

Mudanças climáticas globais e o desenvolvimento da tecnologia de células a combustível

Clodoaldo Saron*

Departamento de Engenharia de Materiais/DEMAR – Escola de Engenharia de Lorena/EEL – Universidade de São Paulo/USP Polo Urbo-Industrial, Gleba AI-6, C.P. 116, CEP 12.602-810, Lorena – SP

(Recebido em 26/06/2007; revisado em 15/08/2007; aceito em 24/08/2007)

(Todas as informações contidas neste artigo são de responsabilidade dos autores)

Resumo:

A preservação do meio ambiente natural em qualquer parte do planeta nunca foi considerada como uma prioridade. A explosão demográfica mundial verificada no século passado, aliada ao modelo econômico capitalista, baseado no consumo, ocasionou uma agressão constante aos diversos ecossistemas naturais, provocando a extinção e ameaçando a existência de diversas espécies animais e vegetais. Além disto, a ação do homem no meio ambiente originou a poluição, capaz de comprometer a qualidade de vida do próprio homem. A poluição que há algumas décadas passadas atingia somente as proximidades do local onde era gerada, passou a afetar o clima global, aumentando a frequência e a intensidade de fenômenos naturais como ciclones, tempestades, furacões, secas, etc. As mudanças climáticas são provocadas principalmente pelo aquecimento global, cuja origem é a emissão de diversos gases causadores do efeito estufa. Estes gases são gerados, sobretudo, da queima de combustíveis fósseis para a produção de energia. Dois aspectos críticos relacionados à emissão de poluentes estão envolvidos neste processo: a conversão dos combustíveis fósseis que se encontram inertes na natureza em gases tóxicos e a eficiência restrita dos sistemas de conversão dos combustíveis fósseis em energia. As alternativas diretas para a redução de poluentes atmosféricos causados pela queima de combustíveis fósseis são a utilização de fontes de energia renováveis e o emprego de sistemas mais eficientes de conversão de energia. Uma proposta que vem ganhando destaque atual é o desenvolvimento da tecnologia de células a combustível que tem como princípio de funcionamento, a conversão de combustível em energia elétrica com alto rendimento e menos emissão de poluentes. Neste trabalho é feita uma discussão sobre as mudanças no clima global, as ações que estão sendo tomadas para minimizar este problema e o desenvolvimento das células a combustível.

Palavras-chave: Mudanças climáticas; célula a combustível; Protocolo de Kyoto, eletrólitos; polímeros

Abstract:

The environment preservation anywhere in the world never was considered a priority. The intense demographic expansion verified in the twentieth century and the capitalist economic model which is a consume-based system, produced an intense aggression to the different natural ecosystems, causing extinction and threat of several animals and vegetables species. Besides the human being action in the environment has caused the pollution which affects the life quality of himself. Previously, the pollution only has affected the place around where it had been produced. However the pollution recently affects the global climate, increasing the frequency and intensity of climatic natural phenomenon such as hurricanes, storms and droughts. The climatic changes are mainly caused by global heating, whose main source is the emission of several gases that produce the greenhouse effect. These gases mainly are generated by burning of fossil fuels to energy production. Two critics aspects related to the pollutants emission are directly involved to the fossil fuels burning process: the conversion of fossil fuels which are found in nature as inert products to toxic gases and the restrict efficiency of current conversion system in the transformation process of fossil fuels to energy. The use of removable fuel source and more efficient energy conversion systems are the direct alternatives to decreasing of the atmospheric pollutants. Recently the development of fuel cells has been presented as a viable system to the decreasing of pollutants emission. Fuel cells have as operation principle the conversion of fuels to electric energy at high yield and lesser pollutants emission than others conventional systems. In this word is done a discussion about global climatic changes, actions that have been realized to minimize this problem and the fuel cells technology.

Keywords: Climatic changes; fuel cells; Kyoto Protocol; electrolyte; polymer

* E-mail: : saron@demar.eel.usp.br (C. Sharon)

1. Introdução

A preocupação com o meio ambiente natural há algumas décadas atrás era considerada algo irrelevante para a sociedade, ligada apenas a alguns fatores éticos como a preservação de espécies animais e vegetais silvestres, mas que não influenciava em nada a qualidade de vida e o cotidiano das pessoas. Movimentos de preservação do meio ambiente eram associados diretamente grupos que além de outras manifestações contrárias aos padrões políticos e sociais da época, tinham como lema a preservação da natureza [1].

A explosão demográfica mundial, aliada ao modelo econômico capitalista, baseado no consumo, tornaram a degradação do meio ambiente natural não mais apenas uma questão ética, mas uma ameaça à qualidade de vida das pessoas, à economia de vários países e, considerando o frágil equilíbrio de fatores que sustentam a vida na Terra, à própria sobrevivência da espécie humana [1]. Estes problemas ambientais têm origem, sobretudo da necessidade de novas áreas para o desenvolvimento da agricultura e ocupação urbana, produção de energia para a geração de bens de consumo e serviços e do descarte irregular no meio ambiente de substâncias ou produtos gerados durante a fabricação de bens de consumo ou no pós-consumo [1,2,3,4].

A única alternativa viável para suprir as necessidades humanas e produzir o menor impacto ambiental possível é adotar um modelo de economia sustentável, baseado na produção de energia e bens de consumo a partir de recursos naturais renováveis e reciclagem ou tratamento de resíduos gerados durante a produção e no pós-consumo. Um problema grave enfrentado pela sociedade moderna está relacionado à produção de energia. Grande parte da energia consumida ainda tem origem da queima de combustíveis fósseis. Neste processo, o combustível que está depositado em camadas internas da Terra, respeitando um equilíbrio natural em termos da quantidade de carbono (CO₂) ideal na atmosfera é queimado de forma incompleta, gerando, além do aumento da concentração de gás carbônico na atmosfera, a formação de gases tóxicos. Além disto, a combustão direta não é capaz de aproveitar todo o potencial energético do combustível [5]. A principal solução para este problema é a utilização de combustíveis obtidos de fontes renováveis em sistemas de conversão de alto rendimento que capaz de reduzir a emissão de poluentes.

Uma alternativa que mostra grande viabilidade e que vem despertando cada vez mais interesse é a utilização de células a combustível. O funcionamento destas células baseia-se em um sistema eletroquímico, capaz de utilizar o potencial energético máximo do combustível e gerar poucos poluentes [5, 6].

Para o Brasil esta tecnologia é de extremo interesse, pois além das vantagens ambientais e econômicas geradas com a utilização das células combustíveis, já existe no país toda uma estrutura de produção, distribuição e consumo de um combustível renovável (o álcool etílico) que pode ser utilizado como combustível nas células.

