BASE DE QUITOSANA SOB VARIAÇÃO DE TEMPERATURA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de mestre em Engenharia Mecânica. Área de concentração: Energia Solar.

Aprovada em: 17/07/2025.

**BANCA EXAMINADORA**

---

Prof. Dr. Manuel Pedro Fernandes Graça. (Orientador)  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Prof. Dr. Francisco Nivaldo Aguiar Freire. (Co-orientador)  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Prof. Dra. Ana Fabíola Leite Almeida  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Prof. Dr. Glendo de Freitas Guimarães  
Instituto Federal do Ceará (IFCE)

---

Prof. Dr. Bruno Miguel Gonçalves Melo  
Universidade de Aveiro (UA)

Aos meus pais, Marcus e Mirley e meu irmão  
Mateus, meus amigos, professores e todos que  
me ajudaram nessa jornada.

## **AGRADECIMENTOS**

À Instituição CAPES, pelo apoio financeiro com a manutenção da bolsa de auxílio. O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

Ao Prof. Dr. Francisco Nivaldo Aguiar e Prof. Dr. Manuel Pedro Fernandes Graça, pela excelente orientação.

Aos professores participantes da banca examinadora Prof. Dra. Ana Fabíola Leite Almeida, Prof. Dr. Bruno Miguel Gonçalves Melo e Prof. Dr. Glendo de Freitas Guimarães pelo tempo, pelas valiosas colaborações e sugestões.

Aos colegas da turma de mestrado e do laboratório LAFFER, pelas reflexões, críticas e sugestões recebidas.

Ao companheirismo e apoio de todos os meus amigos, me motivando sempre a ser melhor.

A minha família, meus pais Mirley e Marcus e meu irmão Mateus pelo apoio, carinho e por me moldar no que sou hoje.

“Inteligência é a habilidade das espécies para viver em harmonia com o meio ambiente.”  
(Paul Watson, 2006)

## RESUMO

Este trabalho investiga a fabricação e a performance de membranas à base de quitosana para células de combustível PEM de hidrogênio. A busca por energias renováveis tem sido cada vez maior nos dias de hoje, se destacando a crescente procura por mecanismos de geração de energia à base de hidrogênio, dentre eles, as chamadas células de combustível PEM (Polymer Electrolyte Membrane) que podem, por meio de uma membrana polimérica, permitir a migração de prótons de hidrogênio do ânodo para o catodo onde se combinam com oxigênio, gerando como produto energia e água. Existem diversos materiais que podem ser utilizados para a fabricação desta membrana, neste trabalho se optou por estudar a fabricação de uma membrana orgânica composta de quitosana como base, dopada com reagentes diversos, bem como a realização de testes para averiguar a sua resistência e performance em temperaturas crescentes, de modo a avaliar a viabilidade deste composto orgânico de baixo custo para o mercado. A metodologia leva em consideração a dissolução de misturas de quitosana e álcool polivinílico em uma solução de ácido sulfosuccínico (SSA) e ácido clorídrico. Sendo posteriormente secados e tratados com ácido sulfúrico, que foram utilizados em uma célula de combustível para testes. Os resultados dos testes demonstraram que as membranas dopadas apresentaram boa estabilidade estrutural e eficiência de geração de energia em temperatura ambiente, com voltagem produzida comparável a materiais comerciais, como o Nafion®. Enquanto nos testes de temperatura foram observados comportamentos distintos entre as membranas com e sem dopagem extra de ácido sulfúrico, sugerindo uma melhor estabilidade térmica com a presença de  $H_2SO_4$ , mas em geral com ambas sendo de relativamente baixa performance e funcionais apenas até aproximadamente a temperatura de 150° C, com potencial de melhora mediante otimização da umidificação. As características sugerem que as membranas de quitosana podem ser alternativas viáveis e sustentáveis para células de combustível de hidrogênio, podendo ser ainda melhores com aditivos e modificações para melhorar sua resistência térmica e condução protônica, contribuindo significativamente para a transição energética com materiais orgânicos e renováveis.

**Palavras-chave:** hidrogênio verde; células a combustível PEM; quitosana; membranas poliméricas; condução protônica.

## ABSTRACT

This work investigates the fabrication and performance of chitosan-based membranes for hydrogen PEM fuel cells. The search for renewable energy sources has been increasing steadily in recent times, with a growing interest in hydrogen-based energy generation mechanisms, among which the so-called PEM (Polymer Electrolyte Membrane) fuel cells stand out. These cells, through a polymeric membrane, allow the migration of hydrogen protons from the anode to the cathode, where they combine with oxygen, generating energy and water as products. Various materials can be used for the fabrication of this membrane; in this study, the focus was placed on developing an organic membrane based on chitosan, doped with different reagents. Performance and resistance tests were conducted under increasing temperatures to evaluate the viability of this low-cost organic compound for the market. The methodology involved dissolving chitosan and polyvinyl alcohol (PVA) mixtures in a solution of sulfosuccinic acid (SSA) and hydrochloric acid, followed by drying and treatment with sulfuric acid. The resulting membranes were then used in a fuel cell for testing. The test results showed that the doped membranes exhibited good structural stability and efficient energy generation at room temperature, with voltages comparable to commercial materials such as Nafion®. During the temperature tests, distinct behaviors were observed between the membranes with and without additional sulfuric acid doping, suggesting improved thermal stability in the presence of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. However, overall performance remained relatively low, with functionality maintained only up to approximately 150 °C, although with potential for improvement through better system humidification. The characteristics observed suggest that chitosan membranes can be viable and sustainable alternatives for hydrogen fuel cells and may achieve even better results with further additives and modifications to enhance their thermal resistance and proton conductivity. This could contribute significantly to the energy transition using organic and renewable materials.

**Keywords:** green hydrogen; PEM fuel cells; chitosan; polymeric membranes; proton conduction.

## LISTA DE FIGURAS

|  |    |
|--|----|
| Figura 1 – Exemplo da utilização do ScopusSearch.....  | 15 |
| Figura 2 – Processo de obtenção e utilização do hidrogênio verde.....  | 16 |
| Figura 3 – Produção anual de artigos sobre Hidrogênio Verde na base Scopus.....  | 17 |
| Figura 4 – Esquemática de uma célula de combustível PEM de hidrogênio.....   | 20 |
| Figura 5 – Documentos produzidos anualmente sobre Células de combustível PEM de hidrogênio na base Scopus.....                   | 21 |
| Figura 6 – Grafo de palavras chave relacionadas a células de combustível PEM na base de dados Scopus.....                        | 22 |
| Figura 7 – Análise bibliométrica de artigos relacionados à temperatura de células de combustível na base Scopus.....             | 24 |
| Figura 8 – Palavras chaves co-ocorrentes em artigos consistindo em temperatura de células de combustível PEM de hidrogênio.....  | 25 |
| Figura 9 – Análise bibliométrica de artigos relacionados à células de combustível de quitosana na base Scopus.....               | 28 |
| Figura 10 – Série histórica de camarão, valor da produção nacional (IBGE, 2023).....   | 29 |
| Figura 11 – Temperatura de operação de células de combustível.....   | 32 |
| Figura 12 – Fluxograma da metodologia geral aplicada.....  | 33 |
| Figura 13 – Solução de quitosana diluída em ácido acético para formação da membrana.....   | 35 |
| Figura 14 – Membrana Quitosana/PVA dopada com ácido sulfosuccínico.....  | 36 |
| Figura 15 – Membrana Quitosana/SSA reticulada com ácido sulfúrico.....   | 37 |
| Figura 16 – Bancada experimental para avaliação de membranas em célula PEMFC.....  | 39 |
| Figura 17 – Célula de combustível de teste desmontada.....   | 40 |
| Figura 18 – Aferição de tensão e corrente da célula de teste.....  | 41 |
| Figura 19 – Sistema de umidificação do gás encaminhado para o teste.....   | 42 |
| Figura 20 – Forno tubular com porta-amostra para análise de temperatura.....   | 43 |
| Figura 21 – Resumo de condutividade total e limites funcionais para uma grande variedade de materiais condutores de prótons..... | 44 |

|   |    |
|---|----|
| Figura 22 – Aferição de tensão com a membrana de quitosana-SSA.....   | 47 |
| Figura 23 – Análise termogravimétrica da quitosana em pó utilizado como material primário das membranas.....          | 49 |
| Figura 24 – Análise termogravimétrica da membrana MS3, sem dopagem de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....            | 50 |
| Figura 25 – Análise termogravimétrica da membrana MS3, dopada com H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....                | 51 |
| Figura 26 – Análise com variação de temperatura, das amostras de membrana em atmosfera de nitrogênio umidificado..... | 52 |

## **LISTA DE TABELAS**

|  |    |
|--|----|
| Tabela 1 – Informação complementar para bibliometria de artigos sobre hidrogênio verde na base Scopus.....                           | 17 |
| Tabela 2 – Informação complementar para bibliometria de artigos produzidos acerca de células de combustível PEM, na base Scopus..... | 21 |
| Tabela 3 – Informação complementar para bibliometria.....  | 28 |
| Tabela 4 – Membranas elaboradas atualmente.....  | 45 |
| Tabela 5 – Resultados dos testes preliminares.....   | 48 |

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

|                                |  |
|--------------------------------|--|
| AFC                            | Células de combustível alcalinas.  |
| API                            | Application Programming Interface / Interface de Programação de Aplicação. |
| CaO                            | Óxido de cálcio.   |
| DMFC                           | Célula de combustível de metanol direto.                                   |
| DTA                            | Análise térmica diferencial.   |
| DTG                            | Derivada da TGA.   |
| FCEV                           | Veículos elétricos de células de combustível.                              |
| H <sub>2</sub>                 | Gás hidrogênio.  |
| H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | Ácido Sulfúrico.   |
| H <sub>2</sub> V               | Hidrogênio verde.  |
| HCl                            | Ácido Clorídrico.  |
| HT-PEMFC                       | Células de combustível PEM de alta temperatura.                            |
| IS                             | Espectroscopia de Impedância.  |
| KBr                            | brometo de potássio  |
| PA                             | Ácido fosfórico.   |
| PEM                            | Membrana de eletrólito polimérico / Membrana de troca de prótons.          |
| PEMFC                          | Célula de combustível de membrana de troca de prótons.                     |
| PEO                            | Óxido de Polietileno.  |
| PBI                            | Polibenzimidazol.  |
| pH <sub>2</sub> O              | pressão parcial de vapor de água.  |
| PVA                            | Álcool polivinílico.   |
| PVS                            | Ácido polivinil-sulfônico.   |
| SER                            | Reforma de etanol a vapor.   |
| SMR                            | Reforma do vapor de metano.  |
| SOFC                           | Células de combustível de óxido sólido.                                    |
| SSA                            | Ácido sulfosuccínico.  |
| TGA                            | Análise Termogravimétrica.   |

## SUMÁRIO

|   |           |
|---|-----------|
| <b>1 INTRODUÇÃO.....</b>  | <b>14</b> |
| <b>1.1 Objetivos.....</b>   | <b>14</b> |
| <b>2 REFERENCIAL TEÓRICO E ESTADO DA ARTE.....</b>                      | <b>15</b> |
| <b>2.1 Hidrogênio verde.....</b>  | <b>16</b> |
| <b>2.2 Células de combustível de membranas de troca de prótons.....</b> | <b>19</b> |
| <b>2.3 Influência da temperatura em PEMFCs de hidrogênio.....</b>       | <b>23</b> |
| <b>2.4 Membranas de quitosana.....</b>                                  | <b>27</b> |
| <b>2.5 Espectro de temperaturas de células de combustível.....</b>      | <b>31</b> |
| <b>3 METODOLOGIA.....</b>   | <b>32</b> |
| <b>3.1 Materiais e propriedades.....</b>                                | <b>33</b> |
| <b>3.2 Preparação das membranas.....</b>                                | <b>34</b> |
| <b>3.3 Dopagem da membrana.....</b>                                     | <b>37</b> |
| <b>3.4 Caracterização.....</b>  | <b>38</b> |
| <b>3.5 Incorporação da membrana em célula e teste.....</b>              | <b>38</b> |
| <b>3.6 Teste final com ajustes de temperatura.....</b>                  | <b>41</b> |
| <b>4 RESULTADOS.....</b>  | <b>44</b> |
| <b>4.1 Membranas elaboradas.....</b>                                    | <b>44</b> |
| <b>4.2 Teste preliminar com kit de PEM.....</b>                         | <b>46</b> |
| <b>4.3 Caracterização.....</b>  | <b>48</b> |
| <b>4.4 Teste de performance com ajuste de temperatura.....</b>          | <b>52</b> |
| <b>5 DISCUSSÃO.....</b>   | <b>53</b> |
| <b>6 CONCLUSÃO.....</b>   | <b>54</b> |
| <b>REFERÊNCIAS.....</b>   | <b>55</b> |

## 1 INTRODUÇÃO

Na crescente necessidade de novas tecnologias de energia renovável para se adaptar à transição energética para uma grade mais sustentável, se destaca a alternativa do hidrogênio verde, combustível com grande densidade energética, sem emissões danosas e podendo ser obtido de maneira limpa. O hidrogênio pode ser utilizado de diversas formas, seja como matéria-prima, reagente químico ou, com frequência, em células de combustível (Oliveira; Beswick; Yan, 2021).

Muito se tem estudado acerca dos materiais que podem compor células de combustível de membrana de troca de prótons (PEM), especialmente com o propósito final de comercializá-las e garantir uma boa performance para o equipamento em que é utilizado. Este tipo de tecnologia tem chamado atenção tanto devido à sua simplicidade, viabilidade, início rápido e funcionamento em diversas aplicações, desde geração estacionária a combustível para, por exemplo, locomotivas (Barbir, 2005), quanto ao fato de, junto à utilização de hidrogênio como combustível, resultar em energia limpa sem a formação de gás carbônico ( $\text{CO}_2$ ) como produto.

Tipicamente a composição geral conta com estruturas formadas de carbono e catalisadores que utilizam platina em sua composição, e a membrana de condução de prótons, atualmente este tipo de célula conta com uma ampla gama de materiais para compor a membrana de troca protônica, desde polímeros como Nafion® como compostos orgânicos (Tawalbeh *et al.*, 2022).

Dentre esses, um exemplo que tem obtido notoriedade recente é a quitosana, devido a ser um polissacarídeo de grande abundância no meio ambiente, tendo uma estrutura rígida e alta cristalinidade e sendo facilmente obtido por meio da desproteinização ou desacetilação da quitina presente em cascas de crustáceos, órgãos de moluscos, entre outros (Rosli *et al.*, 2020).

O trabalho atual leva em consideração a versatilidade e as propriedades mecânicas da quitosana para a confecção e teste de uma membrana de célula de combustível PEM, além disso, permite uma análise da resistência deste material e medição de sua condutividade iônica em diferentes temperaturas, de modo a examinar a competência de um composto orgânico de baixo custo no mercado de células de combustível.

### 1.1 Objetivos

O objetivo do trabalho é obter uma membrana PEM funcional de quitosana, com

um nível de condutividade protônica relevante e comparável com a literatura, além da observação no efeito dessa condutividade em diferentes e crescentes temperaturas durante sua performance.

De modo resumido, os objetivos específicos foram:

- Elaborar membrana PEM de quitosana.;
- Avaliar o funcionamento eletroquímico da membrana.
- Caracterizar a performance térmica e condutiva da membrana sob diferentes temperaturas.

## 2 REFERENCIAL TEÓRICO E ESTADO DA ARTE

Nesta seção são abordadas as temáticas a serem utilizadas no trabalho, com suas definições bem como uma breve análise do atual panorama acerca das mesmas, incluindo análises bibliométricas e revisão bibliográfica, realizadas em outubro de 2024.

As análises bibliométricas foram feitas por meio da base de dados *Scopus*, e com auxílio de ferramentas de programação em *Python*, foi elaborado um programa para automatizar a obtenção de resultados quantitativos de pesquisa nessa base de dados, utilizando a API (*Application Programming Interface*, Interface de Programação de Aplicação) de pesquisa *ScopusSearch*, e a biblioteca *Pybibliometrics* (Braga *et al.*, 2024). Um exemplo de como este programa é executado é mostrado na Figura 1.

Figura 1 – Exemplo da utilização do *ScopusSearch*.

```
keya='TITLE-ABS-KEY ( Solar AND Energy ) AND PUBYEAR = 2009'
keyb='TITLE-ABS-KEY ( Solar AND Cells ) AND PUBYEAR = 2009'

old=['2009','2010','2011','2012','2013','2014','2015','2016','2017','2018','2019']
new=['2010','2011','2012','2013','2014','2015','2016','2017','2018','2019','2020']

for i in range(len(old)):
    keya=keya.replace(old[i],new[i])
    keyb=keyb.replace(old[i],new[i])
    sa[i] = ScopusSearch(keya,subscriber=False,download=False)
    sb[i] = ScopusSearch(keyb,subscriber=False,download=False)

for x in range(11):
    sresa[x]=sa[x].get_results_size()
    sresb[x]=sb[x].get_results_size()
```

Fonte: Elaborado pelo autor.

