



**INSTITUTO LATINO-AMERICANO DE
TECNOLOGIA, INFRAESTRUTURA E
TERRITÓRIO (ILATIT)**

ENGENHARIA QUÍMICA

**INFLUÊNCIA DO LÍQUIDO IÔNICO TEA-PS.BF₄ NO POLI (BENZIMIDAZOL) PARA
APLICAÇÃO EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DO TIPO PEMFC**

SERGIO ALEJANDRO ARANIBAR CLAROS

Foz do Iguaçu
2022



**INSTITUTO LATINO-AMERICANO DE
TECNOLOGIA, INFRAESTRUTURA E
TERRITÓRIO (ILATIT)**

ENGENHARIA QUÍMICA

**INFLUÊNCIA DO LÍQUIDO IÔNICO TEA-PS.BF₄ NO POLI (BENZIMIDAZOL) PARA
APLICAÇÃO EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DO TIPO PEMFC**

SERGIO ALEJANDRO ARANIBAR CLAROS

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Instituto Latino-Americano de Tecnologia, Infraestrutura e Território da Universidade Federal da Integração Latino-Americana, como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química.

Orientadora: Dra. Márcia Regina Becker

Coorientador: Douglas Felipe Galvão

Foz do Iguaçu

2022

SERGIO ALEJANDRO ARANIBAR CLAROS

**INFLUÊNCIA DO LÍQUIDO IÔNICO TEA-PS.BF₄ NO POLI (BENZIMIDAZOL) PARA
APLICAÇÃO EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DO TIPO PEMFC**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Instituto Latino-Americano de Tecnologia, Infraestrutura e Território da Universidade Federal da Integração Latino-Americana, como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química.

BANCA EXAMINADORA

Orientador: Prof. Dra. Márcia Regina Becker
UNILA

Prof. Dra. Renata Braga Soares
UNILA

Me. Douglas Felipe Galvão
UNILA

Foz do Iguaçu, ____ de _____ de _____

TERMO DE SUBMISSÃO DE TRABALHOS ACADÊMICOS

Nome completo do autor(a): SERGIO ALEJANDRO ARANIBAR CLAROS

Curso: ENGENHARIA QUÍMICA

	Tipo de Documento:
(X) graduação	(...) artigo
(.....) especialização	(X) trabalho de conclusão de curso
(.....) mestrado	(.....) monografia
(.....) doutorado	(.....) dissertação
	(.....) tese
	(.....) CD/DVD – obras audiovisuais
	(.....) _____

Título do trabalho acadêmico: INFLUÊNCIA DO LÍQUIDO IÔNICO TEA-PS.BF₄ NO POLI (BENZIMIDAZOL) PARA APLICAÇÃO EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DO TIPO PEMFC

Nome do orientador(a): Dra. Márcia Regina Becker

Nome do Coorientador(a): Douglas Felipe Galvão

Data da Defesa: ___/___/___

Licença não-exclusiva de Distribuição

O referido autor(a):

a) Declara que o documento entregue é seu trabalho original, e que o detém o direito de conceder os direitos contidos nesta licença. Declara também que a entrega do documento não infringe, tanto quanto lhe é possível saber, os direitos de qualquer outra pessoa ou entidade.

b) Se o documento entregue contém material do qual não detém os direitos de autor, declara que obteve autorização do detentor dos direitos de autor para conceder à UNILA – Universidade Federal da Integração Latino-Americana os direitos requeridos por esta licença, e que esse material cujos direitos são de terceiros está claramente identificado e reconhecido no texto ou conteúdo do documento entregue.

Se o documento entregue é baseado em trabalho financiado ou apoiado por outra instituição que não a Universidade Federal da Integração Latino-Americana, declara que cumpriu quaisquer obrigações exigidas pelo respectivo contrato ou acordo.

Na qualidade de titular dos direitos do conteúdo supracitado, o autor autoriza a Biblioteca Latino Americana – BIUNILA a disponibilizar a obra, gratuitamente e de acordo com a licença pública *Creative Commons Licença 3.0 Unported*.

Foz do Iguaçu, _____ de _____ de _____

Assinatura do Responsável

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Patricia e Edwin, pelo apoio e amor incondicional durante todo o meu caminho, aos meus irmãos, Marcos e Giovanni, pelo exemplo de dedicação e esforço, agradeço toda a minha família por me incentivarem nos momentos difíceis e compreenderem a minha ausência ao longo destes 6 anos.

À professora, Dra. Márcia Regina Becker por ter sido a minha orientadora e ter desempenhado tal função com dedicação e amizade, e pelo imenso interesse em me orientar para a conclusão deste trabalho.

Ao meu coorientador, Douglas Felipe Galvão, pela imensa ajuda e paciência na interpretação dos resultados.

Aos colegas e amigos do laboratório, com menção especial a Samah Ellakkis, pela ajuda prestada e pela amizade.

Aos meus amigos que sempre estiveram ao meu lado, pela amizade incondicional e por sempre me apoiarem.

A minha querida UNILA, pelo apoio financeiro e por ter me dado a oportunidade de ter uma educação pública e de qualidade na universidade mais internacional do Brasil.

Agradeço a Deus, que fez com que meus objetivos fossem alcançados, durante todos os meus anos de estudo.

INFLUÊNCIA DO LÍQUIDO IÔNICO TEA-PS.BF₄ NO POLI (BENZIMIDAZOL) PARA APLICAÇÃO EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DO TIPO PEMFC

ARANIBAR, Sergio A¹
BECKER, Márcia R²
GALVÃO, Douglas F³

RESUMO

A elevação da temperatura de operação de uma PEMFC favorece a cinética das reações eletroquímicas na célula, inibe o envenenamento com CO, do catalisador e favorece o gerenciamento da água produzida. O poli (benzimidazol) (PBI) fosfonado é um polímero eletrólito considerado promissor no uso de células do tipo PEMFC que operam em temperaturas entre 120 e 200°C, devido a sua elevada resistência mecânica, estabilidade térmica e impermeabilidade aos gases. Líquidos iônicos são sais iônicos formados por cátions orgânicos volumosos e ânions de diferentes tamanhos, são líquidos à temperatura inferiores a 100°C, apresentam pressão de vapor nula e ampla janela eletroquímica, podendo ser utilizados como eletrólito a célula a combustível. No presente trabalho, a membrana comercial de PBI foi modificada com o líquido iônico tetrafluoroborato de ácido 3-trietilamônio-propanossulfônico (TEA-PS.BF₄) por imersão em solução aquosa 0,1 M, em diferentes tempos: 2, 15, 30, 45, 60 e 90 min. Foi avaliado o grau de absorção do líquido iônico (LI), a sua capacidade de troca iônica (IEC) e o seu grau de lixiviação. As membranas absorveram de 2,5 a 11,8 % do LI, com o aumento do tempo de imersão. As membranas apresentaram valores de IEC que variaram de 1,1 a 6,7 mEq g⁻¹ e o grau de lixiviação indicou que na PEMFC a membrana pode perder até 100 % do LI, durante sua operação.

Palavras-chave: Célula a combustível; PBI; líquido iônico; TEA-PS.BF₄; PEMFC.

RESUMEN

La elevación de temperatura de operación de una PEMFC favorece la cinética de las reacciones electroquímicas en la célula, inhibe el envenenamiento con CO, del catalizador y favorece la gestión de agua producida. El poli (benzimidazol) (PBI) fosfonado es un polímero electrólito considerado prometedor en el uso de células del tipo PEMFC que operan en temperaturas entre 120 y 200°C, debido a su elevada resistencia mecánica, estabilidad térmica y impermeabilidad a los gases. Líquidos iónicos son sales iónicas formados por cationes orgánicos voluminosos y aniones de diferentes tamaños, son líquidos que se encuentran en temperaturas inferiores a 100°C, presentan presión de vapor nula y una amplia gama electroquímica, pudiendo ser utilizados como electrólito en células a combustible. En el presente trabajo la membrana comercial de PBI fue modificada con el líquido iónico tetrafluoroborato de ácido 3-trietilamonio-propanosulfónico (TEA-PS.BF₄) por inmersión en solución acuosa 0,1 M, en diferentes tiempos de: 2, 15, 30, 45, 60 y 90 min. Fue evaluado el grado de absorción del LI, su capacidad de intercambio iónico (IEC) y su grado de lixiviación. Las membranas absorbieron de 2,5 a 11,8% de LI, con el aumento del tiempo de inmersión. Las membranas presentaron valores de IEC que variaron de 1,1 a 6,7 mEq g⁻¹ y el grado de lixiviación indicó que en la PEMFC la membrana puede perder hasta el 100% del LI, durante su operación.

Palabras clave: Célula a combustible; PBI; líquido iónico; TEA-PS.BF₄; PEMFC.

ABSTRACT

The operating temperature raising of a PEMFC favors the kinetics of electrochemical reactions in the cell, inhibits CO poisoning of the catalyst, and favors the management of produced water. Phosphonated poly(benzimidazole) (PBI) is an electrolyte polymer considered promising in the use of PEMFC-type cells operating at temperatures between 120°C and 200°C, due to its high mechanical strength, thermal stability and impermeability to gases. Ionic liquids (IL) are ionic salts formed by bulky organic cations and anions of different sizes. In the present work, the commercial membrane of PBI was modified with the ionic liquid 3-triethylammonium-propanesulfonic acid tetrafluoroborate (TEA-PS.BF₄) by immersion in 0.1 M aqueous solution, at different times: 2, 15, 30, 45, 60 and 90 min. The degree of absorption of IL, its ion exchange capacity (IEC) and its degree of leaching were evaluated. The membranes absorbed from 2.5 to 11.8% of the IL, with increasing immersion time. The membranes presented IEC values that ranged from 1.1 to 6.7 mEq g⁻¹ and the leaching degree indicated that in PEMFC the membrane can lose up to 100% of the IL during its operation.