Mudanças climáticas

Desde milhares de anos, a Terra sempre passou por mudanças climáticas cíclicas que alternavam períodos naturais de aquecimento e resfriamento. Apesar de estas mudanças terem sido severas, sempre aconteceram de maneira lenta e gradativa, o que proporcionou a adaptação da vida no planeta. A partir da Revolução Industrial no século XIX, as mudanças de temperatura passaram a ser causadas também pela ação do homem, em virtude da emissão de poluentes na atmosfera. Inicialmente, as mudanças eram verificadas apenas em microclimas como nos grandes centros urbanos. Porém a intervenção do homem no meio ambiente já começa a ser sentidos nos macroclimas através do derretimento de geleiras, aumento do nível do mar e aumento na ocorrência e intensidade de eventos climáticos drásticos como furacões, tornados, ciclones, secas, tempestades, etc. Estes eventos podem gerar conseqüências catastróficas como a escassez de alimentos e graves problemas sociais. Considerando o frágil equilíbrio que mantém a vida no planeta, as mudanças climáticas podem representar uma ameaça à própria vida no planeta [7].

O clima em todo o planeta é dependente da relação íntima existente entre a atmosfera terrestre e os oceanos. Os oceanos cobrem 70 % da superfície terrestre e o transporte global de água e energia é fortemente influenciado pelos oceanos e suas correntes. Avaliações do balanço de radiação no topo da atmosfera mostraram que o sistema oceano-atmosfera é o responsável pelo transporte de calor para as altas latitudes, onde a perda de calor anual é

maior. Aproximadamente metade deste calor é transportada pelas correntes marítimas [8].

As correntes marítimas são dependentes da distribuição de temperatura no globo terrestre. Desde 1750 a concentração de dióxido de carbono (CO_2) na atmosfera aumentou em torno de 30 %. Devido à queima de combustíveis fósseis, utilização do solo em diversas práticas e produção de cimento, cerca de 7×10^{12} Kg de carbono por ano são emitidos na atmosfera. Deste total, um terço permanece na atmosfera, um terço para os oceanos e o restante à biosfera terrestre [8].

O dióxido de carbono influencia o balanço de radiação na atmosfera, aumentando a temperatura. Estima-se que dobrando a quantidade de CO_2 a temperatura média global deve aumentar entre 1,5 a 4,5 °C. Entretanto, esta variação não deve ser igual em todas as regiões do planeta. Por exemplo, a amplitude da temperatura do ar polar deve variar significativamente devido ao aumento do derretimento do gelo e neve durante o verão. Simulações recentes em programas computacionais indicam que as correntes marítimas são influenciadas pelo aquecimento da atmosfera, prevendo inclusive a interrupção do movimento em alguns casos, o que causaria mudanças climáticas extremas, sendo que uma vez ocorridas estas devem ser irreversíveis [8].

Alguns fenômenos climáticos severos como a formação de ciclones e tempestades com grande poder de destruição e com maior frequência para ocorrer, sobretudo no Hemisfério Norte já estão sendo atribuídos à intervenção humana na natureza. Calcula-se que a ação humana foi a causa de 50% do aumento da temperatura média da temperatura das águas do Atlântico Norte (0,9 °C). Este aquecimento foi o “combustível” para a ocorrência de eventos climáticos intensos, como o furacão Katrina que devastou Nova Orleans em 2005. Um estudo realizado por TRENBERTH *et al.* [9] comprovou que a elevação na temperatura das águas do Atlântico não se deve apenas ao fenômeno natural conhecido como oscilação multidecadal, em que a temperatura das águas do oceano aumenta ao final de cada período de 60 a 80 anos, mas também pelas emissões de dióxido de carbono na atmosfera.

No Hemisfério Sul, o aquecimento dos oceanos está associado a fenômenos como o El Niño e a La Niña que provocam a distribuição irregular de chuvas, podendo causar a seca em determinadas regiões e inundações em outras. Estes eventos afetam diretamente as populações carentes dos países da América do Sul e América Central,

contribuindo para o aumento de doenças como a cólera e a malária, além de agravar o problema da fome nestas regiões. O aquecimento das águas do oceano pode também sensibilizar o crescimento de fitoplânctons produtores de toxinas, capazes de contaminar os alimentos oriundos do mar [10].

O aquecimento global está também relacionado ao fenômeno de derretimento das geleiras nas regiões polares do globo que provoca diretamente a elevação do nível mar. De acordo com algumas medições recentes, a elevação do nível do mar é de aproximadamente 1,8 milímetros por ano [7]. Este problema causa preocupação em muitos países como a Holanda, cuja maior parte do território encontra-se abaixo do nível do mar. Considerando também que grande parte da população mundial está concentrada nas regiões litorâneas dos países, a elevação do mar causaria graves problemas sociais em todo o planeta.

As mudanças climáticas constituem-se em uma ameaça séria para esta geração, que muitas vezes está oculta nos interesses econômicos dos países industrializados. Ações imediatas devem ser tomadas para minimizar ou retardar o processo de degradação ambiental atual em que o planeta se encontra.

Protocolo de Kyoto

A atitude mais concreta a respeito da diminuição de poluentes feita até agora foi o Protocolo de Kyoto que entrou em vigor em 16 de Fevereiro de 2005. Concluído em 11 de dezembro de 1997 em Kyoto (Japão), o documento impõe a redução das emissões de seis gases causadores do efeito estufa, responsáveis pelo aquecimento do planeta: CO_2 (dióxido de carbono ou gás carbônico), CH_4 (metano), óxido de dinitrogênio (N_2O) e três gases contendo flúor (HFC, PFC e SF_6) [11].

As reduções variam segundo as emissões dos países industrializados. Alguns destes valores são apresentados na tabela 1.

A Espanha pode ainda aumentar sua emissão em 15%, apesar de emitir atualmente 45% a mais do que em relação a 1990. As reduções serão calculadas sobre a média entre a emissão entre os anos de 2008 a 2012 em comparação com a média do ano de 1990. Os países do hemisfério sul deverão apenas fazer um inventário [12,13].

O tratado determina a diminuição do uso de combustíveis fósseis, como carvão, petróleo e gás, que representam 80% destas emissões. Os Estados Unidos, que teriam que reduzir suas emissões em

7%, se negaram a participar do acordo e prevêem um aumento de 35% em 2012. Como este país emite 40% dos gases causadores de efeito estufa no conjunto de países industrializados e 21% a nível mundial, o alcance do protocolo de Kyoto será limitado, no que também contribui a ausência da Austrália [14].