Este programa no exemplo retorna a quantidade de resultados para uma certa palavra chave entre os anos de 2010 a 2020. Podendo ser ajustado como preferir, assim foi

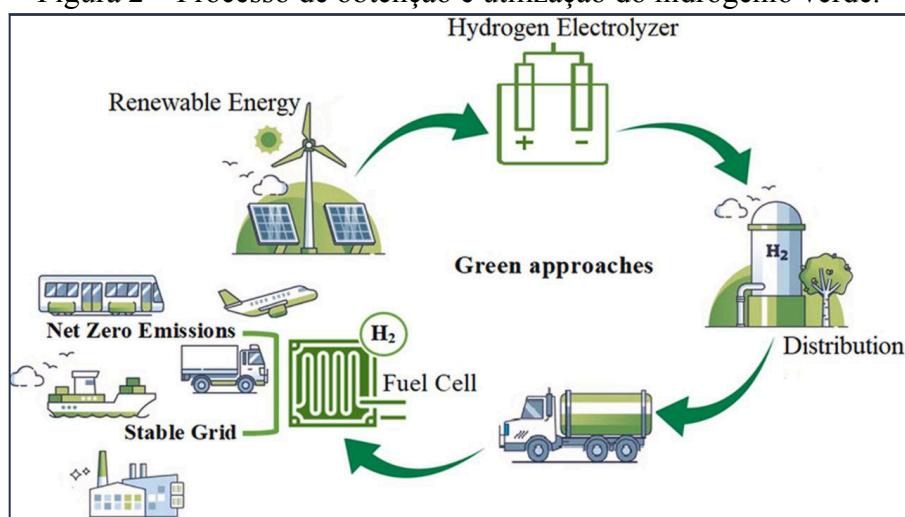
utilizado para elaboração de gráficos bibliométricos das produções de artigos de certos tópicos envolvidos nesta seção.

## 2.1 Hidrogênio verde

Em evidência atualmente no mundo todo está a pauta do desenvolvimento sustentável e a redução da pegada de carbono, simultaneamente com a necessidade da segurança energética e estabilidade econômica. E no centro desses assuntos está o movimento de mudança para fontes de energia renováveis, que não só é uma boa alternativa para fontes de energia tradicionais, mas como um elemento pivotal para mudar nosso relacionamento com o meio ambiente (Hassan *et al.*, 2024).

Dentre as fontes de energia em crescente foco em pesquisas e desenvolvimento, está a novidade do hidrogênio verde, que recentemente vem ganhando mais atenção e suporte. A utilização do hidrogênio como fonte de combustível já foi muito debatido e ainda é até hoje, porém agora com a possibilidade da produção do mesmo por meio de fontes renováveis, muda-se o panorama desta tecnologia, como uma verdadeira saída para descarbonizar o setor de energia e combater o efeito estufa. Porém, tem seus desafios, com o ainda lento desenvolvimento da infraestrutura para acomodar esta tecnologia por exemplo (Zainal *et al.*, 2024). Um resumo simplificado de como o hidrogênio verde pode ser produzido e incorporado na grade energética é demonstrado na figura 2.

Figura 2 – Processo de obtenção e utilização do hidrogênio verde.

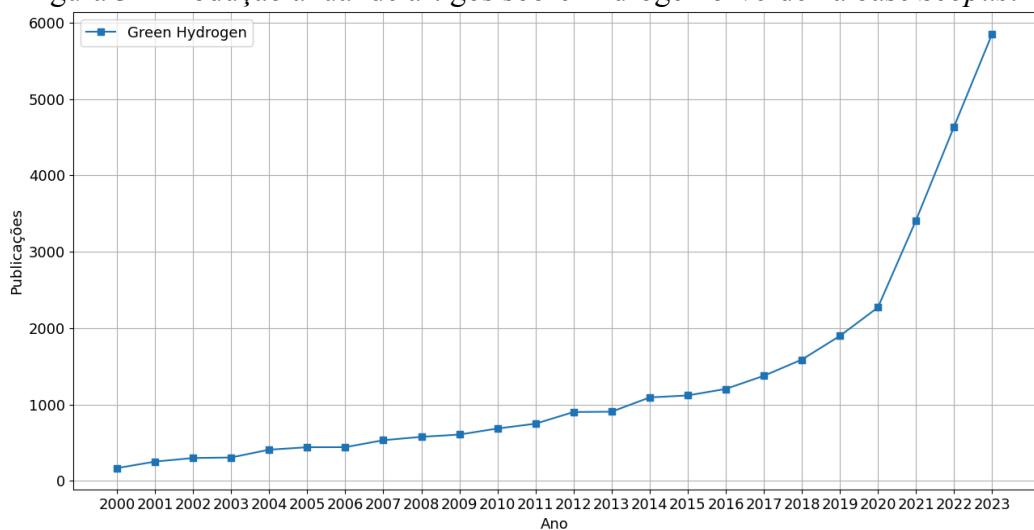


Fonte: Alinejad *et al.* (2025).

O hidrogênio verde ( $H_2V$ ) pode ser produzido por diversas fontes renováveis, com métodos que incluem processos de biomassa (biológico ou termoquímico) e pela dissociação da água (eletrólise, termólise e fotólise) podendo ser realizado por fontes como energia solar e eólica, que estão protagonizando atualmente a produção do  $H_2V$  (Chiroscă; Rusu; Minzu, 2024).

Na Figura 3 é apresentada uma análise bibliométrica conduzida com as palavras chave “green hydrogen” de modo a avaliar o cenário atual do hidrogênio verde na base de dados *Scopus* de artigos científicos.

**Figura 3 – Produção anual de artigos sobre Hidrogênio Verde na base *Scopus*.**



Fonte: Elaborado pelo autor.

E na Tabela 1 são demonstrados os dados quantitativos da mesma, de modo a complementar os dados presentes no gráfico.

**Tabela 1 – Informação complementar para bibliometria de artigos sobre hidrogênio verde na base *Scopus*.**

| DESCRIÇÃO                               | RESULTADOS |
|---|------------|
| Total de documentos nos últimos 23 anos | 31.724     |
| Crescimento médio anual de publicações  | 17.46 %    |

Fonte: Elaborado pelo autor.

É bem evidente o grande incremento na pesquisa deste tipo de combustível com o decorrer dos anos, chegando a ser quase exponencial nos últimos 10 anos, chegando em quase

6000 artigos produzidos no ano de 2023, mostrando o grande interesse atual, muito provavelmente definido pela procura de uma transição energética.

Alguns artigos foram selecionados a seguir para discorrer um pouco sobre os recentes avanços no estudo desse combustível, escolhidos por sua relevância neste trabalho.

### ***2.3.1 Large scale of green hydrogen storage: Opportunities and challenges.***

O artigo inclui uma análise investigativa das atuais tecnologias para armazenamento e transporte de hidrogênio, bem como os fatores econômicos que influenciam a aplicação das mesmas em larga escala, e discute as principais conquistas e desafios. Por meio desta análise os autores discorrem que o esperado para o custo de tais tecnologias e sua viabilidade tende a melhorar com o avanço da tecnologia, porém ainda requer uma considerável otimização para o estabelecimento do hidrogênio como alternativa de combustível (Ma *et al.*, 2024).

### ***2.3.2 Green hydrogen production potential for developing a hydrogen economy in Pakistan.***

Neste estudo, analisa-se a possibilidade da mitigação da crise energética do Paquistão por meio da produção e utilização do hidrogênio verde como fonte, visando diminuir custos e produzir um recurso renovável de energia intermitente para suplementar a energia do país. O Paquistão possui uma vasta disponibilidade de recursos renováveis que poderiam possibilitar a criação de uma economia de produção de hidrogênio. O artigo estima o potencial de diferentes fontes renováveis para este propósito (solar, eólica, etc.), e conclui que a produção de hidrogênio por meio de biomassa seria o mais provável de suprir a cadeia de produção de hidrogênio no país com o potencial de gerar 6.6 milhões de toneladas anualmente por meio do tratamento dos resíduos emitidos na geração de energia. Podendo ser um grande contribuinte para o total produzido mundialmente de cerca de 45-50 milhões de toneladas (no ano do artigo) (Gondal; Masood; Khan, 2018).

### ***2.3.3 Process design for green hydrogen production.***

Investigado neste texto científico está a possibilidade do desenvolvimento de um sistema de produção de hidrogênio verde através de Bioetanol. Um sistema foi produzido e testado partindo do processo de reforma do vapor de metano (SMR), esse processo, projetado

para produção centralizada em grande escala ( $40.000 \text{ Nm}^3/\text{h}$ ), modifica o esquema tradicional de reforma de etanol a vapor (SER) ao incorporar membranas de paládio nas etapas de reação mais eficientes. Os resultados mostraram melhorias significativas na eficiência e rendimento de hidrogênio. A comparação com os processos SER básico e SMR padrão revela vantagens em termos de eficiência, emissões de CO<sub>2</sub> e custos operacionais, em geral o etanol é destacado como uma das matérias-primas mais promissoras para a produção de hidrogênio verde, devido à sua ampla disponibilidade e uso global como aditivo de combustível (Mosca *et al.*, 2020).

## 2.2 Células de combustível de membranas de troca de prótons

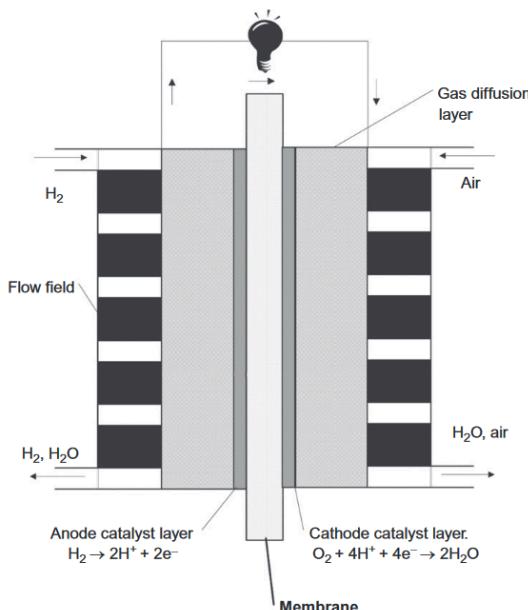
Células de combustível de membranas de troca protônica ou de membranas de eletrólito polimérico (PEMFCs), tem sido uma maneira inovadora de suprir energia para diversos tipos de equipamentos, geralmente operando em baixas temperaturas e com alta densidade de energia, podem ser uma alternativa promissora e sustentável para veículos elétricos por exemplo e tem ganhado cada vez mais atenção nos anos recentes (Kayatakoglu; Akyalcin, 2007).

No caso de células de combustível de hidrogênio, a grande vantagem deste tipo de combustível está na não produção de poluentes, principalmente carbônicos, visto que o único produto decorrente de uma célula deste tipo é a água (Barbir, 2005).

O funcionamento de uma célula a combustível PEM baseia-se no uso de uma membrana de eletrólito polimérico que atua como condutora seletiva de prótons, ao mesmo tempo em que impede a passagem de elétrons e o contato direto entre os reagentes (hidrogênio e oxigênio). Essa membrana é integrada a camadas catalíticas com estruturas porosas complexas, que facilitam a difusão dos gases e promovem as reações eletroquímicas.

No ânodo, o hidrogênio é oxidado, liberando prótons ( $\text{H}^+$ ), que migram através da membrana até o cátodo, e elétrons, que percorrem um circuito externo gerando corrente elétrica. No cátodo, os prótons se combinam com os elétrons e o oxigênio, formando água como subproduto. Essa separação eficaz dos caminhos dos íons e elétrons é essencial para a geração contínua e eficiente de energia na célula (Weber; Balasubramanian; Das, 2012). Uma esquematização do funcionamento pode ser observada na Figura 4.

Figura 4 – Esquemática de uma célula de combustível PEM de hidrogênio



Fonte: WEBER; BALASUBRAMIAN; DAS, 2012

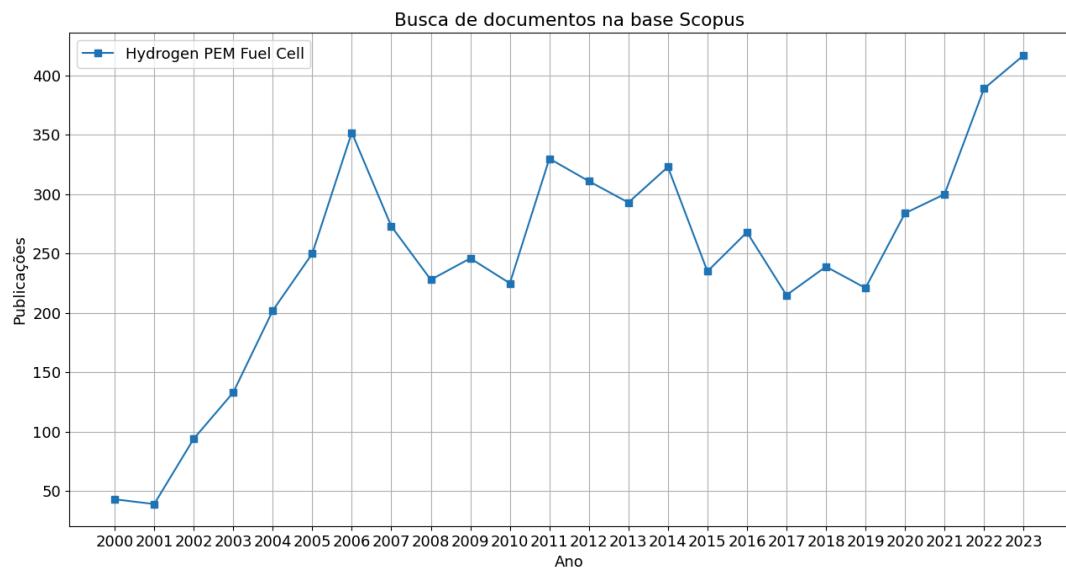
O funcionamento e a energia gerada por estas células dependem tanto da membrana a ser utilizada quanto das condições gerais de temperatura, além do reagente a ser utilizado. Podendo ser composto de uma grande variedade de materiais diferentes, mais comumente as membranas poliméricas são compostas de Nafion®, que é o eletrólito mais utilizado, formado por um esqueleto perfluorinado que permite estabilidade química, e grupos secundários sulfonados, que agregam e facilitam a hidratação (Haile, 2003). Comparado com outros tipos de células, as PEMFC possuem eficiência (50-60%) e potência específica (4 kW/kg) superiores (“FlyZero Fuel Cell Reports”, 2022).

Ultimamente as células de combustível PEM têm obtido mais atenção devido a seus avanços recentes, como a redução da quantidade de platina a ser utilizada comparado aos estágios anteriores, levando a uma redução de custos de produção, e materiais mais bem estabelecidos. Além de serem gradualmente inseridas em aplicações comerciais como fonte de energia para veículos, por exemplo, por meio das fabricantes Toyota, Honda e Hyundai, porém ainda não é tão competitivo a veículos de combustão devido a seu alto custo e curta vida útil (Mo *et al.*, 2023).

É notável o crescimento do interesse neste tipo de tecnologia, com diversos investimentos para a adoção e aperfeiçoamento do mesmo em diversas áreas industriais. Analisando o ambiente científico deste tópico, também se repara o mesmo interesse, a Figura 5 consiste em um gráfico produzido por meio de um programa em *Python* de análise bibliométrica dos artigos científicos produzidos na base de dados Scopus, dos anos 2000 a

2023, com as palavras chaves “Hydrogen PEM Fuel Cell” (célula de combustível PEM de hidrogênio), com sua informação quantitativa complementar apresentado na Tabela 2.

Figura 5 – Documentos produzidos anualmente sobre Células de combustível PEM de hidrogênio na base Scopus.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 2 – Informação complementar para bibliometria de artigos produzidos acerca de células de combustível PEM, na base *Scopus*.

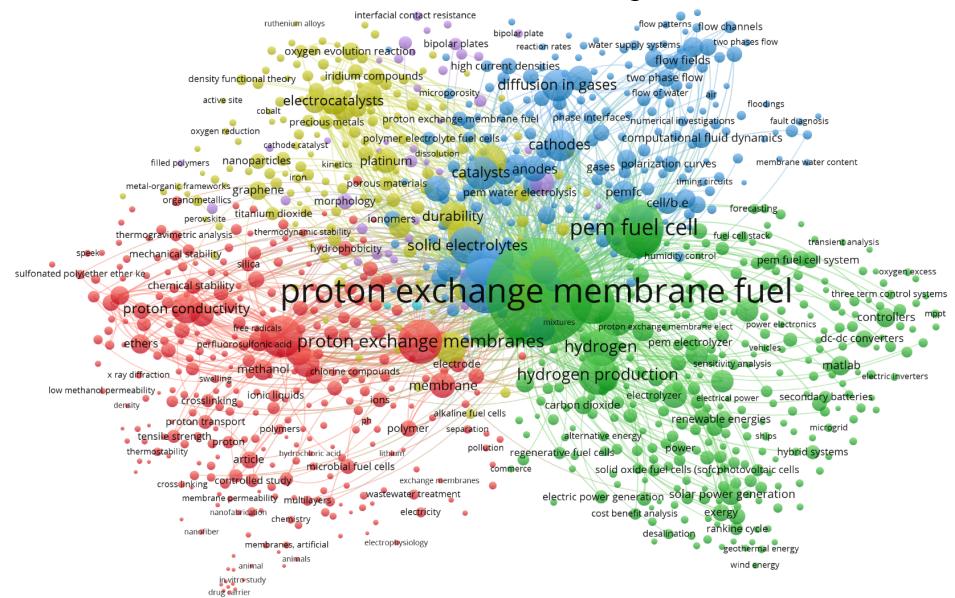
| DESCRÍÇÃO                               | RESULTADOS |
|---|------------|
| Total de documentos nos últimos 23 anos | 5943       |
| Crescimento médio anual de publicações  | 14,6 %     |

Fonte: Elaborado pelo autor.