Keywords: Fuel cell; PBI; ionic liquid; TEA-PS.BF₄; PEMFC.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Esquema simplificado de uma PEMFC.....	13
Figura 2 – Esquema geral dos diferentes tipos de CaC.....	18
Figura 3 – Ilustração dos componentes de uma PEMFC.....	22
Figura 4 – Esquema da curva de polarização com as regiões correspondentes.....	24
Figura 5 – Estrutura química da Nafion.....	26
Figura 6 – Unidade básica do poli (benzimidazol) (PBI).....	27
Figura 7 – Aplicações dos líquidos iônicos.....	29
Figura 8 – Ligação do LI com o PBI.....	34
Figura 9 – Termograma para PBI-00.....	35
Figura 10 – Termograma para PBI-45.....	36
Figura 11 – Termograma para o LI TEA-PS.BF ₄	37

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Tipos de células a combustível e principais características.....	16
Tabela 2 – Estrutura e propriedades físicas dos diferentes materiais poliméricos....	25
Tabela 3 – Características e estrutura dos líquidos iônicos.....	30
Tabela 4 – Absorção do LI, IEC e lixiviação das membranas.....	33

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AFC – Célula a combustível alcalina

BMI.BF₄ – Tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio

CaC – Célula a combustível

DAFC – Célula a combustível de álcool direto

GDL – Camada de difusão de gás

GEE – Emissão

IEC – Capacidade de troca iônica

LI – Líquido iônico

MEA – Montagem do eletrodo da membrana

MCFC – célula a combustível de carbonatos fundidos

MCTI – Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovações

PAFC – Célula a combustível de ácido fosfórico

PBI – Poli (benzimidazol)

PEMFC – Célula a combustível de membrana trocadora de prótons

SOFC – Célula a combustível de óxido sólido

TEA-PS.BF₄ – Tetrafluoroborato de ácido 3-trietilamonio-propanosulfônico

TGA – Análise termogravimétrica

YSZ – Zircônia estabilizada com ítria densa

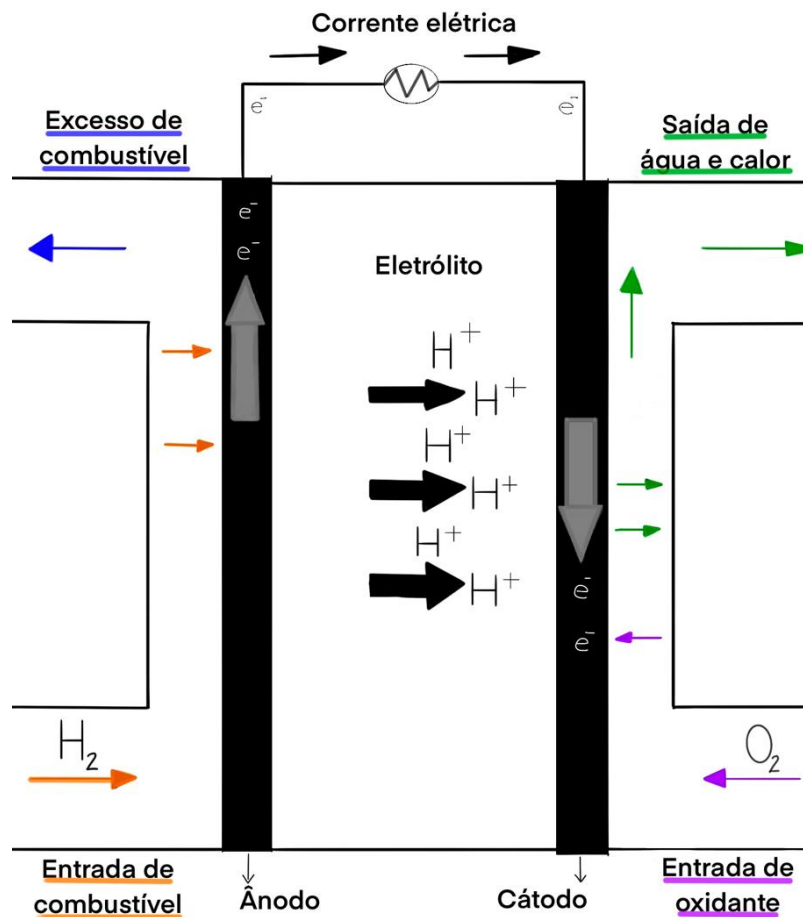
SUMÁRIO

INTRODUÇÃO.....	13
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	15
2.1 Células a combustível.....	15
2.2 Tipos de célula a combustível.....	16
2.2.1 Célula a combustível alcalina (AFC).....	17
2.2.2 Célula a combustível de óxido sólido (SOFC).....	18
2.2.3 Célula a combustível de ácido fosfórico (PAFC).....	19
2.2.4 Célula a combustível de carbonatos fundidos (MCFC).....	19
2.2.5 Célula a combustível de álcool direto (DAFC).....	20
2.2.6 Célula a combustível de membrana trocadora de prótons (PEMFC).....	21
2.2.6.1 Termodinâmica da CaC.....	22
2.2.6.2 Considerações sobre a cinética eletroquímica.....	23
2.3 Membranas poliméricas para células a combustível.....	24
2.3.1 Membranas de ácido perfluorossulfônico (NAFION).....	26
2.3.2 Membrana de Poli (benzimidazol) (PBI).....	26
2.4 Líquidos iônicos	28
3. METODOLOGIA.....	31
3.1 Materiais.....	31
3.2 Caracterização dos materiais.....	31
3.2.1 Análise Termogravimétrica (TGA).....	31
3.2.2 Absorção de LI pelas membranas de PBI.....	31
3.2.3 Capacidade de troca iônica (IEC).....	32
3.2.4 Teste de lixiviação.....	32
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	32
5. CONCLUSÃO.....	37
6. REFERÊNCIAS.....	38

INTRODUÇÃO

Células a combustível (CaCs) do tipo PEMFC (*Proton-Exchange Membrane Fuel Cell*) são dispositivos eletroquímicos que convertem energia química em energia elétrica, calor e água. Uma célula a combustível (CaC) pode se apresentar com a forma de um sanduíche onde os eletrodos, chamados de ânodo e cátodo, são separados por uma membrana polimérica, o eletrólito, e ficam dispostos entre duas placas bipolares. A Figura 1 apresenta o esquema de uma PEMFC com suas principais partes.

Figura 1. Esquema simplificado de uma PEMFC.



Fonte: Autoria própria, 2022.

Estas células a combustível são baterias de funcionamento contínuo, as quais produzem corrente pela combustão de um combustível, podendo ser gasoso, como o H_2 ou líquido com alguns álcoois - DAFC (*Direct-alcohol Fuel Cell*). No ânodo das CaCs ocorrem as reações de oxidação desses combustíveis, enquanto no cátodo a redução do

comburente, geralmente ar ou O_2 . Quando a CaC está em funcionamento, o gás H_2 é oxidado na superfície do catalisador, geralmente platina, à íons H^+ e liberando elétrons. Os elétrons produzidos e os íons H^+ migram para o cátodo, por um circuito elétrico externo e pela membrana polimérica, respectivamente. Na superfície do cátodo, o oxigênio é reduzido, na superfície do catalisador, reagindo com íons H^+ para produzir água. A reação é exotérmica e o calor é coproduzido. Os elétrons que se deslocam entre os eletrodos criam uma corrente elétrica.

Neste tipo de célula o eletrólito comumente é utilizado o material polimérico Nafion. A Nafion é um fluoropolímero com excelentes propriedades de condutividade, sendo sua temperatura de trabalho em torno de $80^\circ C$. Entretanto, outros materiais poliméricos podem oferecer melhor resistência térmica, sendo esta característica uma vantagem, pois em temperaturas mais elevadas o catalisador da CaC pode oferecer maior tolerância ao CO, contaminante do H_2 , pode haver, também, melhor gerenciamento da água produzida e, finalmente, acontecer uma melhora na cinética das reações de oxirredução. Uma das membranas com maior resistência térmica são aquelas de aminas aromáticas, e, especialmente, o poli (benzimidazol) (PBI). Entretanto, a desvantagem do PBI é sua baixa condutividade protônica e que, para mitigar esse problema, é feita a adição de H_3PO_4 ou H_2SO_4 .

Líquidos iônicos (LIs) são sais orgânicos, líquidos em temperaturas inferiores a $100^\circ C$, que apresentam pressão de vapor praticamente nula e ampla janela eletroquímica o que permite que sejam utilizados como eletrólitos sem sofrer oxidação ou redução. Na CaC os LIs podem atuar como eletrólito, favorecendo a mobilidade protônica na membrana, ou melhorar a cinética das reações de oxidação e redução nos eletrodos (TROMBETTA, 2010).

Este estudo propõe avaliar as propriedades da membrana eletrólito, a de poli (benzimidazol) (PBI), modificada com líquido iônico. Neste trabalho, a membrana comercial de PBI foi modificada por imersão em solução 0,1M do líquido iônico tetrafluoroborato de ácido 3-trietilamônio-propanossulfônico (TEA-PS.BF₄), em diferentes tempos. Foi avaliada a capacidade de absorção do LI pela membrana, a sua capacidade de troca iônica e o seu grau de lixiviação.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Células a combustível.

As células a combustível podem ter uma ampla faixa de aplicações, fornecendo energia para vários setores, incluindo transporte, edifícios industriais, comerciais ou residenciais. Elas servem para manter instalações como hospitais, supermercados e centrais de dados em funcionamento e mover uma variedade de veículos, incluindo carros, ônibus, caminhões, empilhadeiras, trens e muito mais (DOLAN, *et al.* 2019). Os sistemas de células a combustível são fontes de energia limpa, eficiente, confiável e silenciosa. As células a combustível não precisam ser recarregadas periodicamente como as baterias e continuam a produzir eletricidade enquanto houver uma fonte de combustível.

As células a combustível convertem a energia química em energia elétrica e térmica a partir de reações de oxirredução de um combustível e um comburente. Elas produzem corrente contínua pela combustão eletroquímica a frio de algum tipo de combustível, geralmente o hidrogênio. O hidrogênio é oxidado a prótons, no ânodo, liberando elétrons, de acordo com a seguinte semirreação:



No eletrodo oposto, no cátodo, acontece a redução de um comburente, que pode ser o oxigênio, conforme a semirreação:



Logo, a reação global produz água e calor, sendo uma reação exotérmica:



As reações eletródicas das células a combustível ocorrem na interface eletrodo/eletrólito, sendo catalisadas na superfície do eletrodo (Ticianelli *et al.* 2005).

2.2 Tipos de células a combustível.

As células a combustível podem ser classificadas de diferentes formas, de acordo com o seu eletrólito, com o tipo de combustível, a temperatura de operação ou a eficiência elétrica. A Tabela 1 apresenta os diferentes tipos de CaCs, classificadas pelos seus tipos de eletrólitos, e as suas principais características. Os diferentes eletrólitos podem caracterizar o tipo de íon envolvido na troca iônica. Por conta disto, há aquelas que transportam cátions como a célula a combustível de ácido fosfórico (PAFC), a célula a combustível de álcool direto (DAFC) e a célula a combustível de membrana trocadora de prótons (PEMFC), e, as transportadoras de ânions como a célula a combustível alcalina (AFC), a célula a combustível de óxido sólido (SOFC) e a célula a combustível de carbonatos fundidos (MCFC).