Tabela 1: Redução da emissão de gases estufa

PAÍS	Redução proposta
Japão	-6 %
Canadá	-6 %
Rússia	0 %
Alemanha	- 21%
Grã-Bretanha	-12,5 %
Itália	- 6,5 %
França	0 %
Espanha	+15 %
Outros países europeu	- 8 %

A redução global das emissões será de cerca de 2% em 2012 em relação a 1990, em relação aos 5,2% inicialmente previstos. No entanto, representa um esforço de redução da ordem de 15% para os 36 países industrializados em função do aumento previsível de suas emissões. O protocolo já foi ratificado por 141 países, dos quais 30 industrializados. A ratificação da Rússia, efetivada em 18 de novembro de 2004 e que foi oficializada em 16 de fevereiro de 2005 pelas Nações Unidas, permitiu a entrada em vigor deste tratado [14].

Países em desenvolvimento, como Brasil, China e Índia, grandes emissores de poluentes, podem participar do acordo, mas não são obrigados a nada. O conceito básico acertado no Protocolo de Kyoto é o da "responsabilidade comum, porém diferenciada" - o que significa que todos os países têm responsabilidade no combate ao aquecimento global, porém aqueles que mais contribuíram historicamente para o acúmulo de gases na atmosfera (ou seja, os países industrializados) têm obrigação maior de reduzir suas emissões [15,16].

Ações propostas

A redução das emissões dos gases deve acontecer em várias atividades econômicas, especialmente nas de energia e transportes. Os países devem cooperar entre si por meio das seguintes ações básicas: reforma dos setores de energia e transportes, promoção do uso de fontes energéticas renováveis, eliminação de mecanismos financeiros e de mercado inadequados aos fins da

Convenção de Kyoto, redução das emissões de metano no gerenciamento de resíduos e dos sistemas energéticos, proteção de florestas e outros "sumidouros de carbono" [17].

Embora o tratado não exija compromissos de redução de emissões de gases de países em desenvolvimento, o Brasil assinou a carta de ratificação do acordo em 23 de julho de 2002. O país é responsável pela produção anual de 250 milhões de toneladas de carbono (10 vezes menos que os EUA) [17].

Países que não cumprirem as metas de redução perderão o direito de usar os mecanismos de flexibilidade, como as florestas. Além disso, terão no segundo período de reduções, um acréscimo de 30% sobre o montante que deixaram de alcançar [17].

O Protocolo de Kyoto introduz três instrumentos baseados no mercado para reduzir a emissão dos gases causadores do efeito estufa: o mecanismo de desenvolvimento limpo (MDL), implementação articulada (IA) e mercado de emissões (ME). O MDL propõe o desenvolvimento de alternativas para a produção de energia menos poluente ou não poluente. Já o IA prevê o desenvolvimento de projetos que possibilitem a retirada de carbono da atmosfera (sumidouros de carbono) em outros países como o reflorestamento, enquanto que ME possibilita a criação e o comércio de unidades que representam a redução de gases poluentes [18].

Permitindo comercializar as emissões dos gases estufa mundialmente, estes instrumentos capacitam os países a reduzirem suas emissões ou aumentar os "sumidouros de carbono" a baixos custos. Algumas estimativas apontam para o surgimento de um mercado global na ordem de dezenas de bilhões de dólares anualmente. A princípio, nenhum limite quantitativo foi estipulado nos acordos firmados pelo Protocolo de Kyoto para a utilização destes instrumentos, devendo os países industrializados desempenharem esforços significativos para o cumprimento das metas [18].

O mercado de redução das emissões deverá ser fomentado pelos países do Anexo-I. O termo países do Anexo-I é sempre usado como referência aos países participantes da Convenção das Nações Unidas sobre as Mudanças Climáticas (UNFCCC) com mercado de emissão definido no Protocolo de Kyoto. O número de países do Anexo-I não é exato [19].

Mecanismo de Desenvolvimento Limpo (MDL)

Estabelecido no artigo 12 do Protocolo de Kyoto, o MDL ou CDM (sigla em inglês) é uma medida para promover o desenvolvimento sustentável em países subdesenvolvidos - único dentre os mecanismos de flexibilização que prevê a participação das nações em desenvolvimento. O objetivo é estimular a produção de energia limpa, como a solar e a gerada a partir de biomassa, e remover o carbono da atmosfera[17].

O MDL permite que países desenvolvidos invistam em projetos (energéticos ou florestais) de redução de emissões e utilizem os créditos para reduzir suas obrigações: cada tonelada deixada de ser emitida ou retirada da atmosfera poderá ser adquirida pelo país que tem metas de redução a serem atingidas. Cria-se assim um mercado mundial de Reduções Certificadas de Emissão (RCE) [17].

A princípio, o MDL não foi criado apenas para desenvolver um mercado de redução de emissões nos países participantes do Protocolo de Kyoto, mas também contribuir para o desenvolvimento sustentável nestes países [19].

De acordo com dados do Banco Mundial a capacidade de desenvolvimento de MDL em cada país é bastante diferenciada. Alguns países como o Brasil, China e Índia são considerados como tendo alto potencial de mitigação, enquanto que países como Bahamas, Kuwait e Emirados Árabes Unidos são considerados como tendo baixa capacidade para o desenvolvimento de projetos de MDL [19]. Na tabela 2 é feita uma classificação do potencial de desenvolvimento de projetos de MDL.

Tabela 2: Potencial dos países para desenvolvimento de projetos MDL

Não atrativo	Albânia, Suriname, República da África Central, Macedônia, Senegal, Etiópia, Camarões, Qatar, Serra Leoa, Emirados Árabes Unidos, Bahamas, Kuwait, Iraque, Zaire, Libéria, Coréia do Norte, Venezuela, Irã, Arábia Saudita, entre outros.
Atrativo com restrições	Armênia, Guatemala, Guatemala, Paraguai, Nigéria, Israel, Malásia, Egito, Colômbia, Egito, Peru, entre outros.
Atrativo	Belize, Mongólia, Maldivas, Trinidad e Tobago, Chile, Costa Rica, Uruguai, El Salvador, Paramá, entre outros.
Muito atrativo	Brasil, China, Índia, Argentina, Tailândia, Indonésia, México, África

do Sul.

Os países com potencial não atrativo para o desenvolvimento de projetos MDL são classificados desta forma devido à baixa capacidade de implantarem “sumidores de carbono” como reflorestamentos ou então por serem grandes produtores de produtores de petróleo. Este mesmo parâmetro é utilizado para a classificação de atrativo com restrições ou atrativo. A classificação de muito atrativo é dada aos países em desenvolvimento que mostram potencial de investimento em políticas ambientais e também apresentam capacidade física para a implementação dos projetos ambientais e energéticos. Encontrando-se nesta classificação, o Brasil é o país com o maior potencial de mitigação, podendo contribuir de maneira expressiva para a redução de poluentes atmosféricos, assim como alcançar uma posição privilegiada no comércio das Reduções Certificadas de Emissão (RCE) [19, 20]. A tabela 3 apresenta a expectativa de geração de RCE a partir de projetos de MDL até 2012 para alguns países.