No Gráfico é perceptível um crescimento do interesse dos anos 2001 a 2006, chegando a aproximadamente 350 artigos produzidos anualmente sobre o tópico, nos anos seguintes a produção chega a estagnar com altos e baixos variando entre 200 e 350 artigos anuais, e voltou a subir a partir de 2020, onde alcançou seu valor máximo em 2023 com mais de 400 artigos científicos submetidos na base de dados neste ano. A mudança recente pode ter ligação com o período atual de transição energética e uma procura da substituição do petróleo por fontes mais verdes.

Para complementar, foi gerado também um grafo de palavras chaves adjacentes a este tópico por meio do software *VOSviewer* (Van Eck, Waltman, 2010) na Figura 6.

Figura 6 – Grafo de palavras chave relacionadas a células de combustível PEM na base de dados Scopus



Fonte: Elaborado pelo autor.

Alguns trabalhos foram selecionados para exemplificar e estudar as complexidades de uma célula de combustível PEM.

### **2.2.1 Comparative study of different fuel cell technologies.**

Como o título sintetiza, este trabalho contém uma análise comparativa de diferentes tecnologias de células de combustível, comparando seus princípios de funcionamento, aplicações, vantagens e desvantagens. O artigo aponta com detalhes as diferentes categorias de células de combustível, como células de combustível alcalinas (AFC), células de combustível de óxido sólido (SOFC), células de combustível de membrana de troca de prótons, dentre outros, comparando suas particularidades. Além disso, o trabalho também avalia a viabilidade de uso dessas células em veículos, concluindo com uma descrição das vantagens de certas modalidades de células em relação a outras (S. Mekhilef, R. Saidur, A. Safari, 2012).

### **2.2.2 PEM Fuel Cells: Theory and Practice.**

Neste abrangente livro elaborado pelo doutor Frano Barbir, são exploradas detalhadamente todas as particularidades conhecidas do funcionamento de uma célula de combustível PEM, abrangendo desde sua capacidade teórica até suas aplicações e

diagnósticos. O livro também inclui capítulos dedicados à durabilidade estimada das células de eletrólito polimérico e às perspectivas futuras dessa tecnologia, cujos avanços já podem ser observados atualmente (Barbir, F., 2005).

### ***2.2.3 Fuelling the future: An in-depth review of recent trends, challenges and opportunities of hydrogen fuel cell for a sustainable hydrogen economy.***

O artigo em questão trata de uma revisão dos mais recentes avanços e tendências das tecnologias de células de combustível de hidrogênio. Aborda os avanços tecnológicos, componentes, propriedades elétricas, aplicações e aspectos econômicos das células de combustível, além de tratar de suas variedades. As mesmas são aplicadas em diversos setores, incluindo geração de energia estacionária, transporte e sistemas de cogeração de calor e energia. Também se destacando seus desenvolvimentos em aplicações para veículos elétricos de células de combustível (FCEV). Concluindo que esta tecnologia tem potencial significativo para contribuir para a descarbonização do setor energético, mas requer políticas de apoio e investimentos contínuos para alcançar sua plena capacidade (Jamal *et al.*, 2023).

## **2.3 Influência da temperatura em PEMFCs de hidrogênio**

Muitos trabalhos abordam atualmente o efeito ou a variação da temperatura no funcionamento de células de combustível de hidrogênio, em diversos são citados o efeito que temperaturas crescentes têm tanto sobre a energia elétrica produzida e incremento de voltagem, quanto a deterioração da membrana e decremento de sua capacidade e vida útil (Oono *et al.*, 2010).

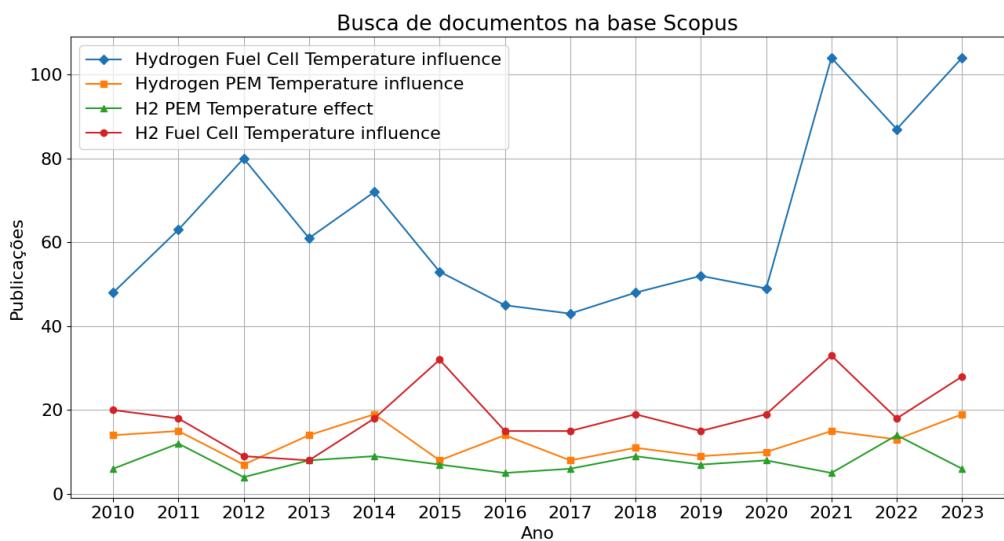
A operação de células de combustível PEM, depende principalmente da funcionalidade de sua membrana polimérica que funciona como eletrólito. Geralmente este tipo de célula opera na faixa de temperatura de 60 a 90° C, temperaturas menores podem acarretar em decrescimento da atividade do catalisador da célula, polarização ôhmica e crescimento da impedância dos prótons, enquanto temperaturas mais altas podem resultar na evaporação do líquido da membrana e consequentemente desidratação da mesma, levando a perda de geração elétrica (Tang; Zhang; Xu, 2023).

Porém, a possibilidade de uma temperatura maior em PEMFCs, as chamadas células de combustível PEM de alta temperatura (HT-PEMFC), podem gerar muitos benefícios operacionais, tais como a possibilidade de funcionamento sem a utilização de água

no estado líquido, catalisadores mais econômicos, e em geral um sistema simplificado (MEYER *et al.*, 2023). Muitos materiais e métodos hoje podem possibilitar uma melhora na temperatura de operação de PEMs para que possam sair do espectro comum de temperaturas e funcionar em equipamentos que operam em temperaturas mais altas.

Foi realizada uma breve análise bibliométrica do cenário científico atual acerca de diversos tópicos envolvendo a pesquisa deste trabalho. A iniciar com a apuração do número de artigos relacionados à análise de temperatura em células de combustíveis de hidrogênio, disponíveis na plataforma *Scopus*, dos anos 2010 a 2023, visto na Figura 7.

Figura 7 – Análise bibliométrica de artigos relacionados à temperatura de células de combustível na base Scopus.



Fonte: Elaborado pelo autor.

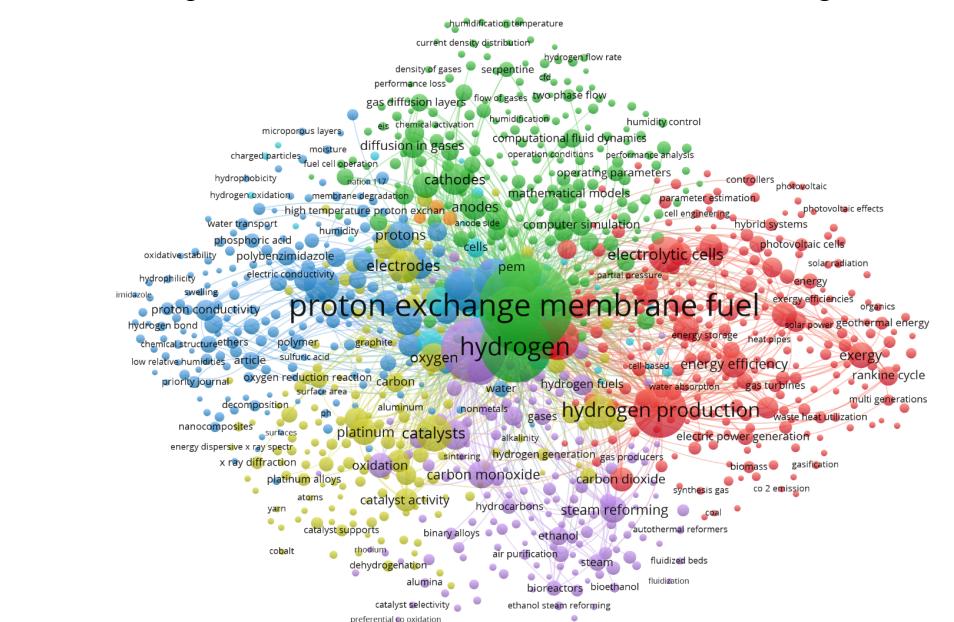
Os termos pesquisados em inglês foram respectivamente: “influência da temperatura em células de combustível de hidrogênio”, “influência da temperatura em PEMs de Hidrogênio”, “efeito da temperatura em PEMs de H<sub>2</sub>” e “influência da temperatura em células de combustível de H<sub>2</sub>”, de modo a abranger uma boa quantidade das variações deste tópico.

Os resultados em número de artigos produzidos anualmente de 2010 a 2023 são diversos, porém nota-se que os três últimos termos de pesquisa alcançam apenas valores de aproximadamente 10 a 20 produções anuais enquanto o termo “hydrogen temperature influence” alcança patamares maiores. Ainda observando este termo, nota-se um grande aumento no interesse desta área de pesquisa a partir do ano de 2021, em que o número de publicações praticamente dobra.

Estes resultados demonstram que mesmo sendo um assunto bem trabalhado em geral devido a sua importância na pesquisa, o estudo da influência da temperatura em células de combustível tem ganhado ainda mais atenção recentemente.

Adicionalmente a Figura 8 mostra um grafo gerado por meio do software *VOSviewer*, utilizando dados exportados da base de dados scopus das publicações relacionadas a temperatura de PEMFCs de hidrogênio, mostrando as palavras chaves mais comuns associadas a estes termos de pesquisa.

Figura 8 – Palavras chaves co-ocorrentes em artigos consistindo em temperatura de células de combustível PEM de hidrogênio



Fonte: Elaborado pelo autor.

Alguns dos artigos relacionados ao tópico foram examinados para especificar o que se tem estudado acerca da influência da temperatura em células de combustível:

### **2.3.1 Influence of operating temperature on cell performance and endurance of high temperature proton exchange membrane fuel cells.**

Este artigo analisa em geral a influência da temperatura na performance de células de combustível, estudando a voltagem e mecanismos de deterioração de uma membrana de polibenzimidazol (PBI) dopada com ácido fosfórico nas temperaturas de 150, 170 e 190 °C, além de realizar a microscopia de escaneamento eletrônico dos catalisadores da célula para avaliar sua integridade. Os testes são interrompidos quando a voltagem da célula cai em 10%

de seu pico, os resultados mostraram que o aumento da temperatura resulta em um aumento da voltagem de pico da célula, porém também afeta sua vida útil. Dentre os testes, a célula sujeita a temperatura de 150 °C continuou em funcionamento por cerca de 2 anos, sem ter uma diminuição da voltagem abaixo de 10% do pico, enquanto as sujeitas a 170 e 190 °C, tiveram rápido crescimento na voltagem, porém também alta deterioração. Acredita-se que isto se dá devido a evaporação do ácido fosfórico assim como a deterioração da estrutura do catalisador (Yuka Oono, Takashi Fukuda, Atsuo Sounai, Michio Hori (2010)).

### ***2.3.2 Temperature sensitivity characteristics of PEM fuel cell and output performance improvement based on optimal active temperature control***

O presente artigo conduz um teste detalhado de uma célula de combustível PEM, analisando a sensibilidade da temperatura para o processo de polarização ôhmica. Com métodos otimizados de monitoramento de temperatura, o trabalho procurou assegurar a melhor performance e durabilidade possível ao submeter a célula a temperaturas de 55 a 80° Celsius. O método utilizado resulta em melhor robustez e performance dinâmica entre diferentes condições de operação. O principal impacto da temperatura na célula é a mudança da água contida e a taxa de reação eletroquímica da mesma. Ou seja, o processo de polarização é quase sempre afetado pela temperatura de operação (Xingwang Tang a,b, Yujia Zhang a,b, Sichuan Xu a,b, 2023).

### ***2.3.3 Voltage degradation of high-temperature PEM fuel cells operating at 200 C under constant load and start-stop conditions***

Procurando investigar a performance e a taxa de degradação de voltagem de uma PEM de alta temperatura em condições além da temperatura de operação normal, foi testado uma célula de combustível operando a condições constantes de carga a 200° C, uma alta temperatura tende a reduzir os efeitos de impurezas em células, com o porém de um decrescimento de performance acelerado. O estudo utilizou-se de uma membrana de Polibenzimidazol (PBI) dopada com ácido fosfórico com camadas de difusão de gás, e um suprimento de combustível a constante temperatura em um procedimento de “start-stop”. Os resultados mostraram uma degradação da voltagem relativamente consistente, que pode ser explicado pela redução da concentração de ácido fosfórico ou degradação do catalisador,

embora pontua-se que o número de processos de “start-stop” também pode influenciar estes fatores (J.O. Leader, Y. Yue, M.R. Walluk, T.A. Trabold 2022).

#### **2.3.4 Temperature Effects in Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells**

O trabalho procura entender sobre o comportamento de uma célula combustível PEM em diferentes temperaturas, tendo em mente que a temperatura a que uma PEMFC pode ser submetida varia muito dependendo do modo de operação e das condições em que é submetida. Para isso, foram utilizadas técnicas in-situ e ex-situ (respectivamente dentro e fora do local original) para observar os efeitos da temperatura local e geral durante o funcionamento.

Foram principalmente observadas a performance e a deterioração das camadas de difusão de gás, as camadas de catalisador do catodo e anodo e a membrana de troca protônica tanto durante o funcionamento quanto após a deterioração da membrana, os resultados apontam a necessidade de materiais que possam resistir melhor a influência da temperatura e reter umidade de modo a ter um funcionamento ideal, o que é um desafio que fabricantes desse tipo de célula terão que enfrentar (Lochner *et al.*, 2020).

### **2.4 Membranas de quitosana**

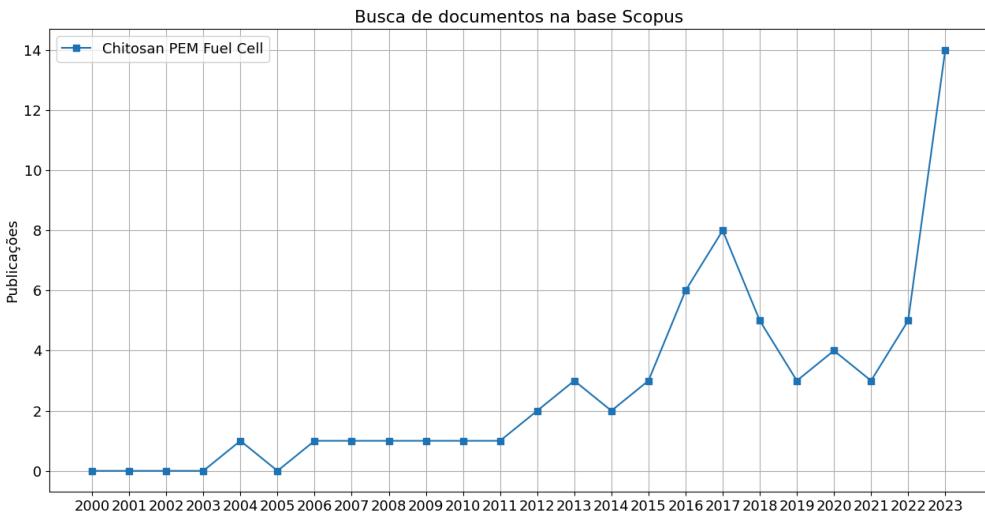
A quitosana é um amino polissacarídeo derivado da desacetilação da quitina (Sánchez-Machado *et al.*, 2019), e tem sido um polímero cada vez mais utilizado em diversas áreas de conhecimento, incluindo medicina, engenharia, entre outros. A quitina é presente no exoesqueleto de crustáceos, na parede celular de fungos e em diversos outros materiais biológicos. Este biopolímero versátil pode ser utilizado como floculante no tratamento de efluentes, como adsorvente na clarificação de óleos e, sobretudo, na produção de quitosana.