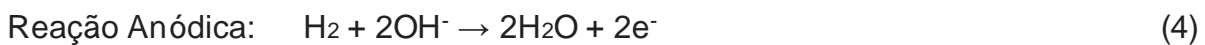
Tabela 1. Tipos de células a combustível e principais características.

Tipo de CaC	Eletrólito	Transportador de cargas	Temperatura de operação (°C)	Combustível
Alcalina (AFC)	KOH	OH ⁻	60 – 90	H ₂ puro
Óxido sólido (SOFC)	Óxido sólido (itria, zircônia)	O ²⁻	800 - 1000	H ₂ , CO, CH ₄
Ácido Fosfórico (PAFC)	Ácido fosfórico	H ⁺	150 - 190	H ₂ puro
Carbonato fundido (MCFC)	Carbonato de potássio e lítio	CO ₃ ²⁻	600 - 700	H ₂ , CO, CH ₄
Álcool direto (DAFC)	Polímero sólido	H ⁺	Ambiente - 110	Solução aquosa de álcool
Membrana polimérica trocadora de prótons (PEMFC)	Polímero sólido	H ⁺	60 - 80	H ₂ puro

Fonte: Adaptado de Amado (2007).

2.2.1 Célula a Combustível Alcalina (AFC).

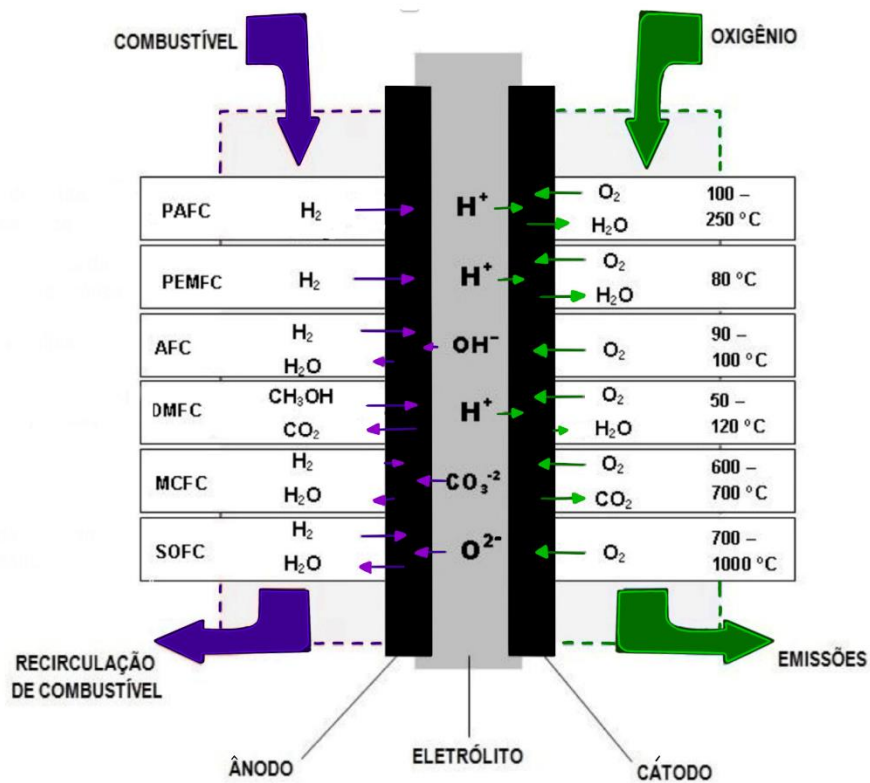
Segundo Gottesfeld, 2008, a célula a combustível alcalina foi um dos primeiros sistemas de célula a combustível empregado na missão Apollo da NASA. Como indicado na Tabela 1, a AFC é uma célula que opera em baixa temperatura e pode alcançar cerca de um 50% de rendimento elétrico. O eletrólito utilizado em uma AFC consiste em uma solução de hidróxido de potássio (KOH) ou de hidróxido de sódio (NaOH), encarregado de transportar os íons negativos (OH^-) do cátodo para o ânodo onde tem-se como subproduto água quente. As reações na AFC são descritas abaixo:



Uma das vantagens da AFC comparada a uma CaC com eletrólito ácido, é a sua natureza menos corrosiva, o que garante menos problemas de degradação dos materiais e, por consequência, uma maior vida útil da célula. Já a desvantagem da AFC é a sua sensibilidade ao CO_2 que causa a carbonatação progressiva do eletrólito e, como resultado, reduz a concentração de íons hidróxidos disponíveis. A Figura 2 apresenta, de forma simplificada, os diferentes tipos de CaCs com seus combustíveis, comburentes, eletrólitos e produtos das reações.

Na AFC, o combustível mais utilizado, o H_2 , é oxidado pelos íons (OH^-) os quais chegam ao ânodo através do eletrólito alcalino. Esta reação produz elétrons livres, água e CO_2 . Os elétrons livres seguem pelo circuito externo até o cátodo, e na presença da água reduzem o oxigênio.

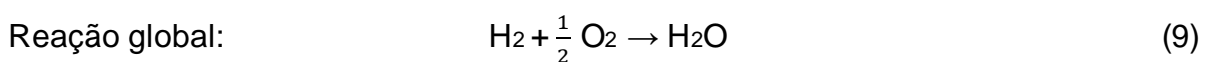
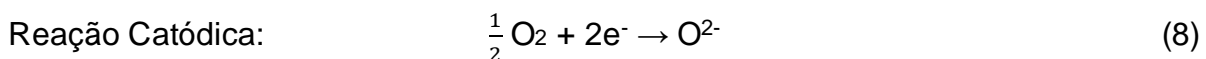
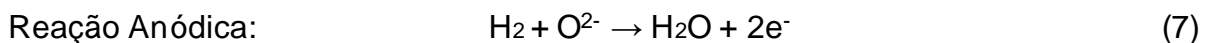
Figura 2. Esquema geral dos diferentes tipos de CaC.



Fonte: Autoria própria, 2022.

2.2.2 Célula a combustível de óxido sólido (SOFC).

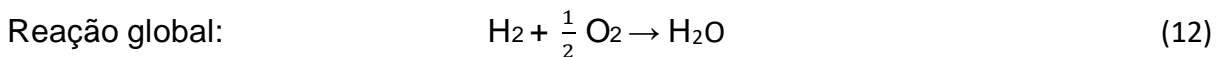
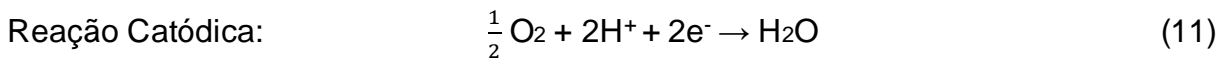
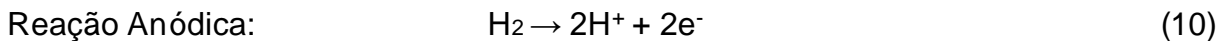
As células a combustível de óxido sólido trabalham em elevadas temperaturas, usam a zircônia estabilizada com ítria densa (YSZ) como eletrólito sólido. A SOFC opera em uma faixa de temperatura de 600 a 1000°C ou, mais frequentemente, na chamada faixa de temperatura intermediária de 700 a 800°C, na qual existe suficiente condução de íons de oxigênio (KIRUBAKARAN, *et al.* 2009). As semirreações e a reação global estão indicadas abaixo:



No projeto mais comum, os eletrodos são feitos de óxidos de cobalto ou níquel-zircônio no ânodo e compostos de manganês-lantânio no cátodo. Novos materiais estão sendo estudados e propostos como o fim de permitir a operação em temperaturas mais baixas, entre os 500 e 600°C, reduzindo os custos de operação e aumento da vida útil dos seus eletrólitos (CAMPANARI, 2020).

2.2.3 Célula a combustível de ácido fosfórico (PAFC).

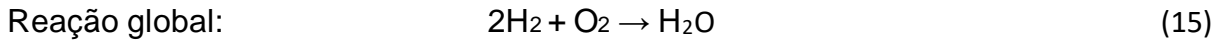
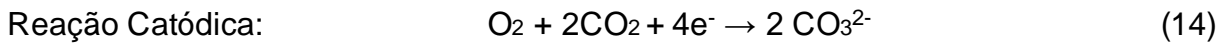
As células a combustível de ácido fosfórico trabalham a uma temperatura consideravelmente baixa quando comparada com as células a combustível de óxido sólido, na faixa de 175 a 200°C. O eletrólito utilizado nesta CaC é o ácido fosfórico líquido. Ele tem uma condutividade iônica baixa e, por esse motivo, a célula necessita temperaturas mais altas para poder gerar energia (LUCIA et al. 2014). As semirreações e a reação global podem ser vistas abaixo:



Nas CaC de ácido fosfórico também existe a cogeração de calor, devido à alta temperatura de operação. A diferença das CaC alcalinas (AFC) e das de ácido fosfórico (PAFC) é que o CO₂ não afeta o seu eletrólito ou o seu desempenho catalítico. Uma das desvantagens da PAFC é o seu alto custo, já que ela utiliza a platina como catalisador. Além disso, a utilização de ar e não O₂ reduz em 3 vezes a densidade de corrente gerada. (MEKHILEF *et al.* 2012).