Tabela 3: Expectativa de geração de RCE até 2012

PAÍS	RCE (milhões)
Brasil	41,1
Índia	29,9
Argentina	11,8
Coréia do Sul	12,6
Vietnã	6,8
Chile	4,7
África do Sul	4,8
Costa Rica	1,9
Equador	1,4
China	1,1

O grande potencial do Brasil na geração RCE está vinculado ao desenvolvimento de programas para a redução do desmatamento e utilização de combustíveis produzidos a partir de recursos naturais renováveis [21]. Aliados a estes programa é imprescindível o desenvolvimento de novas tecnologias para a produção e uso mais racional dos recursos energéticos.

2. Células a combustível

Uma das alternativas mais viáveis e diretas para diminuir a emissão de gases poluentes sem provocar efeitos negativos na economia é a substituição dos atuais sistemas de conversão de energia à base de

combustível por sistemas mais eficientes, capazes de produzir a mesma quantidade de trabalho mecânico com um consumo menor de combustível e gerar menos emissão de gases tóxicos [5, 6].

Desde a Revolução Industrial ocorrida no século XIX, o princípio de funcionamento das máquinas movidas a combustível tem como base as variações de volume dos gases sob a influência de trocas de calor. Durante este período muitas inovações foram realizadas, como o desenvolvimento de tecnologias relacionadas aos combustíveis e sistemas eletrônicos, sobretudo em veículos, capazes de tornar a combustão mais eficiente, aumentando o desempenho e a economia de combustível.

Apesar de todas estas evoluções tecnológicas, desde o século XIX já se sabia que a forma mais eficiente de transformação do combustível em trabalho não era por meio de variações do volume de gases, mas através da conversão da energia química dos combustíveis diretamente em trabalho. Muitos esforços foram então realizados para produzir a denominada “célula a combustível” cujo funcionamento baseia-se neste princípio. A conversão direta de energia química em trabalho permite o aproveitamento máximo do potencial energético do combustível e a redução da emissão de gases tóxicos que são gerados no sistema tradicional pela combustão incompleta do combustível [22].

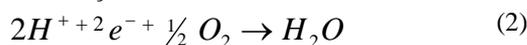
Um grande impulso no desenvolvimento de células combustíveis ocorreu após a Segunda Guerra Mundial com o desenvolvimento de novas técnicas de catálise heterogênea e de eletrodos que permitiram o desenvolvimento de células a combustíveis utilizando principalmente o hidrogênio como combustível. Células utilizando metanol, etanol e monóxido de carbono também foram desenvolvidas [22].

2.1. Funcionamento das células a combustível

As células a combustíveis são basicamente baterias de funcionamento contínuo, produzindo corrente elétrica contínua através da combustão a frio do combustível. No exemplo típico da célula utilizando o combustível hidrogênio, o gás (H_2) é oxidado a prótons em um eletrodo de difusão gasosa, de acordo com a reação 1 [6]:



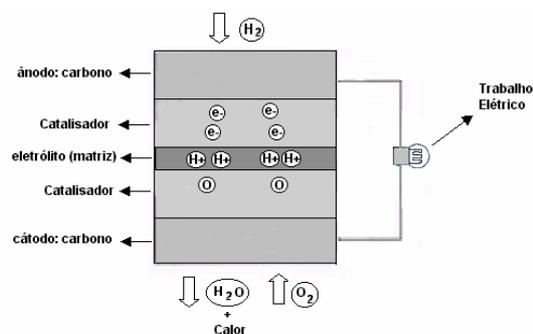
No outro eletrodo, também de difusão gasosa ocorre a reação 2:



A reação global, envolvendo a liberação de calor, pode ser escrita na forma da reação 3:



Uma ilustração do esquema de funcionamento simplificado da célula de combustível a hidrogênio



é feito na figura 1.

Figura 1: Funcionamento da célula a combustível a hidrogênio.

A oxidação do hidrogênio no ânodo, formando os íons H^+ (reação 1) ocorre mediante a ação de um catalisador à base de platina. Os elétrons gerados nesta mesma reação percorrem o circuito externo em direção ao cátodo, gerando a energia elétrica. Os dois eletrodos devem estar separados pelo eletrólito para impedir que os gases se misturem. Porém, o eletrólito deve ser um condutor iônico, permeável aos íons H^+ . À medida que os elétrons chegam ao cátodo, as moléculas de oxigênio obtido do ar se transformam em átomos de oxigênio. Simultaneamente a este processo, os prótons H^+ difundem-se pelo eletrólito em direção ao cátodo. Por fim, o encontro dos prótons H^+ e dos átomos de oxigênio no cátodo produz água e calor, de acordo com a reação 2[6].

As reações envolvidas encontram diversas fases de transferência e são dependentes da temperatura de operação, da natureza do material eletrólito e dos subprodutos obtidos. Além disso, perdas por decomposição não-eletoquímica do reagente ou por reação química entre o combustível e o oxidante podem ocorrer [6].

A potência da célula combustível é determinada pela taxa de reação, sendo que esta depende principalmente da transferência de massa de um eletrodo a outro. Como a reação ocorre no interior das ramificações do sistema de poros do eletrodo catalisado, há sempre um gradiente de concentração nos poros durante a reação e, se os produtos da

reação são insolúveis, pode haver o entupimento dos canais, o que compromete o funcionamento da célula. Para que isso seja evitado, deve-se atentar para a pureza dos gases reagentes [23].

O oxigênio retirado diretamente do ar deve ser purificado e introduzido na célula a uma pressão apropriada. O combustível hidrogênio, geralmente obtido de fontes como hidrocarbonetos, gera subprodutos que não podem ser inseridos na célula. Portanto, é necessária a utilização de um sistema reformador adequado a cada pré-combustível para eliminar os subprodutos. Somente então o hidrogênio pode ser introduzido na célula, também sob uma pressão adequada [23].

O hidrogênio também pode ser gerado através da oxidação de outros combustíveis como o metanol e etanol, sendo este último de importância estratégica para o Brasil. O álcool também é atrativo por estar no estado líquido à temperatura ambiente e por ter uma densidade de energia que é aproximadamente 60% da gasolina [24].

Embora muitos avanços tecnológicos tenham sido obtidos, ainda existem muitos problemas que devem ser resolvidos no que diz respeito ao desenvolvimento da célula combustível utilizando álcool e que são objetos de estudo no mundo inteiro. A cinética dos eletrodos e a eletrocatalise da oxidação do álcool estão sendo estudados em laboratórios nos EUA, Inglaterra, Rússia, França, Alemanha e Japão desde a década de 60, assim como a eletrocatalise do hidrogênio e do oxigênio nos eletrodos, com o objetivo de se encontrar eletrodos mais baratos que os de platina. Muito se tem investigado sobre a utilização de uma liga de platina-rutênio [24].