A Quitosana possui grupamentos amino disponíveis para reações químicas, aos quais são atribuídas suas propriedades de maior interesse, estes agrupamentos podem adquirir uma carga positiva na presença de soluções ácidas, por isso é capaz de solubilizar em ácidos orgânicos. Sua obtenção a partir da desacetilação alcalina da quitina confere suas propriedades de maior interesse, é um material biodegradável, biocompatível, hidrofilico e vem de um recurso natural abundante (Moura *et al.*, 2006).

A aplicação deste tipo de material já é conhecida nas áreas médicas e alimentícias (Reshad; Jishan; Chowdhury, 2021). Porém, em membranas de células de combustível é um

tópico emergente, embora ainda sutil em número, o crescimento da produção de artigos na base Scopus por exemplo pode ser notado na Figura 9, e complementado quantitativamente na Tabela 3.

**Figura 9 – Análise bibliométrica de artigos relacionados à células de combustível de quitosana na base Scopus**



Fonte: Elaborado pelo autor.

**Tabela 3 – Informação complementar para bibliometria.**

| DESCRÍÇÃO                               | RESULTADOS |
|---|------------|
| Total de documentos nos últimos 23 anos | 65         |
| Crescimento médio anual de publicações  | 20,97 %    |

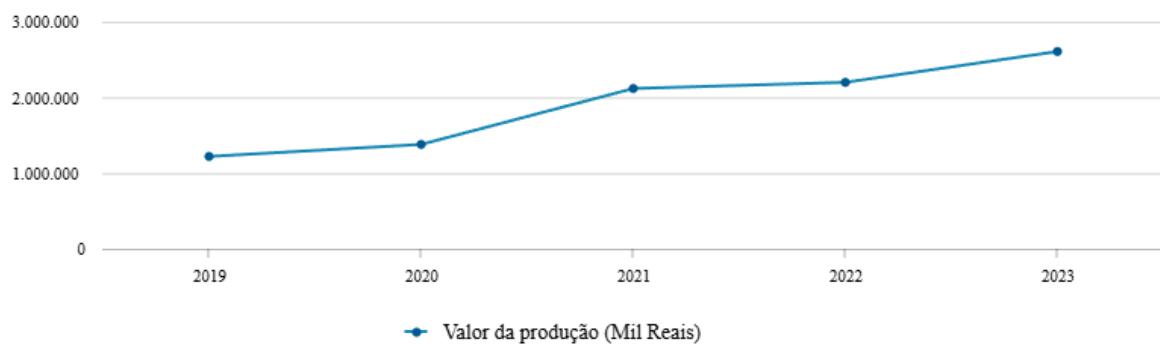
Fonte: Elaborado pelo autor.

Nota-se que este tipo de material ainda precisa de mais conhecimento, o número de trabalhos publicados anualmente ainda está por volta das dezenas, com o seu pico em 2023 com 14 publicações. Mais estudos em membranas PEM de quitosana seria um comprometimento em um investimento maior em materiais orgânicos e aproveitamento de rejeitos alimentícios como cascas de caranguejo e camarão, levando uma tecnologia já sustentável como hidrogênio verde para um outro patamar de sustentabilidade.

O estudo deste material é também vantajoso para o desenvolvimento de tecnologias nacionais, visto que em um país com litorais abundantes como o Brasil, há uma grande presença da indústria de criação de crustáceos para consumo, chegando a um total de 127 mil toneladas de camarão produzidas internamente por exemplo, marca alcançada em 2023 (“Produção Agropecuária | IBGE”, 2023). E como consequência, resulta em uma alta quantidade de rejeitos de crustáceos, que podem ser utilizados para a fabricação de quitosana

e seus diversos usos. Um gráfico complementar da produção de camarão no Brasil, produzido pelo Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística, pode ser visto na Figura 10.

Figura 10 – Série histórica de camarão, valor da produção nacional  
(IBGE, 2023)



Fonte: (Produção Agropecuária | IBGE, 2023).

Alguns trabalhos foram selecionados dentre os resultados para explorar o progresso no desenvolvimento de tecnologias com este material, especialmente em comparação com Nafion®.

#### ***2.4.1 Chitosan-Poly (Vinyl Alcohol) and Calcium Oxide Composite Membrane for Direct Methanol Fuel Cell Applications***

Neste artigo é trabalhado a possibilidade de uma célula de combustível de metanol direto (DMFC), envolvendo uma membrana PEM composta de quitosana, álcool polivinílico (PVA) e óxido de cálcio (CaO). O trabalho focou em estudar a adição de partículas de CaO em uma membrana de quitosana/PVA e estudar sua performance em uma DMFC. As membranas foram preparadas por meio da dissolução da quitosana e PVA em ácido e sua mistura com quantidades variadas de CaO, após o preparo das membranas, as mesmas foram examinadas, identificando a absorção de água e metanol, condutividade protônica, permeabilidade do metanol, além de escaneamento de microscopia eletrônica.

Os resultados levaram à conclusão de que as partículas de CaO reduzem a absorção de metanol e água, a permeabilidade do metanol é inferior a membrana de Nafion®, e a incorporação de CaO na membrana resulta em uma condutividade menor em relação a Nafion® (N.C.Mat, A.Liong, 2009).

#### ***2.4.2 Self-assembled films from chitosan and poly(vinyl sulfonic acid) on Nafion® for direct methanol fuel cell***

O trabalho em questão leva em consideração a aplicação de membranas de quitosana/ácido polivinil sulfônico (PVS) em membranas de Nafion® por meio do método camada por camada (*Layer by Layer*), para uso em células de combustível de metanol direto. O estudo foi motivado pela procura de um meio de contornar o efeito cruzado, em que o metanol atravessa a membrana PEM e despolariza a célula.

As membranas de quitosana possuem maior estabilidade térmica e química, e menor permeabilidade para o metanol, se tornando um bom candidato para reforçar uma membrana PEM de Nafion® para este propósito. Os resultados mostram que a cadeia polimérica da quitosana finamente depositada na membrana ajudou a interromper o efeito cruzado do metanol, apesar de levar a valores um pouco maiores de resistência. Conclui-se que a abordagem pode melhorar a performance de DMFCs (Vinhola *et al.*, 2012).

#### ***2.4.3 Fabrications and investigation of physicochemical and electrochemical properties of heteropoly acid-doped sulfonated chitosan-based polymer electrolyte membranes for fuel cell applications***

Neste artigo, é descrita a produção e teste de uma membrana de eletrólito de polímero de quitosana sulfonada dopado com heteropoliácidos em uma matriz de Óxido de Polietileno (PEO). A membrana resultante, que possui uma razão de peso entre quitosana sulfonada e PEO de 60:40 %, foi caracterizada em diversos processos e analisada a impedância, sendo então testada em uma célula de combustível.

Os resultados mostraram uma condução iônica comparável a uma célula de Nafion®, além de bons resultados de estabilidade térmica e performance, demonstrando que o uso deste material orgânico é favorável para produção de células de combustível (Kalaiselvimary; Ramesh Prabhu, 2019).

#### ***2.4.4 Crosslinked chitosan/poly (vinyl alcohol) blends with proton conductivity characteristic***

Uma outra análise de uma membrana de quitosana/PVA conduz uma dopagem da mesma com ácido sulfosuccínico (SSA), que atua como doador de prótons e induz a reação de ligação cruzada por meio da protonação do grupo carboxílico livre. Durante a confecção das

membranas, diferentes porcentagens de SSA foram utilizadas para analisar o impacto do ácido na transferência de prótons, o que resulta na observação que a condutividade protônica aumenta com a maior concentração de ácido na membrana, com um limite definido de 15% de *crosslinking* com SSA, e se mostrando uma boa alternativa para compor uma célula de combustível de hidrogênio por obter boa condutividade iônica nas condições analisadas (Witt *et al.*, 2010).

#### ***2.4.5 Compósitos de quitosana aditivados com nanocelulose e óxido de grafeno (go) para eletrolisadores pem***

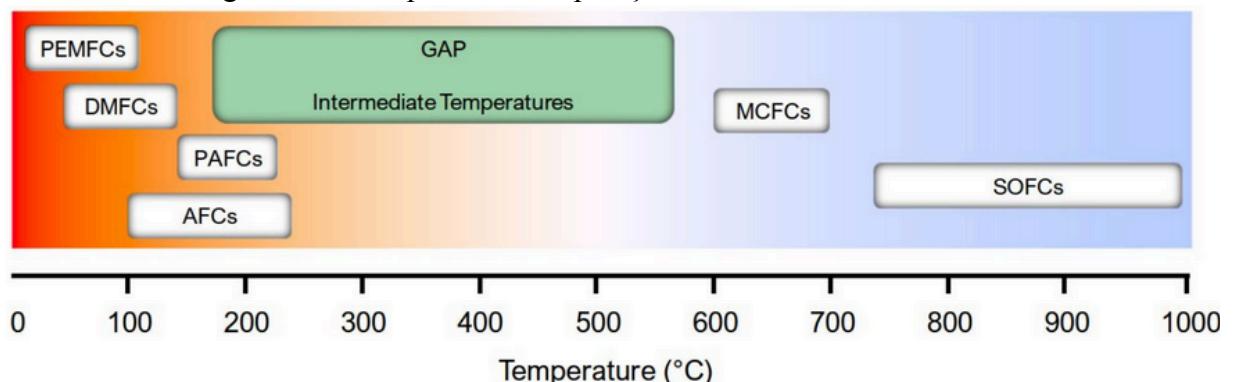
Nesta dissertação, oriunda da Universidade Federal do Ceará, foi confeccionado um composto de quitosana, dopado com nanocelulose e óxido de grafeno, de modo a servir de membrana protônica para células de combustível. A nanocelulose, extraída de fibras de bambu, a quitosana e óxido de grafeno obtidos a partir de grafite em pó foram misturados em diferentes concentrações em solução aquosa, que resultou então na formação de membranas que foram testadas em um eletrolisador PEM. Após os testes, foi concluído que a adição de óxido de grafeno aumentou a condutividade protônica, e mostrou que este tipo de composto pode ser viável como alternativa orgânica para membrana PEM (Melo, 2024).

### **2.5 Espectro de temperaturas de células de combustível**

Outro fator que motivou o trabalho atual é a existência de um *gap* entre temperaturas de operações de células de combustível, visualizado melhor na Figura 11, mostrando a necessidade da existência de células de combustível que operem nas temperaturas intermediárias entre cerca de 250°C e 600°C (Miguel, 2022).

Células de combustível PEM de altas temperaturas (ou *High Temperature PEM Fuel Cells HT-PEMFC*), a base de, por exemplo, membranas de polibenzimidazol (PBI) dopado com ácido fosfórico (PA), podem chegar a temperatura de operação de 200° C (Kim *et al.*, 2014). A pesquisa de materiais que possam ser submetidos a altas temperaturas ou que possam ser melhorados em sua composição por meio de dopagem e outros processos pode ser a chave para obtenção de uma classe de membranas que possa suprir esse vácuo presente nas células disponíveis atualmente.

Figura 11 – Temperatura de operação de células de combustível



Fonte: Miguel, 2022

Apesar de que as membranas de quitosana funcionem em temperaturas baixas normalmente, sua performance condutiva e propriedades mecânicas podem ser melhoradas com a combinação de reagentes e aditivos, mostrando a flexibilidade deste material e a possibilidade de ainda mais melhorias (Doobi; Mir, 2024).

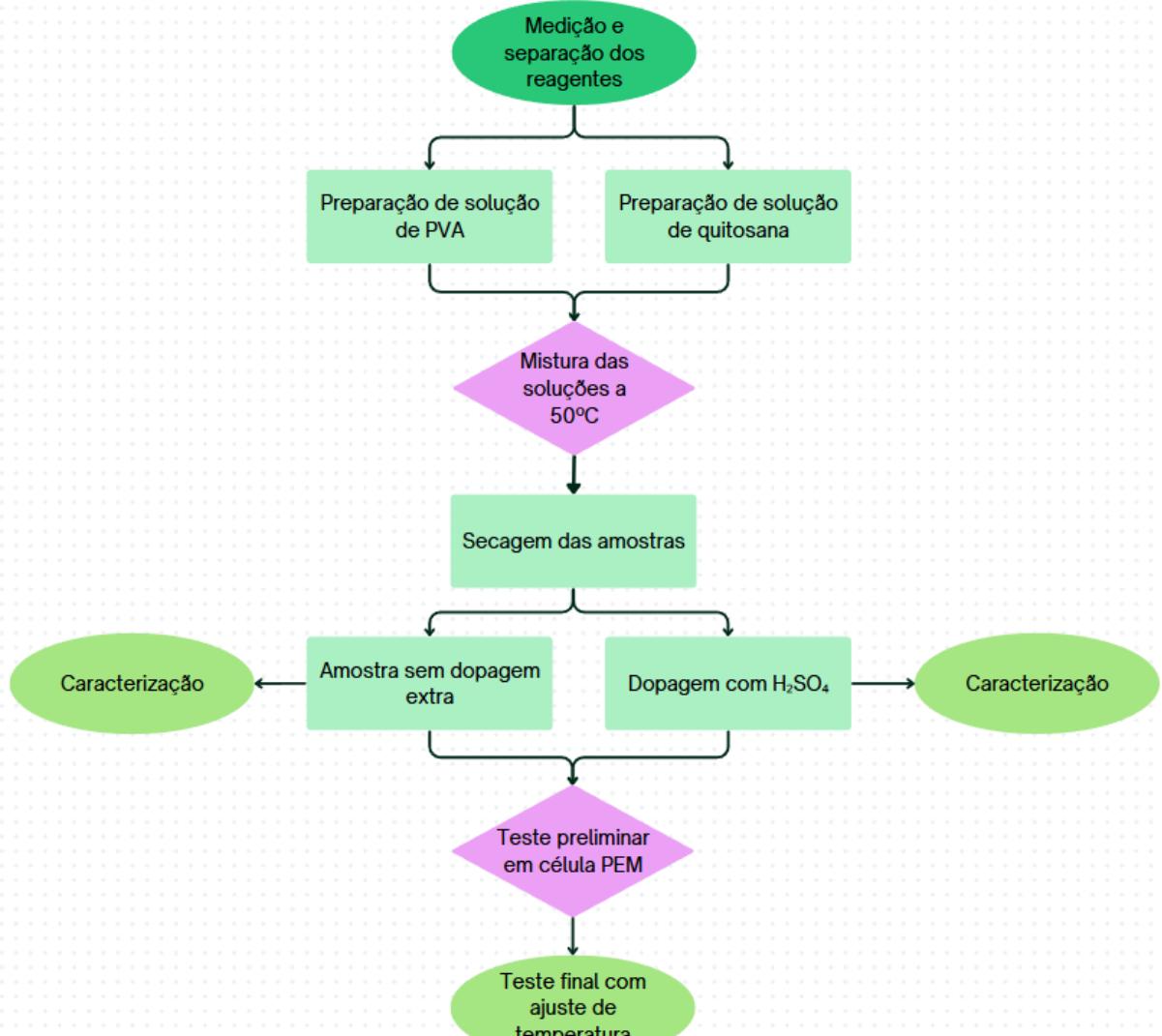
A avaliação de seu comportamento em condições adversas pode pavimentar um caminho para o desenvolvimento deste composto orgânico e sustentável de modo a preencher diversos nichos de funcionamento de PEMFCs.

### 3 METODOLOGIA

O trabalho conta com diferentes formas de fabricação da membrana de quitosana, dentre elas a fabricação de uma membrana mista de quitosana e álcool polivinílico (PVA) seguindo uma metodologia similar a Zhang *et al.* (2009) e Witt *et al.* 2010, diferindo no material usado para dopagem de condução protônica.

O processo metodológico é resumido no fluxograma apresentado na Figura 12, demonstrando as diferentes etapas realizadas durante o trabalho.

Figura 12 – Fluxograma da metodologia geral aplicada.



Fonte: Elaborado pelo autor.

### 3.1 Materiais e propriedades

Para a realização do processo metodológico, foram utilizados os seguintes materiais: Quitosana em pó (SIGMA-ALDRICH), ácido acético glacial (NEON), álcool polivinílico (SIGMA-ALDRICH), ácido clorídrico (SYNTH), ácido sulfúrico (SYNTH) e ácido sulfosuccínico (SIGMA ALDRICH) foram utilizados para fabricação da membrana.

Um kit de testes de células de combustível PEM de hidrogênio foi encomendado da WSKits, utilizado para testes preliminares do funcionamento da membrana e monitoramento das suas características eletroquímicas, o kit conta com um eletrolisador simples, uma célula de combustível PEM pré-montada e um voltímetro e amperímetro analógico ligado a um pequeno motor para demonstrações.

### **3.2 Preparação das membranas**

Foram fabricados dois tipos de membrana com metodologias diferentes, mas ambas utilizaram quitosana e PVA como base.

Na etapa inicial da manufatura das membranas foi feita uma pesquisa preliminar de que materiais utilizar, buscando um trabalho de baixo custo que valorizasse tecnologias locais sustentáveis. Muitos estudos estavam sendo conduzidos na Universidade Federal do Ceará na utilização de materiais orgânicos como quitosana ou LCC (líquido da castanha do caju), como evidenciado em Melo (2024) e De Amorim Lima *et al.*, (2019). Devido à maior acessibilidade do material, optou-se pela quitosana como base para a fabricação das membranas.