2.2.4. Células a combustível de carbonatos fundidos (MCFC).

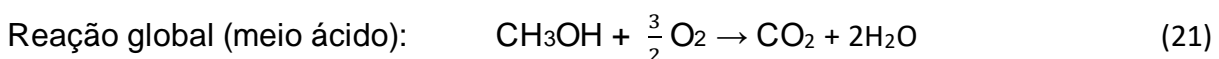
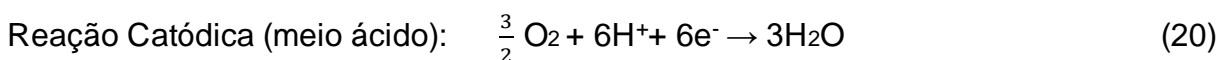
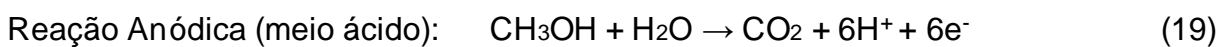
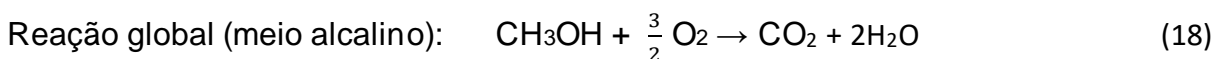
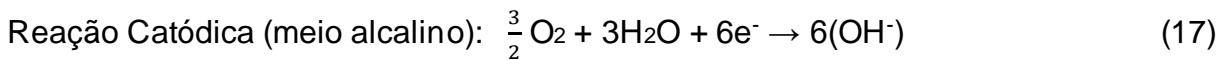
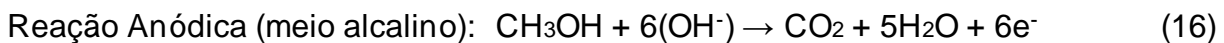
A célula a combustível de carbonatos fundidos adota uma mistura de alta temperatura de carbonatos alcalinos de lítio, sódio ou potássio, como eletrólitos, a qual está contida em uma matriz cerâmica de aluminato de lítio (LiAlO₂), a MCFC opera em altas temperaturas, entre 600 e 700°C. Nestas temperaturas, o carbonato forma sais fundidos que são muito condutores, como por exemplo os íons carbonato (CO₃²⁻) os quais atuam como condutores iônicos (CAMPANARI, 2020). De acordo com as seguintes reações:



Segundo Kirubakaran *et al*, 2009, as CaC do tipo MCFC são a melhor escolha para aplicações que requeiram quantidades médias e grandes de energia, devido a uma alta eficiência e cogeração de energia e eletricidade. Ao mesmo tempo ela não precisa de nenhum catalisador de metal nobre e sua eficiência está em cerca de 60%. Já a sua principal desvantagem é a intolerância ao enxofre e a necessidade de maior tempo para o início do seu funcionamento (MEKHILEF *et al*. 2012).

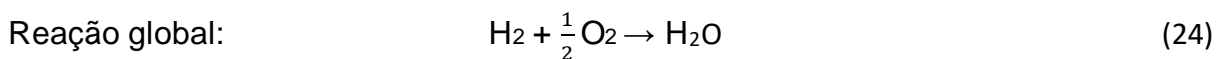
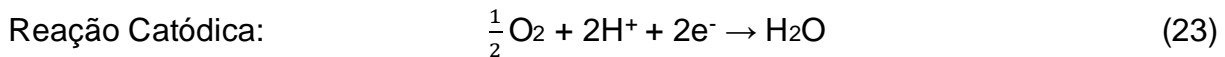
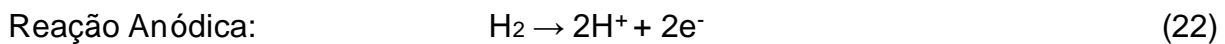
2.2.5. Células a combustível de álcool direto (DAFC).

De acordo com Gottesfeld, 2008, as CaC do tipo álcool direto foram desenvolvidas para fornecer energia aos dispositivos eletrônicos mais compactos, já que são boas alternativas para as baterias de íons de Lítio. De forma equivalente, consiste em uma tecnologia relativamente nova, quando comparada com outras células a combustível. O álcool mais utilizado para este tipo de células é o metanol, o qual tem muitas vantagens na aplicação, quando ele se apresenta como líquido, energético e seguro, pois ele é armazenado em tanques pequenos, facilitando o seu armazenamento e transporte. O metanol pode ser utilizado diretamente na célula a combustível, o que elimina a necessidade de um reformador de combustível. As semirreações e a reação global podem ser vistas abaixo:



2.2.6. Células a combustível de membrana trocadora de prótons (PEMFC).

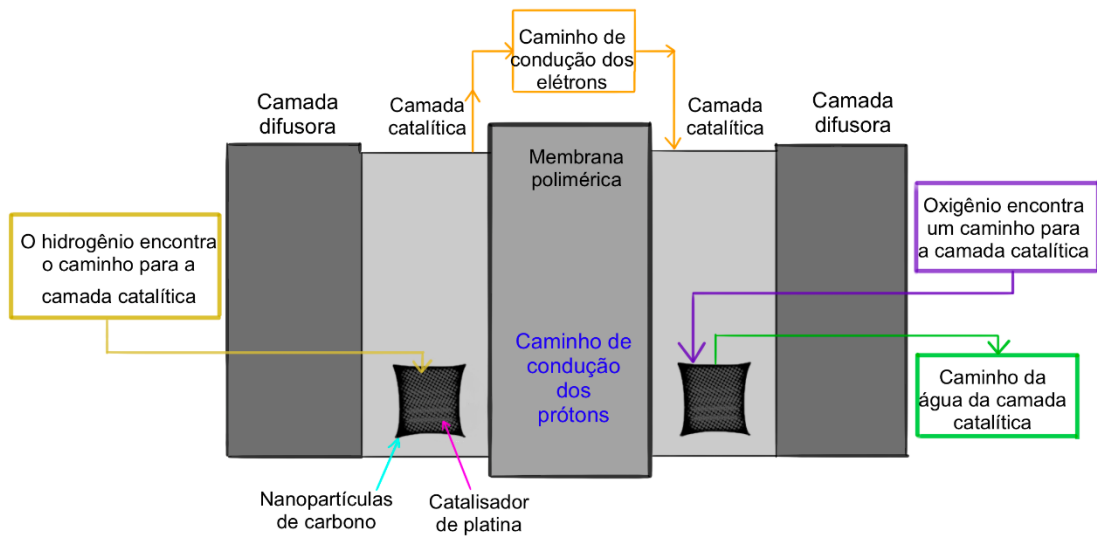
As CaC do tipo membrana trocadora de prótons utilizam membranas poliméricas como eletrólito e materiais a base de platina (Pt) como catalisador. As células a combustível do tipo PEMFC operam a baixa temperatura, entre 60 e 80°C, além de apresentarem uma alta densidade de potência, motivo pelo qual se tornam candidatas promissoras como fontes de energia renovável para transporte, aplicações estacionárias e portáteis. Como visto na Figura 1, as CaC do tipo PEMFC são capazes de operar de maneira contínua, em função da alimentação do H₂ como combustível e do agente oxidante. (Trindade, 2015). As semirreações e a reação global podem ser vistas abaixo:



As semirreações no ânodo e no cátodo ocorrem na interface eletrodo/eletrólito sendo que a reação global de formação da água apresenta um potencial reversível de 1,23 V. (Trindade, 2015).

A Figura 3 mostra um esquema geral dos componentes da PEMFC e dos caminhos dos reagentes e produtos da reação química. Os gases H₂ e O₂ são mais bem distribuídos nas camadas difusoras dos eletrodos, para acessar as camadas catalíticas. As camadas catalíticas são constituídas de metais a base de Pt suportados em carbono. Nas reações descritas acima há indicação de que os prótons produzidos no ânodo percorrem a camada polimérica até alcançar o cátodo. No cátodo o O₂ é reduzido na camada catalítica e se combina com o próton e os elétrons, produzindo calor e água. Este conjunto em uma célula do tipo PEMFC é chamado de MEA (*Membrane Electrode Assembly*) o qual é composto por duas partes, os eletrocatalisadores, que são separados por um eletrólito polimérico sólido com espessura entre 10 e 20 μm e que, muitas vezes, é um polímero perfluorado como a Nafion.

Figura 3. Ilustração dos componentes de uma PEMFC.



Fonte: Autoria própria, 2022.

Dentro das vantagens da PEMFC tem-se a sua rápida inicialização para veículos automotores. O fato dela trabalhar em temperaturas mais baixas, quando comparadas com outras CaCs, faz com que seja uma tecnologia muito competitiva e atraente em aplicações comerciais. Por outro lado, dentro das desvantagens da PEMFC tem-se a sua baixa eficiência operacional, cerca de um 45%, a utilização da platina como catalisador, pelo seu custo elevado, e a sua intolerância do CO (LUCIA et al. 2014).

2.2.6.1. Termodinâmica da célula a combustível

De acordo com Haile, 2003, as células a combustível com membrana trocadora de prótons têm seu desempenho que é avaliado pela variação do potencial em função da corrente elétrica gerada, isto é conhecido como a curva de polarização, a qual é obtida na descarga da célula, como mostrado na equação 1.

$$W_{el} = -n F E \quad (1)$$

O potencial de equilíbrio de uma PEMFC depende das duas reações eletroquímicas, assim como de parâmetros termodinâmicos, definido pela equação 2:

$$\Delta G = -n F E \quad (2)$$

Onde n representa o número de elétrons produzidos por moléculas de hidrogênio oxidado, F representa a constante de Faraday, E é a diferença de potencial entre os eletrodos e ΔG é a variação de energia livre total do sistema eletroquímico. Logo:

$$n_T = -\frac{n F E}{\Delta H} = -\frac{E}{\left(\frac{\Delta H}{nF}\right)} \quad (3)$$

Onde o termo $\frac{\Delta H}{nF}$ representa o potencial termoneutro da reação eletroquímica.