A difusão do álcool pela membrana é também um assunto que vem se tornando importante. A difusão do álcool do ânodo para o cátodo reduz a eficiência coulômbica e voltagem da célula, por ser solúvel em água. Isso leva a um gradiente de concentração de álcool pela camada ativa do ânodo e a uma redução considerável da concentração na camada ativa com a membrana. Os métodos de inibição desse processo constituem-se ainda uma outra frente de pesquisas [24].

Embora muita pesquisa tenha sido desenvolvida na melhoria dos catalisadores e otimização de aspectos técnicos como condições de operação e arranjo das células, tamanho e peso, no que se refere às membranas poliméricas, muitas pesquisas têm sido feitas com o Náfion, que combina uma alta condutividade de próton e estabilidade química. O custo elevado e a dificuldade de utilização em

temperaturas superiores a 80 °C são as maiores limitações do Náfion, o que torna o desenvolvimento de materiais que possam substituir esta membrana nas células combustível, uma área de desenvolvimento bastante promissora.

2.2. Tipos de células a combustível

Diversos tipos de combustíveis, agentes oxidantes, eletrodos e eletrólitos podem ser utilizados nas células a combustíveis, permitindo a existência de vários tipos de células, cada uma com sua especificidade e limitações.

O desenvolvimento das células a combustível teve como base a utilização de combustível e agente oxidante gasosos (H_2 e O_2), os quais empregavam eletrólitos de alta condutividade, como o ácido sulfúrico ou o hidróxido de potássio. Porém, outras células foram desenvolvidas, como as que usam agentes oxidantes líquidos (peróxido de hidrogênio, cloro e bromo). Existe também a possibilidade de utilização de combustíveis sólidos, nesta situação o combustível atua também como eletrodo [23,25,26].

Uma outra situação refere-se às células a combustível regenerativas. Neste caso, os reagentes que produzem a reação da célula são constantemente regenerados. Elas contam com uma fonte de energia associada que é capaz de dissociar o produto da reação nos reagentes primários. Essa fonte de energia pode ser luz, calor, energia elétrica, energia química, entre outras.

Quanto aos eletrólitos, diversos materiais têm sido desenvolvidos, com propriedades bastantes distintas, que proporcionam características específicas às células [23,25,26].

As células a combustível com eletrólito de ácido fosfórico (PAFC) possuem características de estabilidade muito superiores que as demais, embora tenham propriedades iônicas muito pobres. Operam a baixa temperatura e resistem aos sistemas de reforma do hidrogênio obtido a partir de combustíveis como os hidrocarbonetos. O monóxido de carbono obtido como subproduto é removido por uma reação de troca e o dióxido de carbono é expelido pela reação com o ácido. É o tipo de célula que mais vem sendo aprimorado nos últimos anos. Melhorias em aspectos como a utilização de carbono como a coluna vertebral da célula, a redução da quantidade de eletrocatalisadores de platina, a utilização de catalisadores baseados em carbono no lugar dos que empregam platina negra e um aumento considerável na temperatura de operação da célula favoreceram

seu reconhecimento como sistema potencialmente viável para a comercialização [23,25,26].

A célula a combustível alcalina (AFC) foi desenvolvida no início da década de 60 e utilizada na nave Apollo. No entanto, esta tecnologia apresenta limitações de desenvolvimento para aplicações menos nobres, devido à alta sensibilidade do material usado como eletrólito ao CO₂, o que requer o uso de hidrogênio puro para sua operação. Apresenta baixa temperatura operacional, que oscila entre 60 e 90 °C e possibilita altos valores de eficiência energética, uma vez que apresenta taxas elevadas de redução de oxigênio [23,25,26].

Nas células a combustível de carbono fundido (MCFC), o sistema global é o mais simples e mais barato entre todos e não necessita de prévia purificação do combustível, uma vez que é tolerante aos gases CO e CO₂. Também apresenta alta temperatura de trabalho, podendo operar sob temperaturas superiores a 500 °C [23,25,26].

Já as células a combustível de óxido sólido (SOFC) que utilizam como componentes, principalmente cerâmicas, operam sob as mais elevadas temperaturas, podendo atingir os 1.000 °C. Devido a essa característica, permite a oxidação eletroquímica do H₂ e CO sem o emprego de catalisador, além de proporcionar a versatilidade do combustível gerador de H₂. A pesquisa em torno desse tipo de células está focada na obtenção de novos materiais e métodos de produção [23,25,26].

A célula a combustível de eletrólito de polímero sólido (SPEFC), foi o primeiro sistema de célula a combustível a encontrar aplicação prática, sendo o sistema de fornecimento de energia para a missão orbital terrestre tripulada da nave Gemini (1963-1965). Desde então muito se tem aplicado no aumento da confiabilidade das membranas de troca iônica. Apesar dos sistemas que vêm sendo desenvolvidos principalmente por empresas do ramo automobilístico e de hoje terem sistemas que operam a temperaturas bastante baixas, que são relativamente simples, com potência, densidade energética, voltagem e rejeição a CO₂ aceitáveis, esses sistemas encontram limitações nas aplicações devido ao alto custo das membranas de polieletrólito [23,25,26]. Este é, na verdade, o maior desafio para um sistema tão promissor. A redução de custos, principalmente com relação à membrana, e a possibilidade de criar sistemas que operem a temperaturas mais altas são objetos de pesquisa.

2.3. Membranas poliméricas para células a combustível

A célula a combustível do tipo SPEFC é sem dúvida um dos sistemas mais promissores e que gera grande expectativa de desenvolvimento. O componente principal para o funcionamento e bom desempenho deste tipo célula é a membrana polimérica, devendo ser o foco das pesquisas e desenvolvimento. A membrana polimérica, além de ser permeável a prótons e água sob a ação de um campo elétrico, deve servir como um suporte catalítico e separador de gases [23,27].

Além destes requisitos é fundamental que as membranas tenham alta estabilidade química e térmica, boas propriedades físicas como resistência mecânica e flexibilidade, sejam passíveis de processamento termo-mecânico ou químico-mecânico e apresentem baixo custo [23, 27].

No ânodo, as reações de oxidação do hidrogênio, gerando prótons H⁺ e elétrons, são catalisadas por metais como platina, rutênio e molibdênio, suportados diretamente na membrana polimérica (eletrólito). Os metais também são capazes de catalisar a degradação de diversos materiais poliméricos. Por isso, é importante que o polímero utilizado na confecção da membrana seja estável à ação degradativa e a outros efeitos produzidos pelos metais que possam alterar suas propriedades [23, 27].