#### ***3.2.1 Método 1 - Quitosana/PVA e Ácido acético***

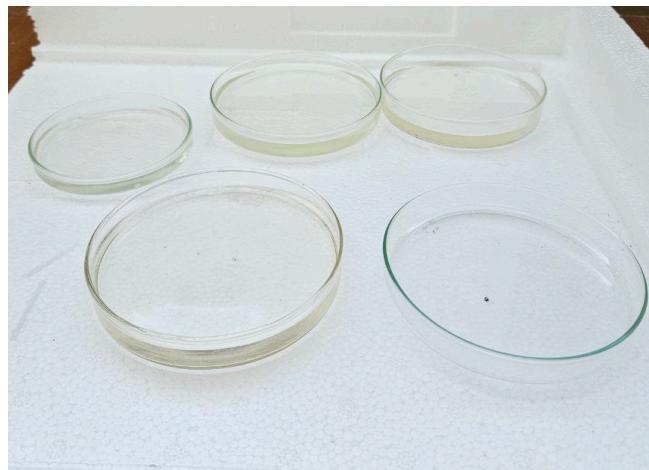
O procedimento, baseado na metodologia de Zhang *et al.* (2009), iniciou com a preparação de 150 ml de uma solução de 1% (w/v; peso/volume) de quitosana dissolvida em ácido acético 2% (v/v; volume/volume), a solução permaneceu em agitação constante e sujeita a um aquecimento de 50°C até a dissolução completa do pó de quitosana. Um agitador magnético foi utilizado para este processo.

Separadamente, em outro bêquer, 150 ml de uma solução de 5% (peso/volume) PVA foi elaborada, por meio de sua diluição em água destilada, também em constante agitação e em uma temperatura de 80°C.

Após o preparo, as mesmas foram misturadas e agitadas até homogeneidade, totalizando 300 ml de solução quitosana/PVA, e então colocadas em 6 formas de silicone que foram depositadas em uma estufa onde permaneceram por 24 horas em uma temperatura de 60° até a secagem completa e formação de uma membrana com características plásticas.

Devido à grande rigidez e tamanho reduzido das membranas, o processo foi refeito sendo depositado em placas petri no lugar de molde de silicone, como mostrado na Figura 13, e colocadas na estufa a 80 °C por 3 horas, o que reduziu a formação de bolhas e deixou a membrana mais homogênea e flexível, também com um raio maior.

Figura 13 – Solução de quitosana diluída em ácido acético para formação da membrana.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Para este tipo de metodologia, seria necessário uma dopagem com algum reagente que poderia induzir a condução de prótons, visto que no estado atual a membrana não teria esta capacidade, servindo apenas de uma base polimérica para servir de estrutura. Dentre os materiais considerados, estão o hidróxido de potássio, que transformaria a membrana em uma espécie de membrana alcalina de célula de combustível (*Alkaline Fuel Cell, AFC*).

Outras maneiras de dopagem podem ser possíveis, como é o caso da presente em Lupatini *et al.* (2016), em que o *crosslink* foi feito com uma solução de ácido sulfúrico de concentração 2 ou 4 M, de modo a conferir a capacidade de condução protônica.

### **3.2.2 Método 2 - Quitosana/PVA e Ácido Sulfosuccínico (SSA)**

O segundo método de fabricação de membranas seguiu a metodologia presente em Witt *et al.* (2010) com algumas modificações. Segundo os autores, se utilizou uma mistura de quitosana com PVA e uma quantidade de 8 a 80% de ácido sulfosuccínico em relação a quantidade de grupos amino (-NH<sub>2</sub>), para simplificar, foi escolhido um valor médio dentre esta quantidade que se aproxima de 1 ml de SSA para 1g de quitosana. Além disso, mostrou-se em Lupatini *et al.*, (2016) que um pré-tratamento da membrana com uma solução aquosa de 1 a 4 mol/L de ácido sulfúrico pode aumentar a condutividade protônica da mesma, isso então também foi levado em consideração

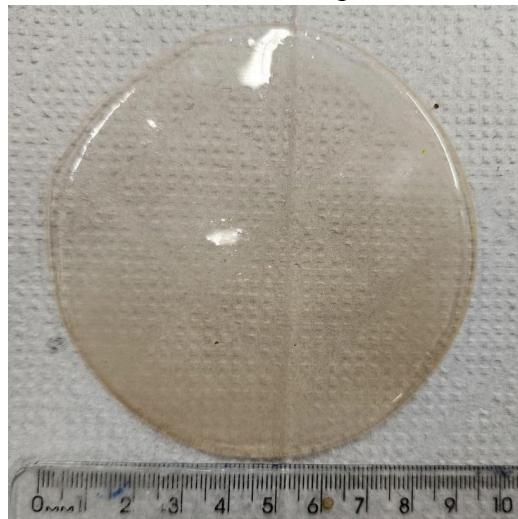
No processo foram utilizados 1 g de quitosana em 50 ml de água, 0,2 ml de HCl 38%, e 1 ml de ácido sulfosuccínico 70% a 50° C. Paralelamente foi preparado também uma solução de 50ml contendo cerca de 2 gramas de PVA a 90° C. Após mistura de ambas as

soluções a 50° C, os 100 ml da nova solução foram despejados em placas petri e deixadas secar na estufa a 80° C por 3 horas, com uma segunda preparação sendo deixada à temperatura ambiente até secagem completa, levando a formação de membranas plásticas homogêneas.

Com este método as membranas já estão prontas para conduzir prótons em um sistema adequado por meio da interação do ácido sulfosuccínico e ácido clorídrico presentes na solução.

A membrana resultante pode ser vista na Figura 14. Para esta membrana foram utilizadas 40 ml de solução depositadas em uma placa de petri de 10 cm de diâmetro. Após a evaporação da água a membrana reduz de volume em uma proporção relevante, se assemelhando a um filme fino de plástico.

Figura 14 – Membrana Quitosana/PVA dopada com ácido sulfosuccínico



Fonte: Elaborado pelo autor.

O filme tem uma coloração alaranjada, diferente das membranas de quitosana/PVA sem nenhuma adição, provavelmente oriundo dos ácidos utilizados, sua estrutura também é mais espessa, o que depende da quantidade de quitosana e PVA utilizadas.

O protótipo, assim como é padrão de membranas PEM do tipo, tem características hidrofilicas, isto é, afinidade a líquidos como a água. Após imersão em água destilada, mantém uma característica mais viscosa, semelhante a um gel, algo que pode ser notado também em membranas de Nafion®.

Devido a esta metodologia da membrana já possuir a dopagem necessária para condução de prótons, foi preferido o uso da mesma no restante do trabalho, focando em melhorar suas capacidades de geração de energia e estabilidade térmica.

### 3.3 Dopagem da membrana

Após a elaboração, foi necessário garantir que a membrana conduzisse íons, de modo a realizar a reação esperada de uma célula de combustível, para isso alguns materiais foram considerados. Dentre eles, o Nafion® é o mais provável de obter uma taxa de condução protônica garantidamente efetiva, porém foram preferidos reagentes de menor custo de modo a melhorar a acessibilidade do produto.

O processo de dopagem varia de acordo com o material escolhido, para alguns a simples imersão da membrana no reagente a ser utilizado é o suficiente.

Para as amostras dopadas de ácido sulfosuccínico, segundo Witt (2010), as membranas já são capazes de conduzir prótons em níveis aceitáveis, porém Elhakim *et al.*, (2019) mostram que a reticulação em ácido sulfúrico pode ser benéfico a esta propriedade, reportando uma melhora de condução de íons com a sulfonação da membrana em 1 Mol/L de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Algumas das membranas produzidas foram então imersas inicialmente em 100 ml de uma solução de 1 Mol/L de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> por 1 hora para um teste inicial, e outra leva em 100 ml de uma solução 4 Mol/L por aproximadamente 18 horas, depois neutralizadas com 1 Mol/L de Hidróxido de sódio de modo a pré-tratar e aumentar sua capacidade de condução protônica (Lupatini *et al.*, 2016). Uma das membranas dopadas pode ser observada na Figura 15.

Figura 15 - Membrana Quitosana/SSA reticulada com ácido sulfúrico.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Após a imersão completa de um dos protótipos de membranas de SSA e quitosana, observa-se que a estrutura geral se mantém, apenas um pouco mais fina e rígida, acredita-se que suas capacidades de barrar o contato de reagentes se mantenham intactas.

### **3.4 Caracterização**

De modo a entender melhor as características específicas das membranas produzidas e compará-las com a literatura, as amostras foram submetidas a um teste termogravimétrico, para avaliar sua resistência e estabilidade térmica.

Preliminarmente é conhecido em calorimetria, as diferentes temperaturas que podem afetar a estrutura de quitosana, estando em foco o fato de que em temperaturas de cerca de 254 a 294° C acarretam nas reações termo-oxidativas que resultam na despolimerização e decomposição pirolítica da mesma (Breda; Duarte; Assis, 2017).

De acordo com Dos Santos; Da Silva; Leite, (2016), filmes mistos de quitosana e álcool polivinílico alcançam temperatura de fusão em aproximadamente 178° C e a subsequente decomposição de sua massa é incrementada em aproximadamente 300° C, chegando a cerca de 20% de sua massa em 700°C.

Deste modo, duas das membranas (dopadas com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e sem dopagem), foram submetidas a termogravimetria, a fim de analisar sua resistência térmica e propriedades diversas, a análise foi conduzida no Laboratório de Materiais Avançados da Universidade Federal do Ceará. A análise foi feita em atmosfera inerte de nitrogênio, em temperatura até 1000° C com incrementos de 10° C por minuto. A quitosana em pó utilizada para fabricação das membranas também foi analisada por si só para fins de uma avaliação completa das estruturas do material.

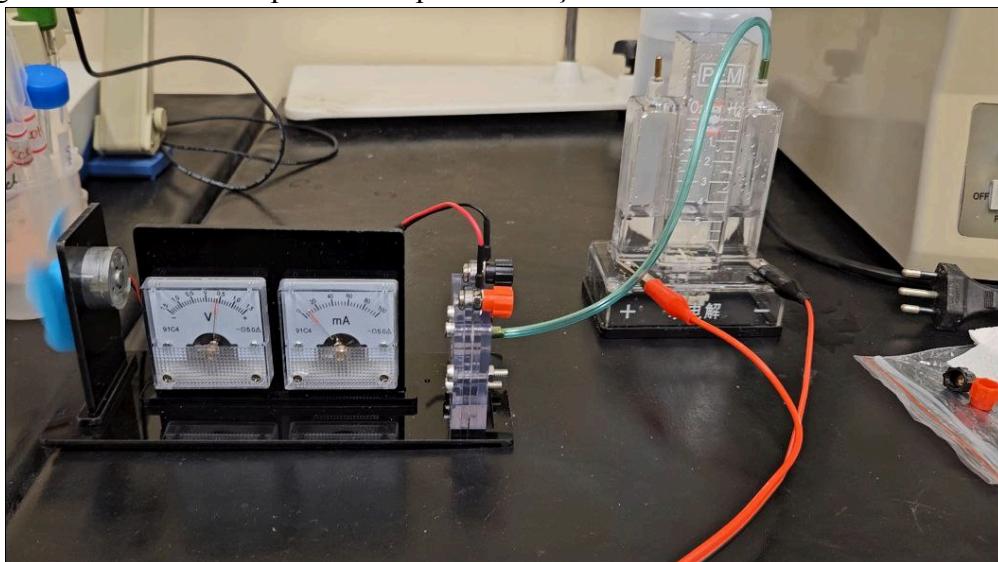
### **3.5 Incorporação da membrana em célula e teste**

Para testagem da membrana foram avaliadas diferentes metodologias a serem empregadas, Witt (2010) utiliza uma célula de vidro para eletrólise com dois eletrodos de platina imersos em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, medindo a resistência e diferença de potencial da membrana por meio de eletrodos de referência posicionados próximos à membrana utilizando capilares de Luggin. Já Melo (2024) elaborou um eletrolisador em que a membrana de quitosana foi posicionada entre malhas condutivas e entre as soluções do catodo e do anodo de modo a funcionar de forma análoga a uma célula de combustível, e medindo a tensão entre os terminais do catodo e do anodo.

Para este trabalho foi preferido avaliar a performance da membrana de uma forma mais diretamente direcionada a sua aplicação desejada, portanto foi utilizado uma bancada de testagem de células de combustível obtida através da WSKits, contendo um eletrolisador, uma

célula funcional PEM com membrana própria e um voltímetro acoplado a um pequeno rotor para demonstrar funcionamento, o Kit pode ser visto na Figura 16.

Figura 16 – Bancada experimental para avaliação de membranas em célula PEMFC



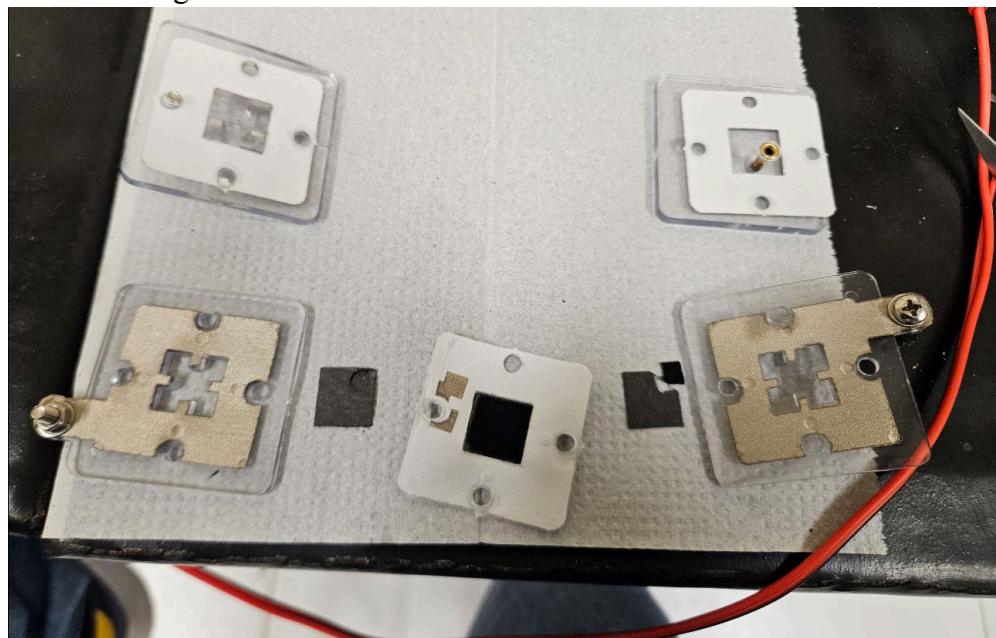
Fonte: Do autor.

Para efetuar a demonstração de funcionamento da célula, o eletrolisador é preenchido com água deionizada, e acoplado um tubo de transferência da seção dividida que produzirá hidrogênio até a célula de combustível, após isso, o eletrolisador é conectado a uma fonte onde é suprido uma tensão de 8 a 12 V (para os testes foi preferido o valor médio de 10V), em que após alguns instantes se inicia a eletrólise, produzindo um fluxo constante de hidrogênio para a célula.

Os coletores de corrente da célula podem então ser conectados ao voltímetro disponível no kit para demonstração, porém, para maior precisão foi preferido a conexão a um multímetro digital. A voltagem máxima da célula segundo as especificações do equipamento, pode ser alcançada após 3 minutos da reação de eletrólise e suprimento de hidrogênio para a mesma.

A célula pode ser desmontada para substituição da membrana e outros componentes, a composição interna pode ser vista na Figura 17. É possível nela observar as camadas coletoras de corrente com uma malha condutora, duas folhas de carbono que funcionam como camada de difusão de gás, e centralmente a membrana, coberta por uma tinta catalisadora para promover a condução elétrica e iônica. Para a testagem da membrana produzida neste trabalho, a simples substituição da membrana é o suficiente.

Figura 17 - Célula de combustível de teste desmontada.



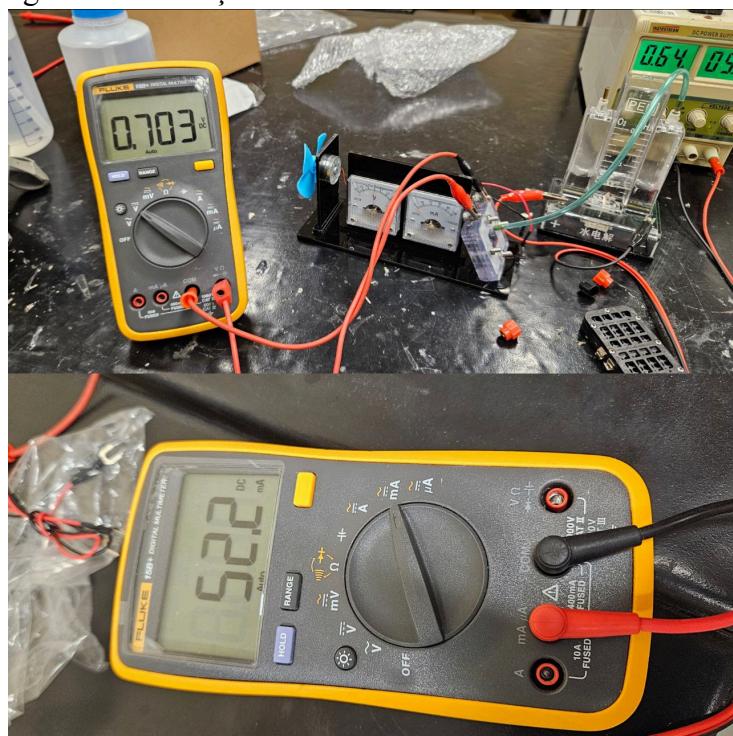
Fonte: Do autor.