Sabe-se que a variação de entalpia para a reação que ocorre neste tipo de célula é de $\Delta G = -569,3 \text{ KJ mol}^{-1}$ (em temperaturas a 25°C), para $n = 4$, e, para E em volts, a equação 3 fica:

$$n_T = \frac{E}{1,475} \quad (4)$$

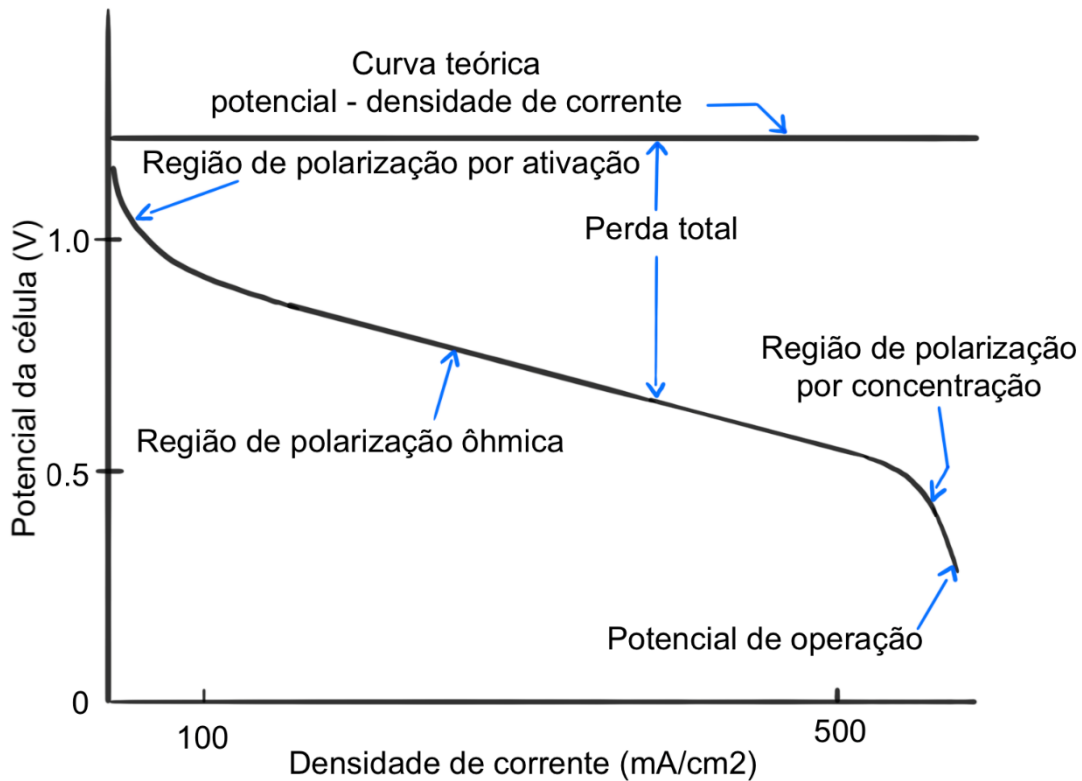
De acordo com a cinética da reação, verifica-se que o potencial da célula a combustível varia em função da densidade de corrente que está circulando, no qual seu valor máximo à 25°C é de $1,23 \text{ V}$, logo, substituindo esse valor na equação 3, é obtida uma eficiência máxima de 83%.

2.2.6.2. Considerações sobre a cinética eletroquímica.

À medida que uma carga é demandada pelo circuito externo, a diferença de potencial entre os eletrodos torna-se uma função da corrente demandada. A resultante desse sistema será o potencial reversível subtraído de três componentes de polarização dos eletrodos: a polarização por ativação, concentração e queda ôhmica. Assim a curva de polarização típica para uma CaC unitária de hidrogênio/ar pode conter três importantes regiões. Nas baixas densidades de corrente, que são chamadas de regiões de polarização por ativação, o potencial da célula cai de forma instantânea e a maioria destas perdas são atribuídas a cinética lenta da reação de redução de oxigênio envolvida (WAN, 2014). Quando as densidades de corrente são intermediárias, na chamada região de polarização ôhmica, a queda de potencial causada é atribuída a resistência ao fluxo de íons no eletrólito e pela resistência ao fluxo de elétrons que passam pelo eletrodo (JINFENG WU, 2008). Em altas densidades de corrente, chamada de região de polarização por concentração, dominam os

efeitos do transporte de massa já que existe um limite de transporte dos gases reagentes, pela estrutura porosa das camadas de difusão de gás (GDL), assim como das camadas dos eletrocatalisadores, resultando em uma perda de desempenho (JINFENG WU, 2008). A Figura 4 apresenta uma curva de polarização com a indicação das três regiões.

Figura 4. Esquema da curva de polarização com as regiões correspondentes.



Fonte: Autoria própria, 2022.

2.3 Membranas poliméricas para células a combustível.

Diferentes materiais poliméricos podem ser utilizados como eletrólitos. Para selecionar a membrana mais apropriada deve-se ter em conta os mecanismos de transporte protônico ou aniônico das espécies químicas envolvidas. Geralmente os prótons produzidos no ânodo são transportados via canais hidrofílicos complexos das membranas. Para isto a membrana deve cumprir algumas exigências, como oferecer elevada condutividade protônica, para suportar elevados valores de correntes, apresentar perdas mínimas por resistência e uma condutividade eletrônica que esteja perto de zero. Além disso, apresentar adequada resistência mecânica e estabilidade química e eletroquímica nas condições de operação e mínima permeabilidade ao combustível ou ao oxigênio.

Geralmente, os materiais das membranas poliméricas usadas podem ser classificados em cinco grupos como, por exemplo, os ionômeros perfluorados, parcialmente perfluorados, hidrocarbonetos não fluorados, membranas aromáticas não fluoradas e blendas ácido-base. A Tabela 2 apresenta estas cinco categorias, sua estrutura, suas propriedades e seu desempenho.

Tabela 2. Estrutura e propriedades físicas dos diferentes materiais poliméricos.

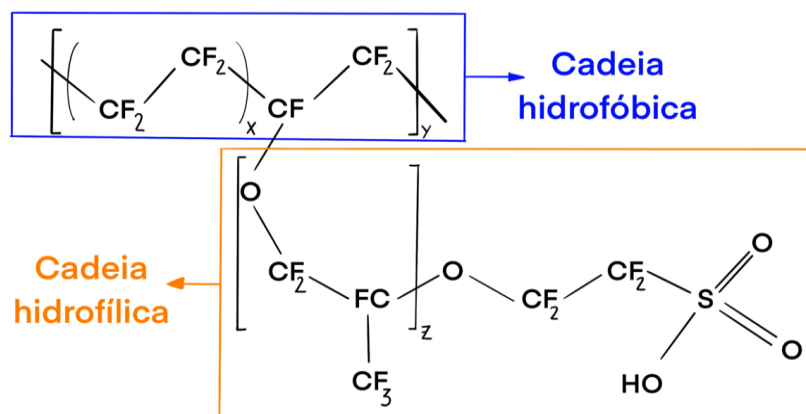
Categoria	Estrutura	Propriedades físicas	Desempenho
Membranas de hidrocarbonetos não fluorados.	Base de hidrocarboneto, modificada, tipicamente, por grupos polares.	- As membranas possuem boa resistência mecânica. - Baixa estabilidade química e térmica.	- Maus condutores de prótons - Apresentam baixa durabilidade em função do inchamento devido à incorporação de grupos polares na matriz polimérica.
Membranas não fluoradas com cadeia aromática.	Base aromática modificada com grupos de ácido sulfônico polares	- Boa resistência mecânica. - Quimicamente e termicamente estável, mesmo em altas temperaturas.	- Boa absorção de água. - Condutividade de prótons relativamente elevada.
Membranas de blendas ácido-base	Incorporação de componente ácido, em uma base de polímero alcalino	- Estáveis em ambientes oxidantes, redutores e ácidos. - Alta estabilidade térmica.	- Boa estabilidade dimensional. - Condutividade de prótons comparáveis a da Nafion.
Membranas perfluoradas	- Estruturas fluoradas como o Teflon (PTFE). - Cadeia lateral de fluorcarbono. - Agrupamentos iônicos constituídos de ions de ácido sulfônico ligado às cadeias laterais.	Estáveis tanto em ambientes redutores como oxidativos.	- Resistentes até 60.000h de trabalho. -A condutividade de prótons em membranas umidificadas é de 0,2 cm ⁻¹ . - A resistência é de 0,05 Ω cm ⁻² para membranas de 100 μm com perdas de potencial de 50 mV a 1 A cm ⁻² .
Membranas parcialmente perfluoradas	- Base de fluorcarbono. - Hidrocarbonetos ou cadeias laterais aromáticas enxertadas na estrutura, a qual pode ser modificada.	As membranas são relativamente fortes em comparação com as perfluoradas, porém degradam-se rápido.	- Menos duráveis que as perfluoradas. - Baixa performance.

Fonte: Adaptado de Smitha, 2010.

2.3.1. Membrana de ácido perfluorossulfônico (NAFION)

A membrana de ácido perfluorossulfônico, comercialmente conhecida de Nafion, é um ionômero constituído por cadeias de fluorocarbono as quais lhe proporcionam propriedades hidrofóbicas, além de uma boa estabilidade em ambiente oxidante e redutor. A temperatura ideal de operação de uma membrana Nafion está entre os 60 e os 80 °C. A Figura 5 apresenta a estrutura química da Nafion. Na cadeia principal, encontram-se ligadas as cadeias de perfluoroéter, com grupos sulfônicos terminais, os quais são os responsáveis pela característica hidrofílica da Nafion, e pela mobilidade protônica na membrana (JANNASCH, 2003; TRIPATHI e SHAHI *et al.* 2011). A sua elevada estabilidade química é atribuída da sua cadeia principal de CF (carbono e flúor).

Figura 5. Estrutura química da Nafion.



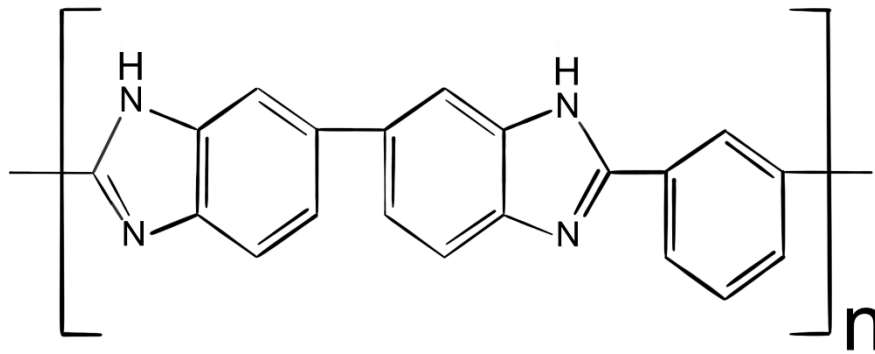
Fonte: Autoria própria, 2022.

A Nafion também apresenta boas propriedades de resistência mecânica e térmica e uma boa insolubilidade em água. Mesmo com estas vantagens, a Nafion apresenta elevado valor comercial quando comparada com outras membranas. Além disso, a Nafion é considerada poluente, devido a utilização de Flúor o qual é um produto químico contaminante ao meio ambiente, e, ele perde todas as suas qualidades em temperaturas superiores aos 80°C devido a que a Nafion precisa de uma alta hidratação, o que afeta de forma direta, a condutividade protônica da membrana. (SHAARI *et al.* 2015).

2.3.2. Membrana poli (benzimidazol) (PBI).

O poli (benzimidazol) PBI [2,2 - (m-fenileno) - 5,5 - bibenzimidazol] pertence à família de membranas não perfluoradas. Ele destaca-se por ter uma alta resistência mecânica, térmica e química e baixa solubilidade, resultado das ligações de hidrogênio intermoleculares presentes no próprio polímero. O PBI não pode transportar íons, sendo necessário fazer a dopagem com H_3PO_4 ou H_2SO_4 . (CHEN, L, 2013). A Figura 6 apresenta a estrutura química do [2, 2 – (m – fenileno) – 5, 5 – bibenzimidazol].