Além disso, os polímeros devem possuir boas propriedades de transporte para reagentes e produtos, uma vez que quanto mais rápida a transferência de massa de reagentes ao catalisador e a liberação dos produtos, maior será a velocidade da reação [23, 27]. Em membranas porosas o transporte das moléculas ocorre via difusão molecular, condensação capilar, fluxo viscoso, etc., sendo que as propriedades importantes da membrana polimérica, neste caso, serão a estabilidade e propriedade de superfície, como umidificação e obstrução dos poros. Já em membranas densas, primeiro ocorre a adsorção da molécula à membrana, em seguida sua difusão e dessorção. Assim, deve haver uma afinidade entre a molécula e o polímero, que permita a interação através de formação de ligações hidrogênio, interações polares e forças de dispersão (como as interações de Van der Waals) [23].

O processo de transporte de partículas através de uma membrana polimérica é também dependente da morfologia do polímero. A presença de fase cristalina no polímero diminui a permeabilidade do

material. Em se tratando da fase amorfa, a permeabilidade é muito menor abaixo da temperatura de transição vítrea (Tg) do que acima desta. Assim, a temperatura de funcionamento da célula e a escolha de polímeros com baixo grau de cristalinidade ou amorfos são fatores importantes a serem considerados[27].

Atualmente o material comercializado que apresenta as melhores propriedades para a aplicação em membranas poliméricas como eletrólitos em células combustíveis é o Nafion[®], cuja estrutura química é representado na figura 2[28, 29].

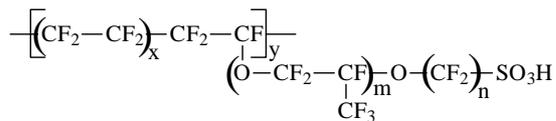


Figura 2: Estrutura química do Náfion

O Náfion possui em sua estrutura química domínios hidrofóbicos e hidrofílicos. A região hidrofóbica é constituída pelos segmentos da cadeia polimérica contendo unidades repetitivas de carbono substituído com o flúor (-CF₂-), que são as unidades constitutivas do polímero poli(tetrafluoretileno) (Teflon[®]). Os domínios hidrofílicos são formados pelos grupos sulfônicos (-SO₃H) ligados à cadeia carbônica que são capazes de interagir com espécies iônicas e polares. Estes domínios hidrofílicos intumescem em presença de água, formando canais que permitem a condução de prótons H⁺ junto com o deslocamento de água do ânodo para o cátodo em presença de um campo elétrico [28, 29].

A capacidade de condução da membrana de Nafion é controlada pelo tamanho e distribuição dos canais hidrofílicos, determinados pelos índices x, y, m e n (figura 2) que indicam o tamanho de cada segmento da cadeia polimérica. As variações comerciais de membranas poliméricas à base de Nafion são assim determinadas pelas grandezas numéricas dos índices x, y, m e n. A condução dos prótons também depende do conteúdo de água presente na membrana, o que limita a temperatura de trabalho em 100 e no máximo 120 °C com o uso de pressão [28, 29].

A alta estabilidade térmica do Nafion, conferida pelos segmentos de cadeia carbônica substituída com flúor, permite um elevado tempo de vida útil

da membrana, quando comparado com outros materiais. Uma das grandes desvantagens do Nafion é o custo de produção elevado, decorrente da necessidade de vários passos no processo de síntese [28, 29].

Além do Nafion muitos outros materiais poliméricos estão sendo pesquisados para utilização em células combustíveis do tipo SPEFC. As pesquisas recentes focalizam em algumas vertentes como a modificação do Náfion com diferentes substratos e cargas, gerando materiais compósitos; sulfonação de diferentes polímeros como o poliestireno, policetonas, poliimidaz e o polióxido de fenileno; formação de compósitos orgânicos-inorgânicos, por meio da inserção de cargas inorgânicas como a sílica amorfa e outros sólidos inorgânicos condutores de prótons em diversos polímeros e a síntese de polímeros do tipo ácido-base que exibem condutividade de prótons mesmo na forma anidra [28, 29].

2.4. Células a álcool combustível diretas

Nos últimos anos têm surgido um interesse crescente quanto ao desenvolvimento de células utilizando álcoois como combustível. Álcoois como metanol, etanol, propanol e etileno glicol têm sido considerados como possíveis combustíveis para utilização em células a álcool indiretas e diretas, tendo o metanol destaque no desenvolvimento das pesquisas. Na célula indireta, o álcool é utilizado como reagente para produzir o H₂ em um reator separado da célula combustível. O H₂ após ser produzido é então conduzido à célula combustível que funciona como uma célula a hidrogênio convencional. Este sistema apresenta inúmeras desvantagens como a dificuldade de produzir H₂ com grau de pureza ideal para a célula e limitar-se a aplicações estacionárias, devido às dimensões e peso do sistema [30, 31].

Na forma direta, o combustível (álcool) é inserido diretamente no ânodo da célula, o qual por meio de reações de oxidação, produz elétrons e prótons H⁺ necessários ao funcionamento da célula [30, 31].

Na figura 3 é feita uma ilustração do funcionamento de uma célula a álcool combustível direta (DAFC) movida a etanol.

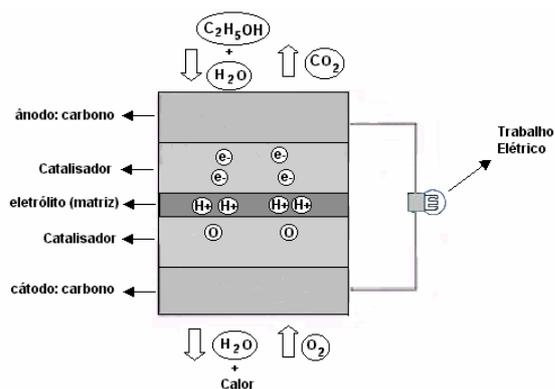
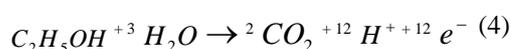


Figura 3: Célula a álcool combustível direta movida a etanol (DEFC).

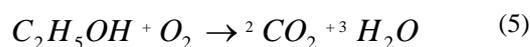
No ânodo, a oxidação do etanol ocorre de acordo com a reação 4:



A grande diferença entre as células a álcool combustível direta e as de hidrogênio convencional em termos de reação no ânodo é a formação de gás carbônico (CO_2) que deve ser retirado do sistema neste compartimento. Já os elétrons devem percorrer um circuito externo em direção ao cátodo, produzindo trabalho elétrico, enquanto os prótons H^+ devem permear a membrana (eletrólito) [30, 31].

No cátodo a reação que ocorre é a mesma das células de hidrogênio convencional (reação 2), formação de água a partir de oxigênio proveniente de um fluxo de ar, dos prótons H^+ que permeavam a membrana e dos elétrons que percorrem o circuito externo [30, 31].

A reação global corresponde à combustão completa do etanol em gás carbônico e água:



As pesquisas feitas no passado com células DAFC, baseadas, sobretudo na utilização do metanol, não obtiveram muito sucesso devido a alguns problemas específicos da célula. Os eletrólitos líquidos utilizados, como o ácido sulfúrico, apresentam rejeição ao CO_2 gerado no processo. O CO_2 também afetava o desempenho dos catalisadores convencionais, baseados em platina suportada em carvão ativo [30, 31].