De modo a ter um referencial, a membrana de quitosana produzida foi comparado tanto a membrana de teste do kit, quanto a valores comuns na literatura para membranas de Nafion de tensão e corrente, averiguando o quão eficiente a mesma é em sua performance, outras características físicas também serão examinadas.

Tipicamente uma única célula de combustível PEM, que utiliza hidrogênio, produz uma tensão de 1V ou menos a temperatura ambiente (“Hydrogen & Fuel Cells”, [s.d.]), o que não representa uma tensão significativa para aplicações práticas, porém as PEMFCs costumam ser usadas em série em uma “stack” (pilha), combinando a eficiência.

Para a membrana padrão de teste, composta de Nafion, os valores de tensão e corrente medidos têm permanecido em média em volta de 0,7 V e 50 mA, imagens das aferições podem ser vistas na Figura 18. Estes são valores que foram considerados como parâmetro de comparação, como condição para ser levado ao teste final com ajustes de temperatura.

Figura 18 - Aferição de tensão e corrente da célula de teste



Fonte: Do autor.

Então, foi trocada a membrana de teste padrão e inserida no lugar a membrana produzida de quitosana. Para que fosse possível realizar a montagem, a membrana teve que ser cortada em um formato quadrado no tamanho adequado para que estivesse dentro da célula. Foram feitos testes da membrana de quitosana sem catalisador aplicado, portanto só se foi avaliado a tensão produzida pelas membranas.

### **3.6 Teste final com ajustes de temperatura**

Para finalizar o trabalho, as amostras foram submetidas a um teste de funcionamento em uma célula de combustível em uma atmosfera controlada de temperatura e pressão, de modo a ajustar gradualmente a temperatura e observar seus efeitos tanto na performance quanto na resistência do material.

Os testes foram realizados na Universidade de Aveiro, testando a condutividade protônica do material em equipamento com variação de temperatura, aplicado uma pintura de camada condutora de prata e realizado análise de condução iônica com eletrodos de platina onde a membrana se encontra no meio. A atmosfera do equipamento e a hidratação relativa da membrana providenciam condições adequadas para o teste. O equipamento utilizado para umidificação do gás utilizado no processo é mostrado na Figura 19.

Figura 19 - Sistema de umidificação do gás encaminhado para o teste.

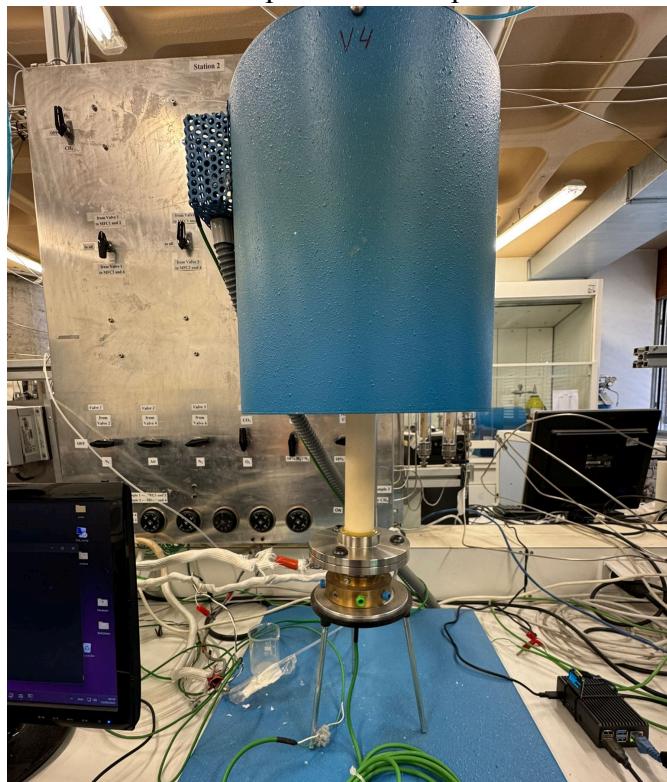


Fonte: Universidade de Aveiro (2025)

O sistema de umidificação consistiu na passagem do gás por um balão submerso em água com ajustes de temperatura e pressão de modo a assegurar uma pressão parcial de água compatível com um bom funcionamento do eletrólito.

O controle da umidade foi obtido fazendo o gás nitrogênio passar por um borbulhador contendo água saturada com brometo de potássio (KBr) a 30 °C, resultando em uma pressão parcial de vapor de água ( $\text{pH}_2\text{O}$ ) de aproximadamente 0,042 atm. A umidade na linha de gás foi monitorada continuamente por um sensor de temperatura e umidade da marca *JUMO*. O gás é então encaminhado para um forno tubular, presente na Figura 20.

Figura 20 - Forno tubular com porta-amostra para análise de temperatura.



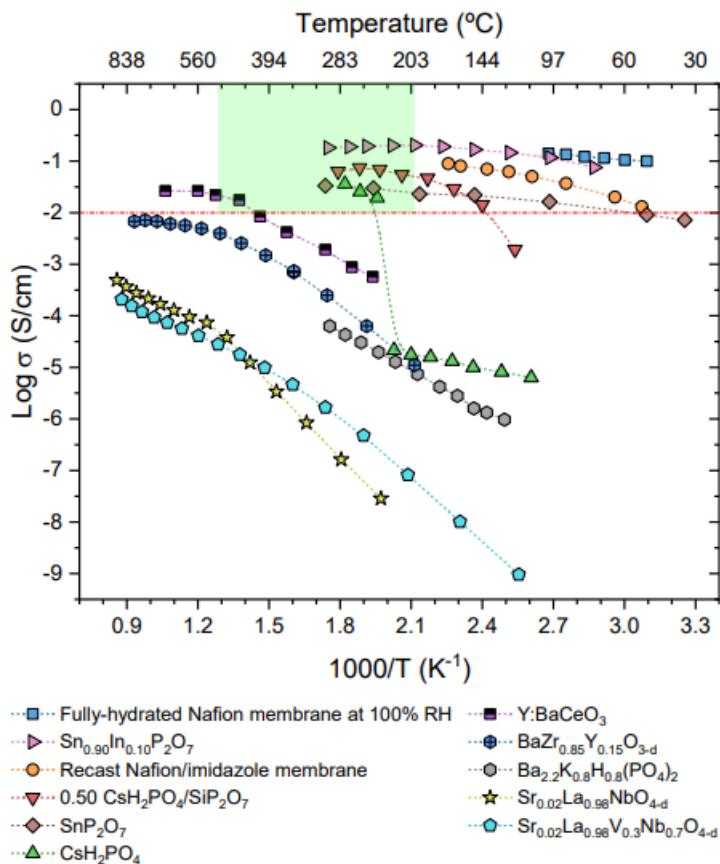
Fonte: Universidade de Aveiro (2025)

O equipamento mostrado foi o responsável pela a análise propriamente dita da amostra, onde a mesma é colocada em um dispositivo interno do forno, conectado com eletrodos de platina, e abastecido com o gás umidificado.

A condutividade iônica das amostras foi medida utilizando Espectroscopia de Impedância (IS). As medições foram realizadas com um analisador de resposta em frequência Metrohm-Autolab PGSTAT302N, cobrindo uma faixa de frequência de 0,01 Hz a 1 MHz, com uma amplitude de voltagem de 25 mV. A impedância foi registrada em função tanto da temperatura quanto da umidade relativa. Para garantir o equilíbrio em cada condição de medição, os dados foram coletados após um período de estabilização de 1 hora, e para garantir a consistência, as medições de impedância foram repetidas duas vezes em cada conjunto de condições.

Os testes avaliaram tanto a resistência das membranas com e sem dopagem de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a alterações de temperatura, quanto sua estabilidade térmica frente a estas mudanças, registrando sua performance de condução também, comparando-as com a literatura, em especial com os valores presentes no trabalho de Witt (2010) e na Figura 21, obtida no trabalho de Miguel (2022).

Figura 21 - Resumo de condutividade total e limites funcionais para uma grande variedade de materiais condutores de prótons.



Fonte: Miguel, 2022

## 4 RESULTADOS

Na seção atual são discutidos os resultados obtidos do experimento, com detalhamentos do funcionamento das membranas produzidas.

### 4.1 Membranas elaboradas

Nesta seção estão descritas as membranas elaboradas, com os respectivos materiais utilizados e métodos de secagem adotados. Todas as membranas foram preparadas de modo similar, baseado na metodologia de fabricação vista em Zhang *et al.* (2009), por meio de agitação constante em 50° C, em um agitador mecânico até a solução aparecer homogênea. As membranas foram também categorizadas com um código para facilitar a

identificação.. Os resultados da formação das membranas são demonstrados resumidamente na Tabela 4.

Tabela 4 – Membranas elaboradas atualmente.

| MEMBRANAS BASE |   |                         |                                |  |   |
|----------------|---|-------------------------|--------------------------------|--|---|
| Código         | Quantidade de Quitosana   | Quantidade de PVA       | Volume da membrana             | Metodologia  | Resultado   |
| MA1            | 1,5 g em 150 ml de água destilada e ácido acético (2%)                          | 7,5 g em 150 ml de água | Aprox. 70 ml                   | Forma de <i>cupcake</i> , e secagem à temperatura ambiente e múltiplas instâncias de aquecimento a 70° C na estufa | Membrana formada mas muito espessa e com uma grande quantidade de bolhas ao redor   |
| MA2            | 1,5 g em 150 ml de água destilada e ácido acético (2%)                          | 7,5 g em 150 ml de água | Aprox. 50 ml                   | espalhado em manta anti aderente a 80° C por 3 horas   | Muitas bolhas ao redor, formato que pode ser corrigido porém muito fino   |
| MA3            | 1,5 g em 150 ml de água destilada e ácido acético (2%)                          | 7,5 g em 150 ml de água | Aprox. 30 ml                   | Despejado em placa petri a 80° C por 3 horas depois deixado esfriar por um dia                                     | Formada membrana base, sem dopagem  |
| MS1            | 0,5 g em 50 ml de água + 0,2 ml de HCl 38% + 0,5 ml de Ácido sulfosuccinico 70% | 2g em 50 ml de água     | moldes de 20, 30 e 40 ml       | Despejar em placa petri, em uma estufa a 80° C por 3 horas e deixar esfriar por um dia                             | Sucesso na formação da membrana, aplicado então a dopagem com ácido sulfúrico por uma hora em uma delas                                   |
| MS2            | 1 g em 50 ml de água + 0,3 ml de HCl 38% + 1 ml de Ácido sulfosuccinico 70%     | 2,5g em 50 ml de água   | Dois moldes com aprox. 50 ml   | despejar em placas petri e deixar secar à temperatura ambiente   | Sucesso na formação da membrana, com características mais rígidas, aplicado então a dopagem com ácido sulfúrico por uma hora em uma delas |
| MS3            | 2 g em 100 ml de água + 0,6 ml de HCl 38% + 2 ml de Ácido sulfosuccinico 70%    | 5g em 100 ml de água    | Quatro moldes com aprox. 50 ml | despejar em placas petri e deixar secar à temperatura ambiente   | Sucesso na formação da membrana, com características mais rígidas, aplicado então a dopagem com ácido sulfúrico por 18 horas em uma delas |

Fonte: Elaborado pelo autor.

As membranas mencionadas que encontraram-se com alta formação de bolhas, se deu provavelmente a secagem em altas temperaturas, porém também tem sido mais presentes nas que foram colocadas em moldes de silicone. A secagem das membranas presentes em placas de petri resultou em uma quantidade muito menor de bolhas, melhorando sua subsequente replicabilidade.

Algumas das membranas dopadas de SSA foram também posteriormente tratadas com soluções variando entre 1 Mol/L e 4 Mol/L de ácido sulfúrico por cerca de 18 horas, seguindo um método modificado de Lupatini *et al.*, 2016 para melhorar suas características condutoras de prótons.

As membranas formadas não contam com uma camada catalisadora à base de platina como a membrana de teste, devido a isso, não possuem boa condutividade de corrente elétrica, apesar de produzirem tensão.

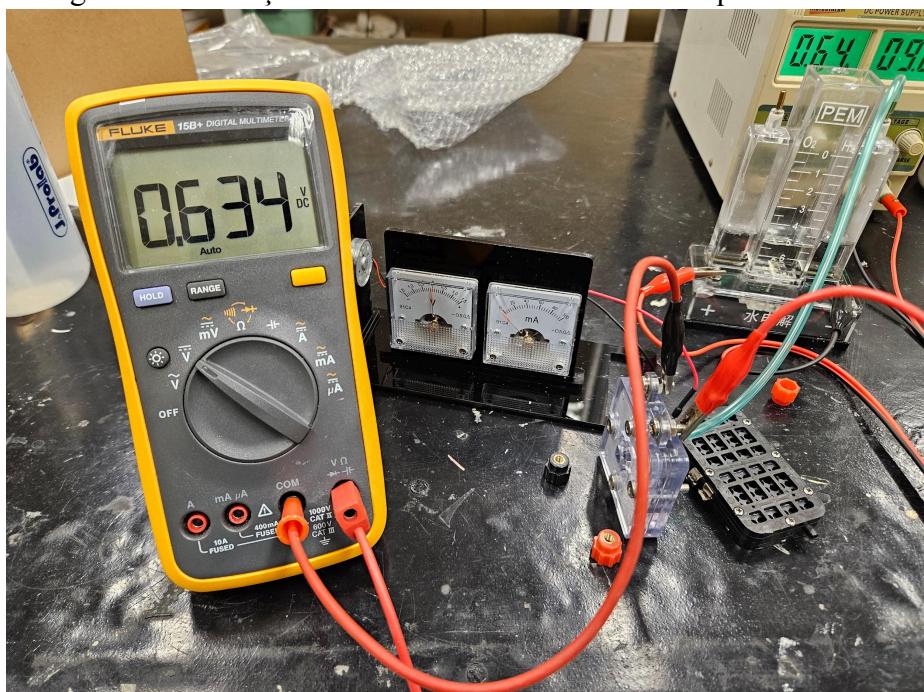
#### **4.2 Teste preliminar com kit de PEM**

Utilizando o kit mostrado anteriormente para testes de células de combustível PEM, a membrana padrão da célula de teste foi substituída por uma das membranas de quitosana dopada com SSA e reticulada com ácido sulfúrico. Apenas a membrana protônica foi substituída, mantendo o resto das estruturas internas sem alteração.

Como resultado, seguindo as mesmas configurações do teste base, a membrana gerou uma tensão de aproximadamente 0,63 Volts em um primeiro momento de teste, se mantendo estável por volta desta voltagem, mostrado na Figura 22. Porém, não foram obtidos valores utilizáveis de corrente, chegando a no máximo 4 microampères, devido muito provavelmente à falta de catalisador na membrana, que seria responsável pela indução da realização das reações oxidativas e redutivas dos reagentes, visto que a membrana de teste por padrão vem com uma camada catalisadora aplicada.

Neste caso então a reação da célula consistiu apenas em uma operação de circuito aberto (OCV), em que a célula apenas realizou seu processo eletroquímico de forma reduzida, gerando diferença de potencial porém nenhuma corrente, de forma ineficiente quando comparada ao seu funcionamento normal (Larminie; Dicks, 2003). Entretanto a simples presença da reação e da tensão gerada mostra que a membrana é capaz de realizar seu papel, sendo possível sua melhora e incorporação em um sistema PEM completo.

Figura 22 - Aferição de tensão com a membrana de quitosana-SSA



Fonte: Elaborado pelo autor.

Efetuando repetidos testes com membranas utilizando da mesma metodologia de fabricação tem obtido resultados semelhantes, porém, devido ao desgaste de materiais como por exemplo as folhas de grafite que se encontram entre a camada da membrana e a camada condutiva, as tensões geradas tem se mantido por volta de 0,5 V. A membrana de teste também perdeu sua capacidade devido a testes sucessivos, gerando 0,4 V de tensão e 15 mA de corrente na segunda aplicação de testes comparativos.

Foram também comparadas as membranas reticuladas com ácido sulfúrico, a princípio utilizando uma solução de 1 Mol/L de ácido sulfúrico por uma hora, as diferenças em tensão gerada foram mínimas, porém se nota uma leve melhora.

Posteriormente então foi experimentado o processo de reticulação presente em Lupatini *et al.*, 2016, dessa vez com a membrana imersa em uma solução 4 mol/L de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  por cerca de 18 horas, mas após os testes houveram mudanças mínimas na tensão

Os testes com o kit de células de combustível PEM serviram para comprovar o funcionamento da transferência de prótons da membrana, provendo uma aprovação para que a mesma pudesse ser encaminhada para o teste final. Na Tabela 5 são delineados os resultados obtidos com testes no kit. As membranas feitas apenas com quitosana e ácido acético não produziram voltagens relevantes devido à falta de dopagem, foi preferido então prosseguir com as membranas de SSA.

