



**INSTITUTO LATINO-AMERICANO DE
TECNOLOGIA, INFRAESTRUTURA
E TERRITÓRIO**

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO
INTERDISCIPLINAR EM ENERGIA E
SUSTENTABILIDADE**

**MEMBRANAS DE POLI (BENZIMIDAZOL) COM REDE METALORGÂNICA
MIL-101 (Cr) PARA APLICAÇÃO EM CÉLULA A COMBUSTÍVEL**

DOUGLAS FELIPE GALVÃO

Foz do Iguaçu - PR
2024



**INSTITUTO LATINO-AMERICANO DE
TECNOLOGIA, INFRAESTRUTURA
E TERRITÓRIO**

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO
INTERDISCIPLINAR EM ENERGIA E
SUSTENTABILIDADE**

**MEMBRANA DE POLI (BENZIMIDAZOL) COM REDE METALORGÂNICA
MIL-101 (Cr) PARA APLICAÇÃO EM CÉLULA A COMBUSTÍVEL**

DOUGLAS FELIPE GALVÃO

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação Interdisciplinar em Energia e Sustentabilidade do Instituto Latino-Americano de Tecnologia, Infraestrutura e Território da Universidade Federal da Integração Latino-Americana, como requisito para a obtenção do título de Doutor em Energia e Sustentabilidade.

Área de concentração: Energia e Sustentabilidade

Orientadora: Profa. Dra. Márcia Regina Becker

Foz do Iguaçu
2024

Catálogo elaborado pelo Setor de Tratamento da Informação
Catálogo de Publicação na Fonte. UNILA - BIBLIOTECA LATINO-AMERICANA - PTI

G182

Galvão, Douglas Felipe.

Membrana de Poli (Benzimidazol) com Rede Metalorgânica Mil-101 (Cr) para aplicação em célula a combustível / Douglas Felipe Galvão. - Foz do Iguaçu, 2024.

97 f.: il.

Tese (Doutorado) - Universidade Federal da Integração Latino-Americana, Instituto Latino-Americano de Tecnologia, Infraestrutura e Território, Programa de Pós-Graduação Interdisciplinar em Energia e Sustentabilidade. Foz do Iguaçu - PR, 2024.

Orientadora: Profa. Dra. Márcia Regina Becker.


1. Célula a combustível de membrana trocadora de prótons (PEMFC). 2. Poli (benzimidazol). 3. Redes metalorgânicas (MOFs). 4. Copolímero. 5. Condutividade. I. Becker, Márcia Regina. II. Título.

CDU 621.351


MEMBRANA DE POLI (BENZIMIDAZOL) COM REDE METALORGÂNICA MIL-101 (Cr) PARA APLICAÇÃO EM CÉLULA A COMBUSTÍVEL

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação Interdisciplinar em Energia e Sustentabilidade do Instituto Latino-Americano de Tecnologia, Infraestrutura e Território da Universidade Federal da Integração Latino-Americana, como requisito para a obtenção do título de Doutor em Energia e Sustentabilidade.


BANCA EXAMINADORA

Documento assinado digitalmente
 **MARCIA REGINA BECKER**
Data: 25/06/2024 18:34:04-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>


Orientadora: Profa. Dra. Márcia Regina Becker
UNILA

Documento assinado digitalmente
 **LUIS EVELIO GARCIA ACEVEDO**
Data: 27/06/2024 09:30:51-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>


Prof. Dr. Luis Evelio Garcia Acevedo
UNILA

Documento assinado digitalmente
 **FERNANDA TROMBETTA DA SILVA**
Data: 25/06/2024 09:58:51-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Profa. Dra. Fernanda Trombetta
FURG

Documento assinado digitalmente
 **HARUMI OTAGURO**
Data: 26/06/2024 17:48:20-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Profa. Dra. Harumi Otaguro
UFPR

Documento assinado digitalmente
 **LETICIA GUERREIRO DA TRINDADE**
Data: 26/06/2024 20:36:02-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Profa. Dra. Letícia Guerreiro da Trindade
UNIFESP

Foz do Iguaçu, 07 de junho de 2024.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, quero agradecer à minha família, especialmente minha mãe, por sempre me apoiarem e acreditarem na minha capacidade, por tudo que fizeram e continuam fazendo por mim.