Figura 6. Unidade básica do poli (benzimidazol).



Fonte: Autoria própria, 2022.

Nas membranas de PBI dopadas com ácido fosfórico o mecanismo de condução dos prótons recebe o nome de Grotthuss e consiste na troca de prótons entre as formas aniônicas de um grupo ácido, através da quebra e restauração de ligação de hidrogênio. Quando o ácido fosfórico é adicionado, parte das moléculas de ácido são imobilizadas pelo próton do anel de benzimidazol enquanto outras permanecem livres. No mecanismo de Grotthuss a transferência de prótons ocorre entre duas moléculas que podem ser entre ácido-ácido, ácido-água, ácido-anel de benzimidazol.

Pires, e colaboradores (2021), desenvolveram e preparam compósitos de membranas a base de PBI e de óxido de silício (SiO_2). O SiO_2 atua como reforço mecânico e pode ajudar na mitigação do efeito conhecido como *crossover* (diminuição da resistência mecânica, permeabilidade aos combustíveis utilizados nas PEMFC permitindo que uma parte migre do ânodo para o cátodo da célula). O estudo mostrou que membranas de compósitos de PBI- SiO_2 absorveram uma maior quantidade de água em relação à

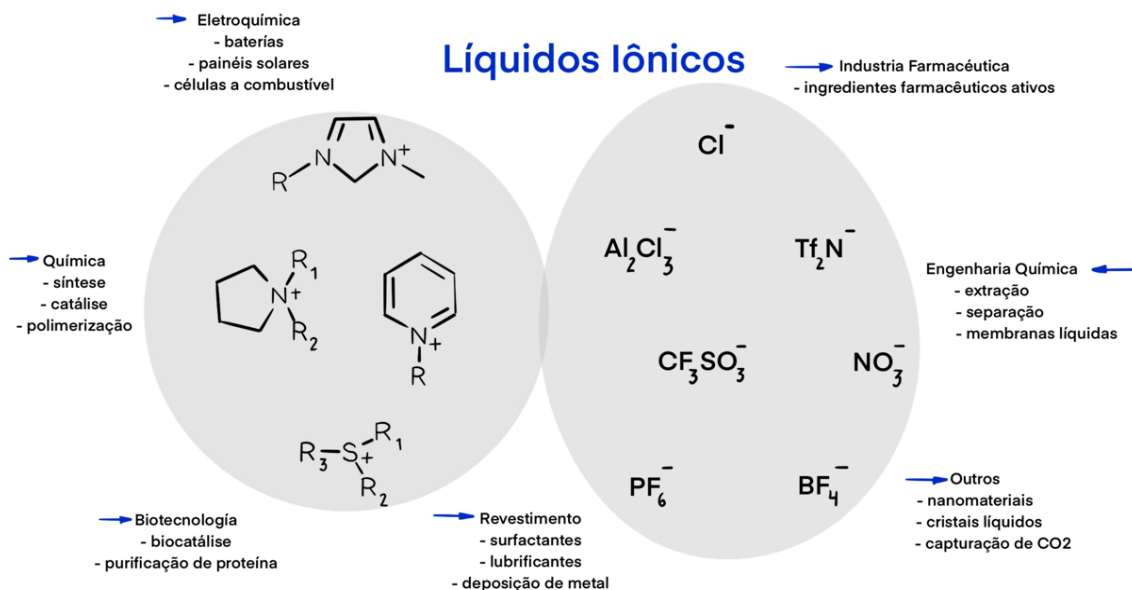
membrana pura. A análise termogravimétrica indicou que a incorporação de uma fase inorgânica não afetou a estabilidade térmica do material, uma vez que o polímero puro e seu compósito tiveram um comportamento semelhante quando foram expostos a altas temperaturas. Trindade, 2019, modificou com líquido iônico uma mistura de membranas SPEEK/PBI onde foi verificado que o uso do líquido iônico aumentou a condutividade em temperaturas elevadas e uma baixa umidade relativa, e, foi constatado, que as membranas compostas com 2,5% e 5% em peso de líquido iônico (TEA-PS. HSO₄) apresentaram maior estabilidade térmica.

2.4 Líquidos iônicos

Formados por íons (ânions e cátions) os líquidos iônicos ou LIs são compostos orgânicos, caracterizados pelas suas propriedades físicas e químicas, como um baixo ponto de fusão, negligenciável pressão de vapor além de uma ótima estabilidade química e térmica, e um alto potencial eletroquímico (MULLER, 2012).

Os sais dos LIs são caracterizados por uma interação quase inexistente, devido à combinação de um cátion volumoso com um ânion de carga deslocalizada, resultando em uma baixa tendência para cristalizar, devido à flexibilidade do ânion e a assimetria do cátion (LIANG, 2014). Essas características permitem uma ampla variedade de aplicações dos líquidos iônicos, como solventes em reações orgânicas e catalíticas, em processos de separação e extração (LARRIBA, 2013), na síntese de novos materiais ou na preparação de nanomateriais (TUNCKOL, 2012), ou em dispositivos eletroquímicos (MONTANINO, *et al.* 2013). Entre os dispositivos eletroquímicos destaca-se aqueles para a eletrólise da água ou as células a combustível onde a presença do líquido iônico favorece a estabilidade eletroquímica ou diminuem a sobretensão aumentando a produção de hidrogênio consumindo menos energia (MORRIS, 2009). A Figura 7 apresenta a combinação de diferentes cátions e ânions que podem compor os LIs e algumas de suas aplicações nas diferentes áreas da ciência.

Figura7. Aplicações dos Líquidos iônicos.



Fonte: Autoria própria, 2022.

A condutividade dos líquidos iônicos, como aqueles com o cátion dialquil imidazólio, na temperatura de 25 °C, pode variar de 0,1 a 10 mS cm⁻¹. Os LIs com cátions tetra alquil amônio, pirrolindino e piridino apresentam valores de condutividades menor, entre 0,1 e 5,0 mS cm⁻¹. Cabe destacar que, a lista de íons utilizados para a conformação dos líquidos iônicos muda constantemente e cresce, podendo existir inúmeras de combinações entre os cátions e ânions, cada um com as suas propriedades particulares para aplicações específicas.

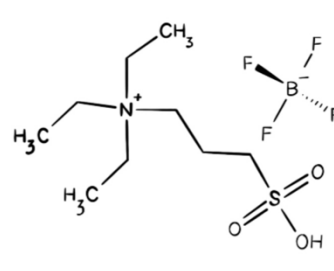
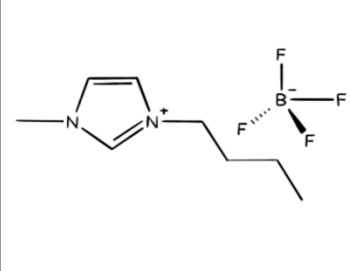
Os LIs que apresentam um ou mais sítios ativos ácidos são os de maior importância e dos quais mais estudos se têm, de acordo com as propriedades ácidas dos sítios ativos, eles são divididos em três grupos, o primeiro são os LIs ácidos de Lewis, onde os sítios ativos tem características de um ácido de Lewis, o segundo são os LIs ácidos de Bronsted, os quais tem os sítios ativos com características de ácidos próticos e o terceiro grupo são os LIs combinados de Bronsted-Lewis, onde as características dos dois ácidos coexistem (YUE, 2011).

Outra característica importante é a sua estabilidade térmica, os LIs são estáveis a temperaturas menores que 400 °C, e os fatores determinantes desta estabilidade são as densidades de carga, a acidez do próton assim como a força de expansão do grupo cátion.

O ponto de fusão abaixo da temperatura de 100°C também é uma característica atrativa, a qual está relacionada com a composição e estrutura dos íons, por consequente a escolha dos mesmos determina o ponto de fusão do líquido iônico. E como última característica tem-se as diferentes propriedades eletroquímicas, aquelas que fazem referência à estabilidade eletroquímica e a condutividade iônica, em outras palavras, é o intervalo de potencial onde ele é eletroquimicamente inerte.

O líquido iônico tetrafluoroborato de ácido de 3-trietilamônio-propanossulfônico (TEA-PS.BF₄) e o tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio (BMI.BF₄) podem ser utilizados como meio de crescimento de nanoestruturas e também como eletrólitos em diferentes reações eletroquímicas em células a combustível de membrana trocadora de prótons, a Tabela 3 mostra suas principais características, assim como a estrutura destes líquidos iônicos.

Tabela 3. Características e estrutura dos líquidos iônicos TEA-PS.BF₄ e BMI.BF₄.

Caractrística	TEA-PS.BF ₄	BMI.BF ₄
Estrutura		
Janela eletroquímica (V)	N.D	4,3
Condutância específica (S.m ⁻¹)	2,42	5,77
Densidade 10 ⁻³ (kg.m ⁻³)	1,07	1,1711
Limite Anódico (V)	N.D	2,5 vs Ag/Ag ⁺
Limite Catódico (V)	-3,6 vs Pt	-1,8 vs Ag/Ag ⁺
Índice refrativo	N.D	1,4626
Viscosidade (cP)	3,05	0,0233
Tensão superficial (mN.m ⁻¹)	N.D	45,74

Fonte: Autoria própria, 2022.

Trindade e colaboradores, 2016, modificaram a membrana SPEEK sulfonada, por imersão em solução aquosa com LI BMI.BF₄ em diferentes tempos. Estas membranas modificadas foram avaliadas por análises termogravimétricas (TGA), capacidade de troca iônica (IEC) e condutividade, onde a análise termogravimétrica indicou uma melhora na estabilidade térmica das membranas quando comparada com a membrana SPEEK pura, o

IEC mostrou que o LI interagiu com os sítios de ácido sulfônico da membrana mediante um processo de troca iônica. Também foi verificado que os valores de condutividade aumentaram com o aumento do tempo, exceto para aquelas com maior quantidade de LI que apresentaram maior resistência, resultando em uma condutividade menor.

3. METODOLOGIA.

3.1 Materiais

Foi utilizada a membrana comercial de poli (benzimidazol) (PBI) de massa molar 60.000 g mol⁻¹ (*Performance Products, INC*). Foi utilizado o líquido iônico TEA-PS.BF₄ previamente sintetizado no laboratório, hidróxido de sódio P.A e ácido clorídrico P.A.