Tabela 5 – Resultados dos testes preliminares

| Código | Membrana   | Tensão (V) | Corrente (mA) |
|--------|--|------------|---------------|
| -      | Padrão de teste, Nafion com catalisador de platina   | 0,731      | 50            |
| MS1    | Quitosana/PVA-SSA, reticulado com 1 Mol/L H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> por 1 hora, sem catalisador   | 0,634      | 0,004         |
| MS2-D  | Quitosana/PVA-SSA, reticulado com 1 Mol/L H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> por 1 hora, sem catalisador   | 0,530      | 0,004         |
| MS2    | Quitosana/PVA-SSA, não reticulado, sem catalisador   | 0,514      | 0,004         |
| MS3-D  | Quitosana/PVA-SSA, reticulado com 4 Mol/L H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> por 18 horas, sem catalisador | 0,566      | 0             |
| MS3    | Quitosana/PVA-SSA, não reticulado, sem catalisador   | 0,560      | 0             |

Fonte: Elaborado pelo autor.

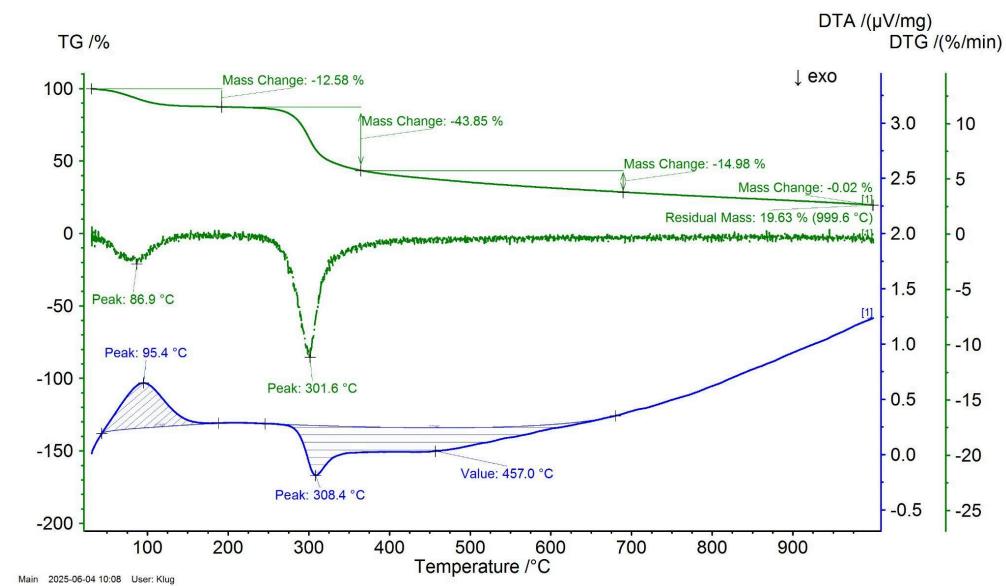
Os resultados mostraram a viabilidade das membranas produzidas e dopadas seguindo a metodologia proposta, mantendo um padrão esperado baseado em literaturas semelhantes de células de combustível baseadas em quitosana, com valores entre 0,5 a 1 volt (Wan *et al.*, 2006).

Observa-se que os melhores resultados foram obtidos no início dos testes, chegando a aproximadamente o mesmo valor da membrana padrão de teste, isto se deu, como mencionado, devido ao desgaste de componentes internos da célula de combustível entre os testes. Considera-se também o fato de que as membranas não possuem uma camada catalisadora o que melhoraria ainda mais a geração de tensão permitindo sua reação completa e não apenas sua execução em circuito aberto (Mohanta *et al.*, 2020). Mesmo sob essas condições, os resultados demonstram o elevado potencial desse composto para competir com membranas de Nafion® e outros materiais disponíveis comercialmente.

#### 4.3 Caracterização

Os resultados da Análise Termogravimétrica (TGA), em que foram submetidas as membranas MS3, tanto a reticulada como a não reticulada com ácido sulfúrico, além da quitosana em pó utilizado como reagente, são mostrados nesta seção. São demonstrados na Figura 23 estão os resultados da análise para quitosana em pó, possibilitando observar seu comportamento com a progressão da temperatura do teste, com aquecimento em atmosfera controlada até 1000 °C.

Figura 23 - Análise termogravimétrica da quitosana em pó utilizado como material primário das membranas.



Fonte: Laboratório de Materiais Avançados UFC.

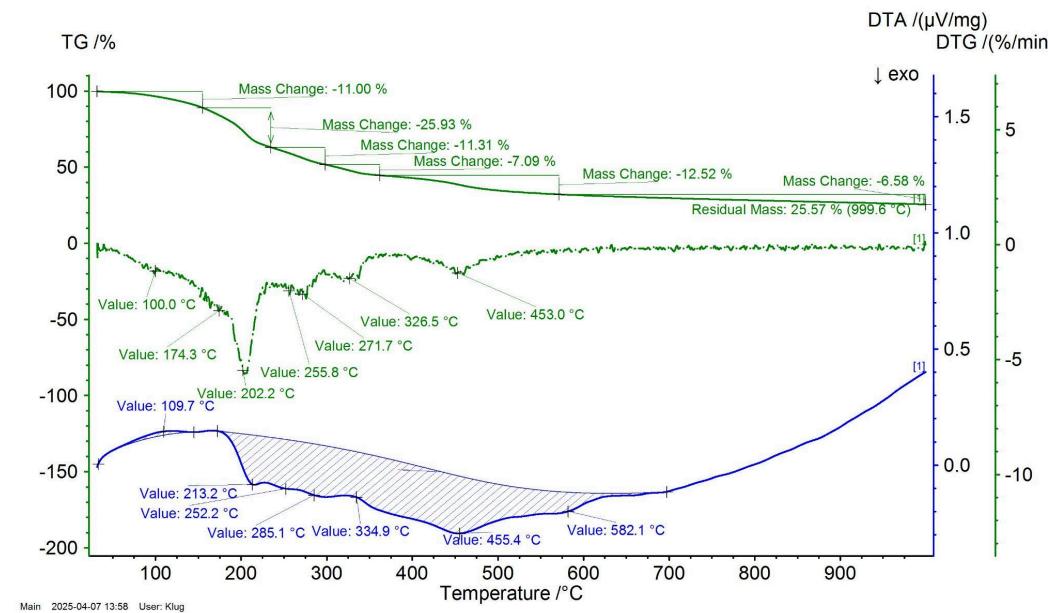
A curva de TGA (linha verde) representa a variação percentual da massa da amostra em função da temperatura. A curva derivada da TGA (DTG) (linha tracejada verde) mostra a taxa de perda de massa (%/min), evidenciando os momentos em que a degradação ocorre de forma mais intensa. Já a curva de análise térmica diferencial (DTA) (linha azul) indica os eventos térmicos associados às transformações endotérmicas ou exotérmicas do material (ex: Fusão, decomposição, cristalização).

A primeira perda de massa significativa ocorreu na faixa de temperatura entre aproximadamente 30 e 150 °C, totalizando uma perda de 12,58% da massa, correspondendo a uma evaporação de água adsorvida, com pico de taxa de perda em 86,9 °C (DTG) e evento endotérmico correspondente em 95,4 °C (DTA). A segunda etapa, caracterizada por uma perda de massa de 43,85%, ocorreu entre aproximadamente 200 e 400 °C, com pico máximo de degradação em 301,6 °C e evento exotérmico associado em 308,4 °C. Este é o principal evento térmico da análise, relacionado à decomposição do esqueleto polimérico da quitosana, envolvendo processos de desacetilação, ruptura de ligações glicosídicas e degradação de grupos amina.

Finalmente observa-se além do marco de 400 °C uma decomposição estável até 1000 °C, simbolizando a degradação dos resíduos restantes da quitosana. Em sequência, na

Figura 24, é mostrada a análise da membrana MS3 sem dopagem de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, sob as mesmas condições.

Figura 24 - Análise termogravimétrica da membrana MS3, sem dopagem de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.



Fonte: Laboratório de Materiais Avançados UFC.

Até 150° C observa-se uma pequena perda de massa (11%), provavelmente relacionado a perda de água adsorvida. Então, na marca entre 150 a 300 °C é registrado uma perda significativa de material (25,93 %), com um pico em 202,2 °C (DTG) e eventos térmicos associados em 174,3 °C e 213,2 °C (DTA), onde se pode presumir que houve degradação dos compostos orgânicos da membrana, como o início da despolimerização da quitosana ou degradação do PVA, podendo interferir na sua performance.

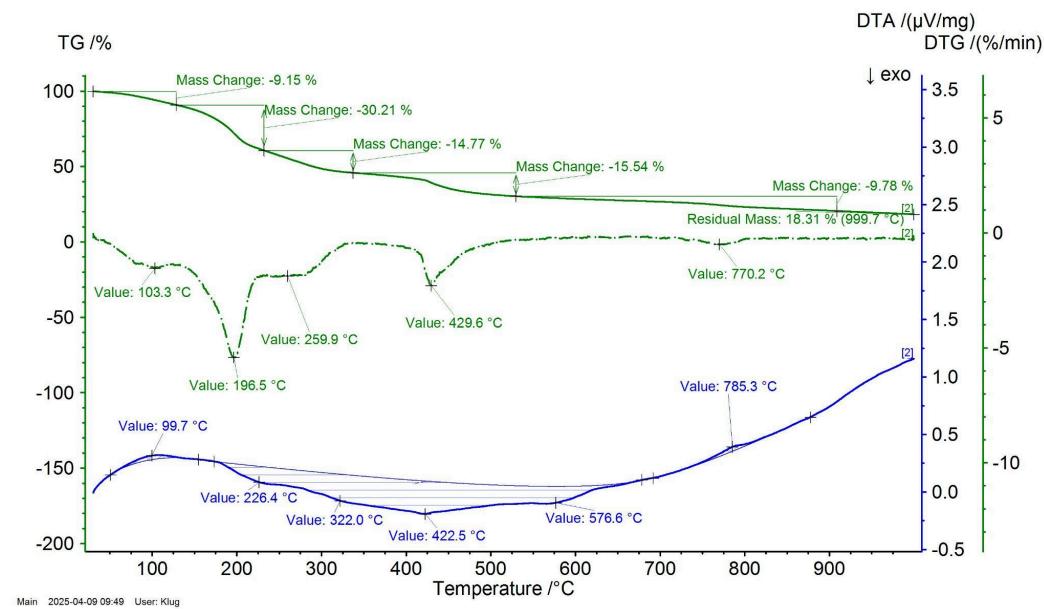
Segundo, nas temperaturas de 300 a 600 °C houveram perdas sucessivas até a estabilidade, que refletem a decomposição térmica dos polímeros principais, onde o material já provavelmente se encontra carbonizado ou oxidado além de sua utilidade. Na análise das curvas de DTG, os picos notáveis que demonstram a maior taxa de degradação são vistos se iniciando entre 100 e 174,3 °C, e atingindo ápice em 202,2 °C. Seguido por outros em 255,8, 271,7, 326,5 e 453 °C. Que correspondem a processos de decomposição específicos.

Os picos importantes de DTA estão em ~109.7 °C (possível desidratação) e em diversos picos entre 213,2 e 582,1 °C mostrando eventos de transformações térmicas como decomposição ou reorganização da estrutura. Nota-se em geral, que as perdas de massa da membrana se iniciam mais cedo do que as observadas em quitosana pura, porém elas ocorrem

de uma maneira mais complexa e fragmentada, em comparação com os eventos mais bruscos e delineados da quitosana pura.

Do mesmo modo, foi submetido a membrana reticulada com  $H_2SO_4$ , mostrado na Figura 25.

Figura 25 - Análise termogravimétrica da membrana MS3, dopada com  $H_2SO_4$ .



Fonte: Laboratório de Materiais Avançados UFC.

O processo ocorreu de maneira similar a anterior em uma primeira observação, a primeira perda ocorre entre 100 e 150 °C, com evento DTG em 103,3 °C e pico endotérmico (DTA) em 99,7 °C, perdendo cerca de 9,15% de massa, ligeiramente a menos que a sem dopagem. Porém, a primeira perda de massa por provável degradação do PVA e despolimerização da quitosana, foi mais intensa, perdendo cerca de 30% de sua massa, ocorrendo até a marca de 300°C, com máxima taxa de degradação em 196,5 °C e evento térmico em 226,4 °C.

Ocorrem mais duas etapas de perda de massa de 14,77% e 15,54%, com picos de DTG em 259,9 °C e 429,6 °C, e eventos DTA correspondentes em 322,0 °C e 422,5 °C, refletindo a degradação das estruturas poliméricas principais, e em diante se vê estabilidade até completa carbonização das estruturas.

Comparativamente a membrana sem dopagem, houveram perdas mais agressivas e acentuadas nas degradações múltiplas e uma menor massa residual a 100 °C, mostrando uma menor estabilidade física e maior decomposição térmica dos materiais. Entretanto,

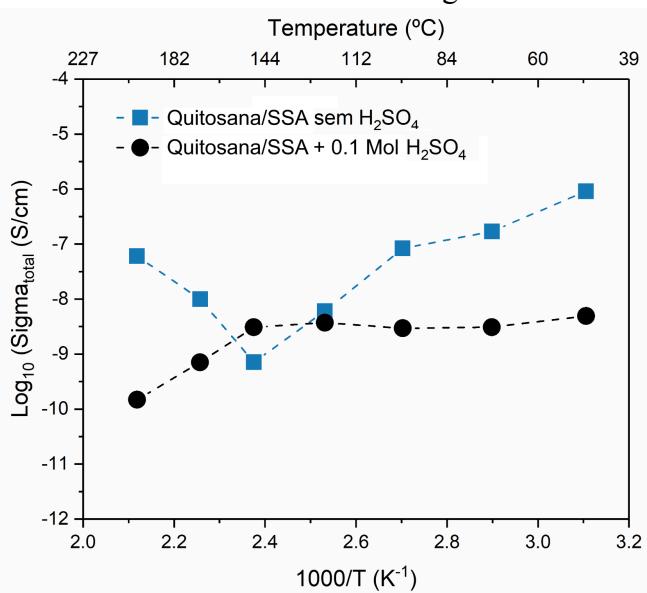
quanto a observações sobre o DTA, nota-se eventos mais amplos e tardios que a amostra anterior.

#### 4.4 Teste de performance com ajuste de temperatura

Por fim, conduzido na Universidade de Aveiro, foram obtidos os resultados dos testes com mudanças de temperatura, expondo a membrana em atmosfera de nitrogênio umidificado, as membranas utilizadas nestes testes foram as presentes na leva MS2.

Para a atmosfera umidificada de nitrogênio, obtiveram-se os resultados de condução protônica vistas na Figura 26.

Figura 26 - Análise com variação de temperatura, das amostras de membrana em atmosfera de nitrogênio umidificado.



Fonte: Universidade de Aveiro (2025).

O gráfico mostra a condução protônica total em função da inversa da temperatura, expressa em escala logarítmica. De imediato, percebe-se uma maior condutividade inicial das membranas sem  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , porém um grande decaimento com o aumento da temperatura, o que pode apontar uma baixa estabilidade térmica da membrana em questão. Especialmente se comparada com a linha de comportamento da amostra dopada com ácido sulfúrico, que se mantém estável e até com uma leve melhora com o aumento da temperatura.

Ambas as membranas parecem mudar abruptamente de comportamento de condução iônica ao chegar em  $150^\circ\text{C}$ , indicando sua deterioração ou limite de resistência funcional à temperatura, o que coincide com os valores presentes na caracterização termogravimétrica das amostras. Em geral a condução protônica das amostras é baixa nestas

condições, quando comparadas com a literatura presente em Witt (2010) que mostrou (para 40% SSA), um valor de condução de cerca de 0,10 e 0,12 S/cm, e na Figura 21 nota-se que estão algumas ordens de grandeza abaixo de membranas como Nafion convencional, possivelmente devido a condições diferentes do experimento, como a baixa umidade em relação a umidade relativa de 57% presente no experimento de Witt (2010) por exemplo, a estrutura geral da célula, ou pela falta de aditivos que poderiam melhorar a condução protônica da membrana.

## 5 DISCUSSÃO

O experimento como um todo levou a diversas conclusões e caminhos que podem ser seguidos ao trabalhar com membranas de células de combustível orgânicas. As membranas elaboradas foram, de fato, capazes de conduzir prótons, gerando uma tensão de aproximadamente 0.6 V, comparável a valores comuns de membranas de Nafion®, segundo os testes preliminares no kit de teste PEM, apesar de sua reação incompleta. Nesse caso, a dopagem de ácido sulfúrico não pareceu influenciar a tensão gerada de forma relevante, além de apresentar menor resistência estrutural a incrementos de temperatura, como evidenciado na caracterização por termogravimetria da mesma. Entretanto, as membranas submetidas a caracterização obtiveram valores esperados de acordo com a literatura apresentada.