À minha esposa Ana Paula Ghizzo Alves pelo apoio, motivação e companheirismo que só me fortaleceu para continuar, mesmo nos momentos mais difíceis, e também por suportar todas as ausências devido às fases da realização da minha pesquisa.

À minha orientadora, a professora Dra. Márcia Regina Becker, pela orientação, dispêndio de tempo, paciência e disponibilidade para ajudar em todas as fases do doutorado. Também quero agradecer-lá por todo apoio que me deu referente ao estágio realizado no centro de pesquisa na Alemanha.

Ao Centro de Pesquisa de Jülich - Alemanha (Forschungszentrum Jülich), especialmente ao Dr. Carsten Korte, por ter aceitado a minha ida para o estágio no Centro e pelo apoio e atenção despendido durante o período que estive realizando a pesquisa, sou realmente grato.

Aos meus colegas e amigos do laboratório que sempre me auxiliaram quando precisei e sem eles todo o processo de pesquisa teria sido muito mais difícil. À minha colega de doutorado Samah Ellakkis, pela ajuda crucial desde o início até a finalização da tese. Agradeço também aos pesquisadores e professores do Programa de Pós-Graduação Interdisciplinar em Energia e Sustentabilidade - PPGIES, professores da UNILA - Foz do Iguaçu.

Quero agradecer também a todos os meus amigos que, mesmo que indiretamente, me apoiam e dão força para eu continuar.

Um agradecimento especial eu deixo aos meus colegas de trabalho que, por absorverem as atividades que desempenho como servidor da UNILA, permitiram me dedicar com mais tranquilidade à pesquisa.

Enfim, sou grato a todos que, de alguma forma, contribuíram, ajudaram e me motivaram a finalizar todas as fases dos meus estudos.

GALVÃO, Douglas Felipe. Membrana de poli (benzimidazol) com rede metalorgânica MIL-101 (Cr) para aplicação em célula a combustível. 2024. 97 f. Tese (Doutorado em Energia e Sustentabilidade) – Universidade Federal da Integração Latino-Americana, Foz do Iguaçu.

RESUMO

Para atender à crescente demanda de energia elétrica tem-se utilizado principalmente os combustíveis derivados de petróleo. À medida que a disponibilidade deste insumo está diminuindo, a utilização de energias renováveis parece ser um caminho a seguir como alternativa. O desenvolvimento de novos materiais e dispositivos para a geração de energia por meio de energias renováveis, como as células a combustível de membrana trocadora de próton (PEMFC), ganha relevância. De forma geral, as PEMFCs que utilizam gás hidrogênio como combustível, geram energia emitindo como subproduto água e calor. Grande parte dos desafios da tecnologia podem ser minimizados com a utilização das PEMFCs em temperaturas mais altas, pois há maior tolerância ao envenenamento do catalisador de platina por monóxido de carbono e a possibilidade de utilização de fontes de H₂ reformado de hidrocarbonetos (metano, por exemplo). As membranas de poli (benzimidazol) (PBI) dopadas com ácido fosfórico permitem a operação da PEMFC em temperaturas elevadas (100-180 °C), havendo ainda a possibilidade de melhoria das características do PBI com a adição de compósitos à matriz polimérica. Nesse sentido, estruturas que têm ganhado relevância são as redes metalorgânicas (MOFs). As características das MOFs que têm gerado interesse estão relacionadas com a elevada área de superfície, a abundância dos locais ativos e a estabilidade térmica. A presente pesquisa teve como objetivo avaliar os efeitos da aplicação do copoli (estireno/divinil-benzeno) e da MOF MIL-101 (Cr) à matriz de membrana polimérica trocadora de prótons de PBI, utilizada como eletrólito em célula a combustível. Para isso foram preparadas membranas de PBI, com ou sem a adição do copoli (estireno/divinil-benzeno), e a MOF MIL-101 (Cr), com diferentes proporções (1, 2, 3, 5 e 10%), avaliando-se as características das membranas produzidas. As membranas confeccionadas apresentaram homogeneidade e boa maleabilidade, absorção máxima de água de 7,9±0,6% para a amostra com 1% da MOF MIL-101 (Cr) e o ângulo de contato em graus diminuiu com a adição da MOF de 83, para o PBI puro, para 62 na membrana de PBI com o copolímero e 10% de MOF. O valor máximo de absorção de PA foi de 69±8% para a membrana de PBI com 10% de MOF e de ADL foi de 2,2, para a mesma membrana, mesmo valor determinado para a membrana de PBI puro. A análise termogravimétrica demonstrou que, mesmo com a adição do copoli (estireno/divinil-benzeno) e da MOF MIL-101 ao polímero PBI, as membranas mantiveram boa estabilidade térmica. A condutividade de prótons das membranas produzidas aumentou com a elevação da temperatura (de 40 a 160 °C) e, para a membrana com 10% de MOF, a condutividade foi maior que para a membrana de PBI puro, exceto na temperatura de 120 °C. Para as membranas produzidas com PBI e o copolímero, a adição da MOF parece auxiliar no aumento da condutividade. Todas as amostras, excetuando-se a com 2% da MOF, apresentaram maior condutividade que a membrana de PBI com o copolímero e sem a MOF. Nos testes em uma célula de bancada, a amostra de PBI com 3% de MOF apresentou valor maior de condutividade que a de PBI comercial (1,27 x 10⁻³ e 8,0 x 10⁻⁴ S cm⁻², respectivamente), tendo a amostra de PBI com 1% de MOF exibido o valor mais baixo de condutividade (3,3x 10⁻⁴ S cm⁻²). Os valores de OCP encontrados foram de 0,93 V, 0,71 V e 0,63 V, para as membranas com 3% de MOF, 1% de MOF e com o copolímero e 3% de MOF, respectivamente. Os resultados obtidos demonstram que as membranas produzidas têm boas possibilidades de uso em PEMFCs.