Avanços significativos foram alcançados recentemente com o desenvolvimento de catalisadores mais eficientes e a utilização de polímeros como eletrólitos (Náfon). Porém alguns problemas ainda devem contornados.

Durante a operação da célula a altas temperaturas (acima de $100\text{ }^\circ\text{C}$) ou quando equilibrada com a mistura água-metanol, o arraste da água causa desidratação da membrana do lado do ânodo e um dramático decréscimo na condutividade, o que torna necessária a constante umidificação da célula e do oxidante. Por outro lado, a presença da água limita a temperatura operacional abaixo de $100\text{ }^\circ\text{C}$ sob pressão atmosférica, ficando normalmente em torno de $80\text{ }^\circ\text{C}$ [30, 31].

Outro problema relacionado à baixa temperatura operacional a qual as membranas comerciais estão limitadas, é o envenenamento do catalisador (Pt) pelo CO que também é gerado em pequenas quantidades na reação de oxidação do metanol ou etanol no ânodo. O CO em concentração maior que 10 ppm gera perda de desempenho da célula. Além disso, o uso direto do metanol como combustível apresenta o problema da alta permeabilidade da membrana ao metanol. A permuta de metanol resulta não apenas numa perda de combustível como também num potencial misto que se estabelece no cátodo e que leva a um desempenho baixo do potencial geral da célula, gerando uma espécie de curto circuito na célula. Ambos os efeitos podem ser consideravelmente melhorados pelo aumento da temperatura de funcionamento da célula. A tolerância ao CO a $80\text{ }^\circ\text{C}$ aumenta de 10 – 20 ppm para 1000 ppm à $130\text{ }^\circ\text{C}$. A $200\text{ }^\circ\text{C}$ esta tolerância chega a 30000 ppm. Sabe-se também que, com o aumento da temperatura de operação da célula de $90\text{ }^\circ\text{C}$ para $200\text{ }^\circ\text{C}$ ocorre a diminuição dos problemas de cinética de eletrodo presentes na oxidação anódica direta do metanol. A razão disso é o enfraquecimento da ligação de adsorção de CO na platina a alta temperatura, e a aceleração considerável de todas as etapas químicas de oxidação anódica do metanol [30, 31].

O investimento em pesquisas voltadas para o desenvolvimento de novos materiais de melhor desempenho para uso como eletrólitos nas células combustíveis é um fator determinante para a aplicação desta tecnologia extremamente interessante do ponto de vista ambiental e econômico.

3. Expectativas climáticas futuras

As mudanças climáticas que estão acontecendo na Terra por meio da ação do homem e que começam a demonstrar consequências severas à vida no planeta levantam alguns questionamentos

sobre a dimensão exata dos riscos que vivemos e quais os desafios futuros que deverão ser enfrentados. A imprecisão dos modelos utilizados até o momento para prever as mudanças futuras no clima global, em decorrência da complexidade dos fatores envolvidos, levam os cientistas especializados no assunto a dividirem-se em duas linhas distintas quanto às previsões futuras.

Para a linha mais pessimista, as mudanças climáticas já ultrapassaram um limite irreversível e mesmo que o homem deixe de agredir a natureza, as mudanças climáticas já teriam entrado em um processo auto-catalítico que provocaria alterações climáticas cada vez maiores. Dentre os argumentos usados nesta previsão, está o aumento de dióxido de carbono na atmosfera devido ao derretimento das geleiras. As geleiras armazenam um volume enorme de água no estado sólido que além de impedir o aumento do nível dos oceanos, aprisiona quantidades consideráveis de dióxido de carbono. Com o derretimento das geleiras provocado principalmente pelo aumento da concentração de CO₂ na atmosfera, um volume extra de CO₂ passa para a atmosfera quando o gelo ou a neve derrete.

As previsões pessimistas também são reforçadas pelos possíveis eventos climáticos mais severos que provocariam a desertificação de áreas que armazenam “sumidouros de carbono”, como as florestas. Esta linha negativista é ainda reforçada pelo aumento da população mundial, pelo modelo econômico mundial, baseado no consumo que depende de recursos naturais como matéria-prima e da expansão econômica de países populosos como a China. A intensidade destas mudanças poderia tornar insustentável a vida do homem no planeta.

A linha de previsões mais otimista alega que as mudanças climáticas não se devem apenas à ação do homem, mas também a eventos naturais que periodicamente aconteceram no planeta. Uma das argumentações é que o nível de informação e a sofisticação dos equipamentos disponíveis para o monitoramento do clima produzem resultados que em períodos anteriores não eram possíveis de serem obtidos. Embora haja muita divergência e também muito interesse econômico envolvido sobre as mudanças climáticas globais, existe um consenso de boa parte da comunidade mundial sobre a necessidade de alternativas para a produção de energia e bens de consumo menos agressivos ao meio ambiente. A maior dificuldade para a execução de medidas mais consistentes de preservação do meio ambiente é a recusa dos Estados Unidos em reduzir a sua altíssima taxa de

emissão de poluentes atmosféricos e de participar de acordos internacionais como do Protocolo de Kyoto para a preservação do meio ambiente e a expansão econômica da China que representa um enorme potencial para as emissões de poluentes no planeta.

4. Conclusões

A produção de células a combustível com viabilidade comercial e que possa substituir os sistemas atuais de conversão de combustíveis em energia mecânica, baseados na expansão de gases gerados na combustão, representa uma alternativa altamente eficiente para a redução de gases poluentes na atmosfera, gerados por veículos automotores. Esta redução é fundamentada na melhor eficiência do sistema de conversão do combustível em energia mecânica, levando a uma menor emissão de gases tóxicos produzidos por combustão incompleta e um menor consumo de combustível.

A célula a combustível que utiliza membranas poliméricas como eletrólito é um dos sistemas mais promissores para o emprego de álcoois como combustível e está condicionada principalmente ao desenvolvimento de novos materiais poliméricos que possam suprir as exigências do eletrólito para o melhor desempenho da célula.

O desenvolvimento de células a combustíveis que empregam diretamente o etanol é também uma tecnologia de grande interesse econômico para o Brasil, sendo que as pesquisas nesta área devem ser priorizadas no país, uma vez que o sistema de utilização de etanol como combustível no Brasil não possui equivalentes em outros países.

A inserção de um sistema de célula a combustível a etanol viável economicamente contribui também para que o país cumpra os acordos internacionais, firmados no Protocolo de Kyoto para a preservação do meio ambiente. Além desta tecnologia é fundamental o investimento em outras alternativas para a geração de energia limpa como a solar e baseadas nas utilizações da biomassa e também em projetos mais ousados para a preservação dos recursos naturais.