3.2 Caracterização dos materiais

3.2.1 Análise termogravimétrica

As temperaturas de decomposição (Td) da membrana de PBI e do LI TEA-PS.BF₄ foram feitas em um analisador termogravimétrico da Perkin Elmer modelo STA 8000. As amostras, cerca de 7 mg, foram aquecidas, sob atmosfera de N₂, a taxa de 10°C/min até 800°C.

3.2.2 Absorção de LI pelas membranas de PBI.

O teste absorção do LI pela membrana de PBI foi feito em solução de LI TEA-PS.BF₄ 0,1 mol L⁻¹ a temperatura ambiente, em triplicata. Foram cortadas amostras com dimensão de 4 x 4 cm, previamente secas em estufa a 80°C, e colocadas na solução em tempos de 2, 15, 30, 45, 60 e 90 min. Após estes tempos de imersão no LI, as amostras foram secas, novamente, em estufa a 80°C, por 1 h. As membranas foram pesadas e o percentual de absorção de LI foi calculado

$$\text{Absorção de LI (\%)} = \frac{\text{massa final} - \text{massa inicial}}{\text{massa inicial}} \times 100 \quad (5)$$

3.2.3. Capacidade de troca iônica (IEC).

As membranas, previamente mergulhadas na solução de LI TEA-PS.BF₄ 0,1 mol L⁻¹ e secas, com aproximadamente 500 mg, foram pesadas e mergulhadas em 50 mL de uma solução de NaOH 0,01 M durante 12 horas à temperatura ambiente. Após este tempo, foi retirada uma alíquota de 5 mL desta solução e titulada com uma solução 0,01 M de HCl, A IEC foi calculada partir da equação (6):

$$IEC = \frac{(B-P)*0,01*10}{m} \quad (6)$$

Onde B é a quantidade de HCl em mL gasto para neutralizar 5 mL de solução de NaOH 0,02M, P é a quantidade de HCl usada para neutralizar 5 mL da solução da membrana mergulhada em NaOH 0,01 M, 10 é o fator correspondente à proporção de NaOH usado na titulação e m é a massa em gramas de membrana, utilizando-se fenolftaleína como indicador.

3.2.4. Teste de lixiviação das membranas.

As membranas, previamente mergulhadas na solução de LI TEA-PS.BF₄ 0,1 mol L⁻¹ e secas, com dimensão de 4 x 4 cm, foram pesadas e mergulhadas em água e mantidas a a 90°C por 1h. Após este tempo, foram secas a 80°C por 1 h e pesadas. O teor de lixiviação foi calculado conforme equação (7):

$$\% \text{ LIXIVIAÇÃO} = 100 - \left(\frac{\text{massa final} - \text{massa inicial}}{\text{massa inicial}} \times 100 \right) \quad (7)$$

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O interesse em estudar novos polímeros para aplicação como eletrólito em células a combustível do tipo PEMFC é descobrir materiais com alta conversão de energia, com estabilidade térmica e elevada condutividade protônica.

A incorporação dos líquidos iônicos tetrafluoroborato de ácido 3-trietilamônio-propanossulfônico (TEA-PS.BF₄) em membranas de PBI, para aplicação em células a

combustível, pode melhorar o desempenho destes dispositivos (Trindade, 2019). Esses sais orgânicos são capazes de transportar prótons devido ao seu caráter ácido-base e sua capacidade de formar ligações de hidrogênio complexas ou intermoleculares. Wang e colaboradores (2013) sugerem que os ânions do LI podem interagir com o PBI e deslocar o íon para longe dos locais de troca (N–H) do PBI. Eles podem formar um canal iônico dentro da matriz polimérica para aumentar a condutividade. Os tempos de incorporação do LI foram de 2, 15, 30, 45, 60 e 90 min e os resultados podem ser observados na Tabela 4. Os resultados apontam que a quantidade de LI absorvida pela membrana é dependente do tempo de contato, ou seja, do período durante o qual a membrana é mantida imersa em solução de LI. Em tempo superior a 60 min de imersão a membrana se dirige a um patamar de saturação, pois a quantidade de LI absorvida é menor que em tempos inferiores.

Tabela 4. Absorção do líquido iônico, capacidade de troca iônica (IEC) e lixiviação das membranas.

Membrana	Absorção do LI (%)	IEC (mEq g⁻¹)	Lixiviação (%)
PBI-02	2,56 ± 0,09	1,1	100
PBI-15	5,0 ± 0,1	1,8	96,4
PBI-30	7,0 ± 0,3	4,9	-
PBI-45	9,1 ± 0,3	3,8	-
PBI-60	11,2 ± 0,2	4,2	94,4
PBI-90	11,85 ± 0,07	6,7	-

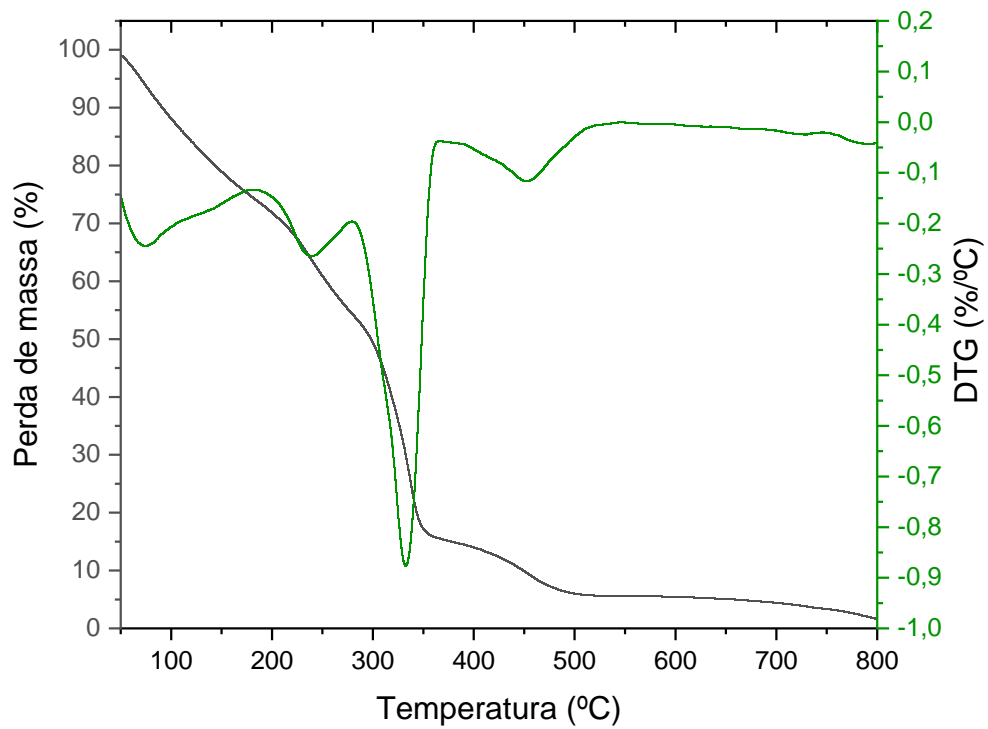
Fonte: Autoria própria, 2022.

Conforme Wang e colaboradores, 2021, acredita-se que o LI TEA-PS.BF₄ tem interações semelhantes com o PBI conforme ligações na Figura 7. No entanto, esta é ainda uma hipótese, pois outras evidências são necessárias para explicar o mecanismo de condução de íons.

A entrada de LI na membrana não é garantia que ele permaneça lá durante todo o período de operação da célula. Os ensaios de lixiviação que simulam a passagem de água em temperatura semelhante a aquela da operação da célula mostram que o processo de lixiviação é bem agressivo em todas as amostras. Entretanto, aquelas que ficaram mais tempo imersas, por 15 e 60 min no LI e, portanto, contêm quantidade maior, ainda contemplam a presença do LI em sua estrutura.

As membranas de PBI impregnadas com LI devem operar em faixa de temperatura de 150 a 190°C. A estabilidade térmica das amostras de PBI-00, PBI-45 e do LI TEA.PS-BF₄ foram avaliadas usando TGA, conforme mostrado nas Figuras 9, 10 e 11.

Figura 9. Termograma para PBI-00.



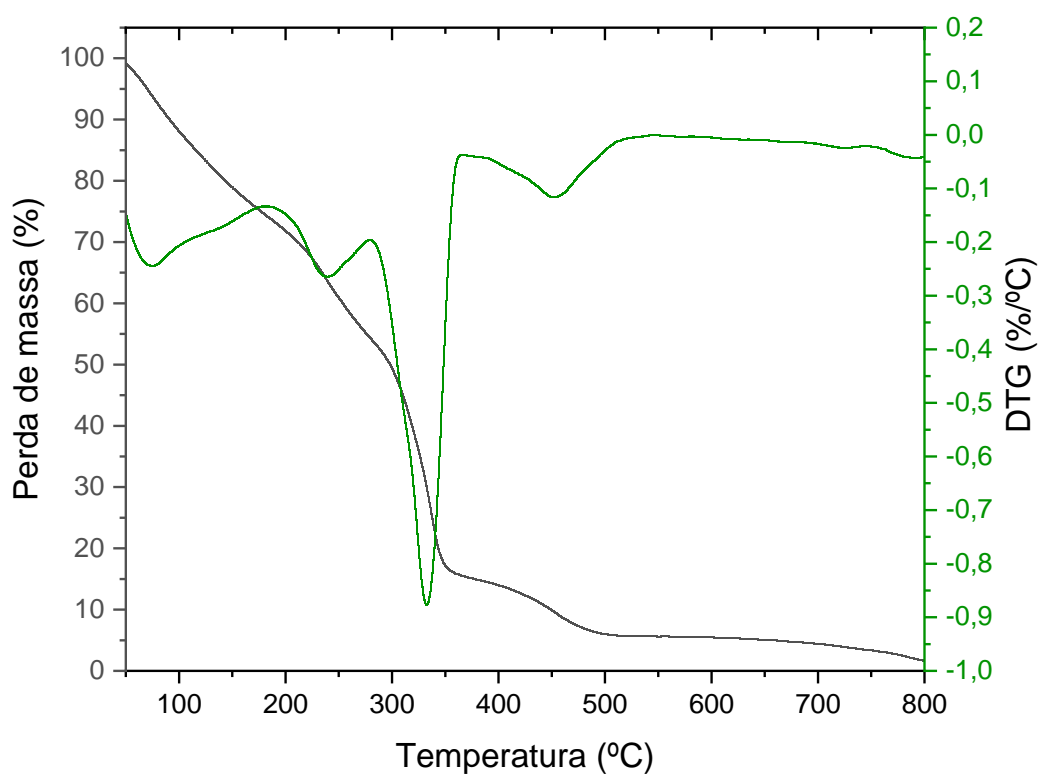
Fonte: Autoria própria, 2022.