Porém, nos testes subsequentes de condução protônica utilizando variação de temperatura, notou-se uma melhor estabilidade térmica para a membrana dopada com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, o que pode indicar um certo benefício em sua aplicação dependendo do objetivo. O funcionamento chegou até a temperatura máxima de 150° C aproximadamente, o que apesar de formidável e funcional em PEMFCs convencionais, não seria o suficiente para suprir o gap de temperaturas de células de combustível mencionado anteriormente.

Os testes de temperatura também indicaram que a performance em geral de ambas as membranas submetidas se mostrou baixa dentre os padrões de outros tipos de membranas convencionais submetidas ao mesmo teste, porém com possibilidade de melhora, visto que a simples adição de ácido sulfúrico melhorou sua estabilidade térmica, e também ao pontuar a baixa umidade do gás utilizado no experimento, que pode ter influenciado sua performance. Possivelmente outros aspectos da membrana podem ser melhorados com os reagentes e condições corretas em trabalhos futuros.

Também foi exemplificado neste trabalho a importância da camada catalisadora, que por meio de permitir a reação completa da célula de combustível, poderia resultar em uma

análise mais robusta da performance da membrana, com a geração de corrente e uma dinâmica entre anodo e catodo mais rápida. Porém mesmo com sua ausência, foi possível examinar os aspectos gerais de seu funcionamento.

Em resumo, a quitosana, por ser abundante, de baixo custo e ambientalmente sustentável, mostrou-se uma candidata relevante para a produção de membranas PEM alternativas, sobretudo em contextos onde a redução de custos e a sustentabilidade são critérios essenciais, possuindo alta disponibilidade de sua matéria prima e fácil replicabilidade de sua metodologia.

## 6 CONCLUSÃO

O trabalho demonstrou a possibilidade do uso de quitosana para fabricação e utilização da mesma como base de membrana polimérica para células de combustível, avaliando com detalhes sua eficiência térmica, bem como sua capacidade de condução de prótons e geração de tensão elétrica. Potencialmente promovendo uma alternativa orgânica para o mercado de células PEM.

Os testes seguiram os objetivos esperados na maioria das instâncias, a metodologia seguida, apesar de desviar do método presente na literatura referenciada, ainda assim trouxe resultados relevantes de tensão e condução protônica, chegando a cerca de 0,6 V. O material apresenta uma grande vantagem para o desenvolvimento de tecnologias de célula de combustível, pela sua disponibilidade como material orgânico reciclável, principalmente na costa brasileira.

Ademais, os três objetivos específicos esperados do trabalho foram cumpridos com sucesso, elaborado a membrana de quitosana funcional, o seu teste em uma célula PEM com documentação de seus resultados, e a análise com variação de temperatura na Universidade de Aveiro, com eficiência e cumprindo prazos estabelecidos.

Recomenda-se que estudos subsequentes explorem a funcionalização da quitosana, o uso de catalisadores, a aplicação de camadas de difusão e sistemas de umidificação controlada, com o objetivo de aprimorar a performance elétrica e térmica das membranas e permitir sua aplicação prática em células de combustível comerciais.

Sua facilidade de obtenção e capacidade de aperfeiçoamento são atrativos relevantes para considerar a escolha deste material na composição de tecnologias futuras de células de combustível.

## REFERÊNCIAS

- ALINEJAD, Z. et al. Progress in green hydrogen production and innovative materials for fuel cells: A pathway towards sustainable energy solutions. **International journal of hydrogen energy**, Oxford, v. 140, p. 1078–1094, 2025. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2024.09.153>
- BARBIR, Frano. **PEM Fuel Cells: Theory and Practice**. 2. ed. Oxford, 2005. 444 p. ISBN 978-0-12-398372-5. Disponível em: <https://www.scribd.com/document/449724235/PEM-Fuel-Cells-pdf>. Acesso em: 8 set. 2024.
- BRAGA, M. R. et al. Análise bibliométrica das inovações em tecnologias de geração de energia solar na base Scopus. **Anais Congresso Brasileiro de Energia Solar - CBENS**, [S. l.], 2024. DOI: 10.59627/cbens.2024.2335. Disponível em: <https://anaiscbens.emnuvens.com.br/cbens/article/view/2335>. Acesso em: 1 jul. 2025.
- BREDA, C. A. et al. Effect of chitosan coating enriched with pequi (*Caryocar brasiliense* Camb.) peel extract on quality and safety of tomatoes (*Lycopersicon esculentum* Mill.) during storage. **Journal of food processing and preservation**, Hoboken, v. 41, n. 6, p. e13268, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1111/jfpp.13268>
- CHIROSCA, A.-M.; RUSU, E.; MINZU, V. Green hydrogen—production and storage methods: Current status and future directions. **Energies**, Basel, Suíça, v. 17, n. 23, p. 5820, 2024. DOI: <https://doi.org/10.3390/en17235820>
- DE AMORIM LIMA, N. M. et al. Light-Emitting Porphyrin Derivative Obtained from a Subproduct of the Cashew Nut Shell Liquid: A Promising Material for OLED Applications. **Materials**, Basel, Suíça, v. 12, n. 7, p. 1063, 1 abr. 2019. DOI: <https://doi.org/10.3390/ma12071063>
- DEVRIM, Y.; ALBOSTAN, A. Enhancement of PEM fuel cell performance at higher temperatures and lower humidities by high performance membrane electrode assembly based on Nafion/zeolite membrane. **International Journal of Hydrogen Energy**, Oxford, v. 40, n. 44, p. 15328–15335, nov. 2015. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.02.078>
- DOOBI, F. A.; MIR, F. Q. Exploring the development of natural biopolymer (chitosan)-based proton exchange membranes for fuel cells: A review. **Results in Surfaces and Interfaces**, Amsterdam, v. 15, p. 100218, maio 2024. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.rsurfi.2024.100218>
- ELHAKIM, A. A. A. et al. Preparation and characterization of proton exchange membrane by UV photografting technique. **Journal of Solid State Electrochemistry**, Dordrecht, Países Baixos, v. 23, n. 10, p. 2813–2824, out. 2019. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10008-019-04388-1>
- FlyZero fuel cell reports. 2022. Disponível em: <https://www.ati.org.uk/flyzero-reports/>. Acesso em: 28 jan. 2025.
- GARCÍA-CRUZ, L. et al. Chitosan:poly (vinyl) alcohol composite alkaline membrane incorporating organic ionomers and layered silicate materials into a PEM electrochemical

reactor. **Journal of Membrane Science**, Amsterdam, v. 498, p. 395–407, jan. 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2015.08.040>

GONDAL, I. A.; MASOOD, S. A.; KHAN, R. Green hydrogen production potential for developing a hydrogen economy in Pakistan. **International Journal of Hydrogen Energy**, Oxford, v. 43, n. 12, p. 6011–6039, mar. 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.01.113>

HAILE, S. M. Fuel cell materials and components The Golden Jubilee Issue—Selected topics in Materials Science and Engineering: Past, Present and Future, edited by S. Suresh. **Acta Materialia**, Oxford, v. 51, n. 19, p. 5981–6000, nov. 2003. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2003.08.004>

HASSAN, Q. *et al.* The renewable energy role in the global energy Transformations. **Renewable Energy Focus**, Oxford, v. 48, p. 100545, mar. 2024. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ref.2024.100545>

HYDROGEN & fuel cells: science behind fuel cells – SEPUP. [2025?]. Disponível em: <https://sepup.lawrencehallofscience.org/curricula/high/hydrogen-fuel-cells/hydrogen-fuel-cell-s-science-behind-fuel-cells/>. Acesso em: 13 fev. 2025.

JAMAL, T. *et al.* Fuelling the future: An in-depth review of recent trends, challenges and opportunities of hydrogen fuel cell for a sustainable hydrogen economy. **Energy Reports**, Oxford, v. 10, p. 2103–2127, 1 nov. 2023. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.egyr.2023.09.011>

KIM, J. *et al.* Degradation modeling and operational optimization for improving the lifetime of high-temperature PEM (proton exchange membrane) fuel cells. **Energy**, Oxford, v. 66, p. 41–49, 1 mar. 2014. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.energy.2013.08.053>

KALAISELVIMARY, J.; RAMESH PRABHU, M. Fabrications and investigation of physicochemical and electrochemical properties of heteropoly acid-doped sulfonated chitosan-based polymer electrolyte membranes for fuel cell applications. **Polymer Bulletin**, Heidelberg, Alemanha, v. 76, n. 3, p. 1401–1422, mar. 2019. DOI: [10.1007/s00289-018-2445-4](https://doi.org/10.1007/s00289-018-2445-4)

KAYTAKOGLU, S.; AKYALCIN, L. Optimization of parametric performance of a PEMFC. **International Journal of Hydrogen Energy**, Oxford, v. 32, n. 17, p. 4418–4423, dez. 2007. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2007.06.025>

LEADER, J. O. *et al.* Voltage degradation of high-temperature PEM fuel cells operating at 200 °C under constant load and start-stop conditions. **International Journal of Hydrogen Energy**, Oxford, v. 47, n. 43, p. 18820–18830, maio 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.04.067>

LOCHNER, T. *et al.* Temperature Effects in Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells. **ChemElectroChem**, Weinheim, Alemanha, v. 7, n. 17, p. 3545–3568, set. 2020. DOI: <https://doi.org/10.1002/celc.202000588>

LUPATINI, K. N.; SCHAFER, J. V.; MACHADO, B.; SILVA, E. S. da; ELLENDERSEN, L. S. N.; MUNIZ, G. I. B.; FERRACIN, R. J.; ALVES, H. J. Development of chitosan

membranes for use in PEM fuel cells. **Blucher Chemistry Proceedings**, São Paulo, v. 4, n. 1, p. 103–116, 2016. In: 2nd International Seminar on Industrial Innovation in Electrochemistry, 2016, São Paulo. DOI: <https://doi.org/10.5151/chempro-s3ie2016-09>

MA, N. *et al.* Large scale of green hydrogen storage: Opportunities and challenges. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 50, p. 379–396, 2 jan. 2024. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.09.021>

MAT, N. C.; LIONG, A. Chitosan-poly (vinyl alcohol) and calcium oxide composite membrane for direct methanol fuel cell applications. **Eng. Lett**, v. 116, p. 1017–1029, 2009. Disponível em: [https://www.researchgate.net/publication/40422658\\_Chitosan-Poly\\_Vinyl\\_Alcohol\\_and\\_Calcium\\_Oxide\\_Composite\\_Membrane\\_for\\_Direct\\_Methanol\\_Fuel\\_Cell\\_Applications](https://www.researchgate.net/publication/40422658_Chitosan-Poly_Vinyl_Alcohol_and_Calcium_Oxide_Composite_Membrane_for_Direct_Methanol_Fuel_Cell_Applications). Acesso em: 31 mai. 2025

MEKHILEF, S.; SAIDUR, R.; SAFARI, A. Comparative study of different fuel cell technologies. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Oxford, v. 16, n. 1, p. 981-989, 2012. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2011.09.020>.

MELO, B. **Solid acid proton conducting electrolytes for intermediate temperature fuel cells**. Universidade de Aveiro, Aveiro, 2022.

MELO, S. L. S. **Compósitos de quitosana aditivados com nanocelulose e óxido de grafeno (go) para eletrolisadores PEM**. 2024. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência de Materiais) - Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2024.

MEYER, Q. *et al.* Overcoming the Electrode Challenges of High-Temperature Proton Exchange Membrane Fuel Cells. **Electrochemical Energy Reviews**, Heidelberg, Alemanha, v. 6, n. 1, p. 16, 3 abr. 2023. DOI: <http://dx.doi.org/10.1007/s41918-023-00180-y>

MO, S. *et al.* Recent Advances on PEM Fuel Cells: From Key Materials to Membrane Electrode Assembly. **Electrochemical Energy Reviews**, Heidelberg, Alemanha, v. 6, n. 1, p. 28, 17 ago. 2023. DOI: <http://dx.doi.org/10.1007/s41918-023-00190-w>

MOHANTA, P. K. *et al.* Impact of Membrane Types and Catalyst Layers Composition on Performance of Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells. **ChemistryOpen**, Weinheim, Alemanha, v. 9, n. 5, p. 607–615, maio 2020. DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/open.202000089>

MOSCA, L. *et al.* Process design for green hydrogen production. **International Journal of Hydrogen Energy**, Oxford, v. 45, n. 12, p. 7266–7277, mar. 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.08.206>

MOURA, C. M.; MUSZINSKI, P.; SCHMIDT, C.; ALMEIDA, J.; PINTO, L. A. A. Quitina e quitosana produzidas a partir de resíduos de camarão e siri: avaliação do processo em escala piloto. **VETOR - Revista de Ciências Exatas e Engenharias**, [S. l.], v. 16, n. 1, p. 37–45, 2007. Disponível em: <https://periodicos.furg.br/vetor/article/view/294>. Acesso em: 25 maio. 2025.

OLIVEIRA, A. M.; BESWICK, R. R.; YAN, Y. A green hydrogen economy for a renewable energy society. **Current Opinion in Chemical Engineering**, Oxford, v. 33, p. 100701, set. 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.coche.2021.100701>

OONO, Y. *et al.* Influence of operating temperature on cell performance and endurance of high temperature proton exchange membrane fuel cells. **Journal of Power Sources**, Amsterdam, v. 195, n. 4, p. 1007–1014, fev. 2010. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.08.097>

**Produção Agropecuária | IBGE.** Disponível em: <https://www.ibge.gov.br/explica/producao-agropecuaria/camarao/br>. Acesso em: 11 abr. 2025.

RESHAD, Riyan Al Islam; JISHAN, Tawfiq Alam; CHOWDHURY, Nafisa Nusrat. Chitosan and its Broad Applications: A Brief Review. **Journal of Clinical and Experimental Investigations**, v. 12, n. 4, p. em00779, 14 out. 2021. DOI: <https://doi.org/10.29333/jcei/11268>

ROSLI, N. A. H. *et al.* Review of Chitosan-Based Polymers as Proton Exchange Membranes and Roles of Chitosan-Supported Ionic Liquids. **International Journal of Molecular Sciences**, Basel, Suíça, v. 21, n. 2, p. 632, 17 jan. 2020. DOI: <https://doi.org/10.3390/ijms21020632>

SÁNCHEZ-MACHADO, D. I. *et al.* Chitosan. In: **Nonvitamin and Nonmineral Nutritional Supplements**. [S.l.]; Elsevier, 2019. p. 485–493. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-812491-8.00064-3>

SHEIKH, S. Effect of Temperature on the Performance Factors and Durability of Proton Exchange Membrane of Hydrogen Fuel Cell: A Narrative Review; **Material Science Research India** . , [s.d.]. Disponível em: <http://www.materialsciencejournal.org/vol17no2/effect-of-temperature-on-the-performance-factors-and-durability-of-proton-exchange-membrane-of-hydrogen-fuel-cell-a-narrative-review>. Acesso em: 16 mar. 2024

TANG, X.; ZHANG, Y.; XU, S. Temperature sensitivity characteristics of PEM fuel cell and output performance improvement based on optimal active temperature control. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, Oxford, v. 206, p. 123966, jun. 2023. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2023.123966>

TAWALBEH, Muhammad *et al.* The Operating Parameters, Structural Composition, and Fuel Sustainability Aspects of PEM Fuel Cells: A Mini Review. **Fuels**, Basel, Suíça, v. 3, n. 3, p. 449–474, 3 ago. 2022. DOI: <https://doi.org/10.3390/fuels3030028>

VAN ECK, Nees Jan; WALTMAN, Ludo. Software survey: VOSviewer: a computer program for bibliometric mapping. **Scientometrics**, Dordrecht, Países Baixos, v. 84, n. 2, p. 523–538, 2010. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11192-009-0146-3>.

VINHOLA, L. *et al.* Self-assembled films from chitosan and poly(vinyl sulfonic acid) on Nafion® for direct methanol fuel cell. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, São Paulo, Brasil, v. 23, n. 3, p. 531–537, mar. 2012. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0103-50532012000300021>

WAN, Y. *et al.* Preliminary evaluation of an alkaline chitosan-based membrane fuel cell. **Journal of Power Sources**, Amsterdam, v. 162, n. 1, p. 105–113, nov. 2006. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.07.027>

WATSON, P. **Intelligence is the ability of a species to live in harmony with its environment.** Los Angeles: Worldfest, 2006.

WEBER, A. Z.; BALASUBRAMANIAN, S.; DAS, P. K. Proton Exchange Membrane Fuel Cells. In: **Advances in Chemical Engineering**, [s.l.] v. 41p. 65–144, 2012.

WITT, M. A. *et al.* Crosslinked chitosan/poly (vinyl alcohol) blends with proton conductivity characteristic. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, São Paulo, Brasil, v. 21, n. 9, p. 1692–1698, 2010. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0103-50532010000900014>

ZAINAL, B. S. *et al.* Recent advancement and assessment of green hydrogen production technologies. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Oxford, v. 189, p. 113941, jan. 2024. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2023.113941>

ZHANG, Y. *et al.* Implantation of Nafion® ionomer into polyvinyl alcohol/chitosan composites to form novel proton-conducting membranes for direct methanol fuel cells. **Journal of Power Sources**, Amsterdam, v. 194, n. 2, p. 730–736, dez. 2009. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.06.022>