Referências

- [1] Frank, L.D., Engelke, P., “Multiple impacts of the built environment on public health: Walkable places and the exposure to air pollution”, *International Regional Science Review*, v. 28, n. 2, pp. 193-216, 2005.

- [2] Hanley, N.D., Mcgregor, P.G., Swales, J.K., Turner, K., "The impact of a stimulus to energy efficiency on the economy and the environment: A regional computable general equilibrium analysis" *Renewable Energy*, v. 31, n. 2, pp. 161-171, 2006.
- [3] Tsai, W.T., Chou, Y.H., "Overview of environmental impacts, prospects and policies for renewable energy in Taiwan", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 9, n. 2, pp. 119-147, 2005.
- [4] Demirbas, A., "Potential applications of renewable energy sources, biomass combustion problems in boiler power systems and combustion related environmental issues", *Progress in Energy and Combustion Science*, v. 31, n. 2, pp. 171-192, 2005.
- [5] Gonzales, E.R., "Eletrocatalise e poluição ambiental", *Química Nova*, v. 23, n. 2, pp. 262-266, 2000.
- [6] Wendt, H, Gotz, M, Linardi, M., "Tecnologia de células a combustível", *Química Nova*, v. 23, n. 4, pp. 538-546, 2000.
- [7] Revista Comciência, <http://www.comciencia.br/reportagens/clima/clima06.htm>. Acessado em Abril de 2007.
- [8] Stocker, T.F., "Abrupt climate changes: from the past to the future – a review", *International Journal Earth Sciences*, v. 88, pp. 365-374.
- [9] Trenberth, K.E., Shea D.J. "Relationships between precipitation and surface temperature", *Geophysical Research Letters*, v. 32, n. 14, pp. L14703, 2005.
- [10] Moreno, A.R., "Climate change and human health in Latin America: drivers, effects, and policies", *Reg Environ Change*, v. 6, pp. 157-164, 2006.
- [11] Santilli, M., Moutinho, P., Schwartzman, S., Nepstad, D., Curran, L., Nobre, "Tropical deforestation and the Kyoto Protocol", *Climatic Change*, v. 71, n.3, pp. 267-276, 2005.
- [12] Liu, J., Peng, C., Apps, M., Dang, Q., Banfield, E., Kurz, W. "Historic carbon budgets of Ontario's forest ecosystems", *Forest Ecology and Management*, v.169, n. 1-2, pp. 103-114, 2002.
- [13] Elzen, M. D., Shaeffer, M. "Responsibility for Past and Future Global Warming: Uncertainties in Attributing Anthropogenic Climate Change", *Climatic Change*, v. 54, n. 1-2, pp. 29-73, 2002.
- [14] Folha Online Ciência, <http://www1.folha.uol.com.br/folha/ciencia/ult306u12920.shtml>. Acessado em junho de 2007.
- [15] Elzen, M. J. D., Shaeffer, M., Lucas, P. L. "Differentiating future commitments on the basis of countries' relative historical responsibility for climate change: Uncertainties in the 'Brazilian proposal' in the context of a policy implementation ", *Climatic Change*, v. 71, n. 3, pp. 277-301, 2004.
- [16] Pimenteira, C. A. P., Pereira, A. S., Oliveira, L. B., Rosa, L. P., Reis, M. M., Henriques, R. M., "Energy conservation and CO2 emission reductions due to recycling in Brazil", *Waste Management*, v. 24, n. 9, pp. 889-897, 2004.
- [17] Revista Época, http://revistaepoca.globo.com/Epoca/0,6993,EP_T908417-1655,00.html. Acessado em junho de 2007.
- [18] Rehan, R., Nehdi M., "Carbon dioxide emissions and climate change: policy implications for the cement industry", *Environmental Science & Policy*, v. 8, n.2, pp. 105-114, 2005.
- [19] Jung, M. "Host country attractiveness for CDM non-sink projects", *Energy Policy*, v. 34, n.15, pp. 2173-2184, 2006.
- [20] Olschewski, R., Benitez, P. C. "Secondary forests as temporary carbon sinks? The economic impact of accounting methods on reforestation projects in the tropics", *Ecological Economics*, v. 55, n.3, pp. 380-394, 2005.
- [21] Santilli, M., Moutinho, P., Schwartzman, S., Nepstad, D., Curran, L., Nobre, C. "Tropical Deforestation and the Kyoto Protocol", *Climatic Change*, v. 71, n.3, pp. 267-276, 2005.
- [22] Fuel Cells: *Modern Processes for Electro-Chemical Production of Energy*, Wolf Vielstich Institut Fur Physikalische Chemie der Universität Bonn, VolI, 1970.
- [23] Vankelecom, I. F. J. "Polymeric membranes in catalytic reactors", *Chemical Reviews*, v. 102, N. 10, Pp. 3779-3810, 2002.
- [24] Dillon, R., Srinivasan, S., Aricò, A.S., Antonucci, V. "International activities in DMFC R&D: status of technologies and potential applications", *Journal of Power Sources*, v. 127, n. 1-2, pp. 112-126, 2004.
- [25] Rozière, J., Jones D.J., "Non-fluorinated polymer material for proton exchange membrane fuel cells" *Annual Review of Materials Research*, v. 33, pp. 505-555, 2003.

- [26] Brandon, N.P., Skinner, S., Steele, B.C.H. "Recent advances in materials for fuel cells", *Annual Review of Materials Research*, v. 33, pp. 183-213, 2003.
- [27] Souzy, R., Ameduri, B. "Functional fluoropolymers for fuel cells membranes", *Progress in Polymer Science*, v. 30, n. 6, pp. 644-687, 2005.
- [28] Qingfeng, L., Ronghuan, H., Jensen, J. O., Bjerrum, N.J. "Approaches and recent development of polymer electrolyte membrane for fuel cells operating above 100 degrees C", *Chemistry of Materials*, v. 15, n. 26, pp. 4896-4915, 2003.
- [29] Chou, J., Mcfarland, E.W., Metiu, H. "Electrolithographic investigations of the hydrophilic channels in Nafion membranes", *Journal of Physical Chemistry B*, v. 109, n. 8, pp. 3253-3256, 2005.
- [30] Lamy, C., Lima, A., Lerhun, V., Delime, F., Coutanceau, C., Léger, J. M. "Recent advances in the development of direct alcohol fuel cells (DAFC)" *Journal of Power Sources*, v. 105, n. 2, pp. 283-296, 2002.
- [31] Tanaka, S., Umeda, M., Ojima, H., Usui, Y., Kimura, O., Uchida, I. "Preparation and evaluation of a multi-component catalyst by using a co-sputtering system for anodic oxidation of ethanol" *Journal of Power Sources*, v. 152, n. 1, pp. 34-39, 2005.