A partir da Figura 9, pode-se concluir que a perda de massa (cerca de 10% em massa) entre os 100 e 150°C é atribuída à perda de água residual adsorvida do ar, e, o PBI-00, puro, é termicamente estável até os 300°C, acima do qual ocorreu a degradação da cadeia principal do PBI (GUO, 2021). A perda de massa por volta dos 370°C é atribuída

à estrutura do polímero e às porções orgânicas. (GHOSH e colaboradores). A posição adequada da perda de peso pode ser melhor compreendida a partir da sua derivada DTG.

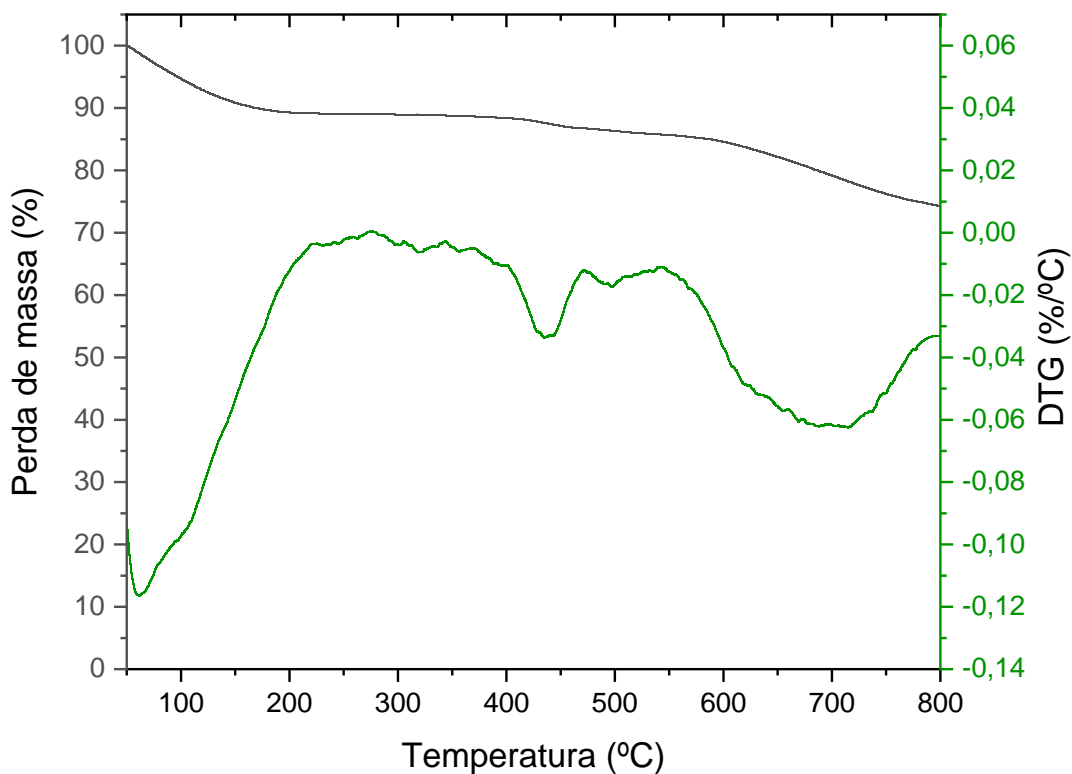
Após a imersão da membrana em LI por 45 min, a estabilidade térmica das amostras não apresentou diferença significativa do PBI puro indicando que esta quantidade de LI tem pouca influência na sua estabilidade térmica.

Figura 10. Termograma para PBI-45



Fonte: Autoria própria, 2022.

Figura 11. Termograma para o LI TEA-PS.BF₄



Fonte: Autoria própria, 2022

5. CONCLUSÃO

Foi avaliada a absorção do líquido iônico TEA-PS.BF₄ nas membranas de PBI comercial, onde verificou-se que, a quantidade presente de LI nas membranas é dependente do tempo de imersão. A capacidade de troca iônica (IEC) corrobora os valores obtidos na absorção do LI nas membranas, onde o IEC cresce conforme as amostras ficam mais tempo imersas, e observou-se um padrão diferente para a membrana PBI-30. Os testes de lixiviação demonstraram que quase 100% do LI é retirado da membrana quando ela é imersa em água na temperatura de operação da célula, e, observou-se que

aproximadamente, um 3% de LI fica na membrana. As análises de TGA indicaram uma estabilidade térmica muito próxima entre o PBI puro, e o PBI imerso em 45 min de LI.

6. REFERÊNCIAS

AMADO, R. S.; MALTA, L. F. B.; GARRIDO, F. M. S.; MEDEIROS, M. Pilhas a combustível de óxido sólido: materiais, componentes e configurações. *Química Nova*, v. 30, p. 189 – 197, 2007.

CAMPANARI, S. Opportunities and challenges, *Fuel cells*, Milan, v.18, 2020.

CHEN, L. X and BENICEWIZC, B. C. “Synthesis and properties of phenylindane-containing polybenzimidazole (PBI) for high-temperature polymer electrolyte membrane fuel cells (PEMFCs),” *J. Power Sources*, vol. 243, pp. 796–804, 2013.

DOLAN, C.; GANGI, J.; HOMANN, Q. Office of Energy Efficiency & Renewable Energy. 2019 Fuel Cell Technologies Market Report. Chicago, Illinois, 2020.

GHOSH, P.; MANDAL, S; MAJUMDAR, S; SARKAR, A; GANGULY, S.; KARGUPTA, K. Enhanced power generation, faster transient response and longer durability of HT-PEMFC using composite polybenzimidazole electrolyte membrane with optimum rGO loading. *ScienceDirect*. Kolkata, n. 45, p. 16708-16723, 2020.

GOTTESFELD, S. Mini - Micro Fuel Cells Fundamentals and Applications. Springer Science + Business Media B.V, Chapter 1, 2008.

GUO, J.; WANG, A.; JI, Q.; ZHANG, T.; TANG, H.; ZHANG, H. Protic ionic liquid-grafted polybenzimidazole as proton conducting catalyst binder for high-temperature proton exchange membrane fuel cells. *Polymer Testing*. Wuhan, n. 96, p. 1-6, 2021.

HAILE, S.M., *Acta Mater.* 2003, 51, 5981.

JANNASCH, P.; TRIPATHI, F.; SHAHI, K. Recent developments in high-temperature proton conducting polymer electrolyte membranes. *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, v. 8, p. 96-102, 2003.

JINFENG WU, XIAO ZI YUAN, HAIJIANG WANG, MAURICIO BLANCO, JONATHAN J. MARTIN, JIUJUN ZHANG *Int. J. Hydrogen Energ* 2008, 33, 1735.

KIRUBAKARAN, A; JAIN, S; NEMA, R. review on fuel cell technologies and power electronic interface. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, V.13, pp.2430–2440, 2009.

LARRIBA, M.; NAVARRO, P.; GARCIA, J.; RODRIGUEZ, F., Sep. Purif. Technol. 2013, 120, 392.

LIANG, L.; GANB, Q.; NANCARROW, P. J. Membr. Sci. 2014, 450, 407.

LUCIA, U. Overview on fuel cells. Renewable and Sustainable Energy Reviews, V.30, pp.164-169, 2014.

MEKHILEF, S. SAIDUR, R. SAFARI, A. Comparative study of different fuel cell technologies. Renewable and Sustainable Energy Reviews, V.16, pp.981–989, 2012.

MONTANINO, M.; ALESSANDRINI, F.; PASSERINI, S.; APPETECCHI, G.B., Electrochim. Acta 2013, 96, Yue, C.; Fang, D.; Liu, L.; Yi, T-F., J. Mol. Liq. 2011, 163, 99.124.

MULLER, A.; GÓRAK, A., Sep. Purif. Technol. 2012, 97, 130.

PIRES, R. S. Desenvolvimento de membranas não-fluoradas a base de PBI para aplicação em células a combustível de etanol direto de alta temperatura Dissertação (Mestrado em Ciências). Universidade de São Paulo, São Paulo, 2021.

SHAARI, N.; KAMARUDIN, S. K. Chitosan and alginate types of bio-membranes in fuel cell application: An overview. Journal of Power Sources, v. 289, p. 71 - 80, 2015.

Smitha, B.; Sridhar, S.; Khan, A.A., J. Membr. Sci. 2005, 259, 10.

TICIANELLI, E.A. Eletrocatalise das Reações de Oxidação de Hidrogenio e Redução de oxigênio. Quim nova P. 664-669. 2005.

TRINDADE, L. G. Membranas poliméricas para células a combustível: estudo de resinas trocadoras de íons combinadas com líquidos iônicos. Tesse (Doutorado em Química). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2015.

TRINDADE, L. G.; BECKER, M. R; CELSO, F., PETZHOLD, C. L.; MARTINI, E. M. A.; DE SOUZA, R. F. Modification of Sulfonated Poly (ether ether ketone) Membranes by Impregnation With the Ionic Liquid 1-butyl-3-Methylimidazolium Tetrafluoroborate for Proton Exchange Membrane Fuel Cell Applications. Polymer Engineering and Science. São Carlos, n. 56, v. 9, p. 1037-1044, 2016.

TRINDADE, L. G.; ZANCHETA, L; MARTINSA, P. C.; BORBA, K. M. N.; SANTOS, R. D. M.; PAIVA, R. D; VERMEERSCHD, L. A. F.; TICIANELLIC, E. A; DE SOUZA, M. O.; MARTINI, E. M. A. The

influence of ionic liquids cation on the properties of sulfonated poly (ether ether ketone) /polybenzimidazole blends applied in PEMFC. Polymer. São Paulo, n. 179, p. 1-11, 2019.

TUNCKOL, M. SERP, P. TOULOUSE, D. Carbon 2012, 50, 4303.

WAN, Z. CHANG, H. SHU, S. WANG, Y. TANG, H.; Energies 2014, 7,3179.

WANG, J. T.; HSU, S. L. Enhanced high-temperature polymer electrolyte membrane for fuel cells based on polybenzimidazole and ionic liquids. Electrochimica Acta. Tainan, n. 56, p. 2842-2846, 2011.