Palavras-chave: PEMFC; poli (benzimidazol); MOF; copolímero; condutividade.

GALVÃO, Douglas Felipe. Membrana de poli(bencimidazol) con red metal-orgánica MIL-101 (Cr) para aplicación en pilas de combustible. 2024. 97 f. Tesis (Doctorado en Energía y Sostenibilidad) – Universidad Federal de Integración Latinoamericana, Foz do Iguaçu.

RESUMEN

Para satisfacer la creciente demanda de energía eléctrica se han utilizado principalmente combustibles derivados del petróleo. A medida que la disponibilidad de este insumo está disminuyendo, el uso de energías renovables parece ser un camino a seguir como alternativa. El desarrollo de nuevos materiales y dispositivos para la generación de energía mediante energías renovables, como las pilas de combustible de membrana de intercambio de protones (PEMFC), está ganando relevancia. En general, las PEMFC que utilizan gas hidrógeno como combustible generan energía emitiendo agua y calor como subproducto. La mayoría de los desafíos de la tecnología pueden minimizarse con el uso de PEMFC a temperaturas más altas, ya que existe una mayor tolerancia al envenenamiento del catalizador de platino por monóxido de carbono y la posibilidad de utilizar fuentes de hidrocarburos reformados con H₂ (metano, por ejemplo). Las membranas de polibencimidazol (PBI) dopadas con ácido fosfórico permiten el funcionamiento de PEMFC a altas temperaturas (100-180 °C), con la posibilidad de mejorar las características de PBI con la adición de compuestos a la matriz polimérica. En este sentido, las estructuras que han cobrado relevancia son las redes metal-orgánicas (MOF). Las características de los MOF que han generado interés están relacionadas con la gran superficie, la abundancia de sitios activos y la estabilidad térmica. La presente investigación tuvo como objetivo evaluar los efectos de la aplicación de copoli (estireno/divinilbenceno) y MOF MIL-101 (Cr) a la matriz de membrana polimérica de intercambio de protones PBI, utilizada como electrolito en una celda de combustible. Para ello se prepararon membranas de PBI, con o sin adición de copoli (estireno/divinilbenceno), y MOF MIL-101 (Cr), con diferentes proporciones (1, 2, 3, 5 y 10%), evaluando las características de las membranas producidas. Las membranas fabricadas mostraron homogeneidad y buena maleabilidad, absorción máxima de agua de 7,9±0,6% para la muestra con 1% de MOF MIL-101 (Cr) y el ángulo de contacto en grados disminuyó con la adición de MOF de 83, para PBI puro. a 62 en la membrana de PBI con el copolímero y 10% de MOF. El valor máximo de absorción de PA fue de 69 ± 8% para la membrana de PBI con 10% de MOF y el ADL fue de 2,2 para la misma membrana, el mismo valor determinado para la membrana de PBI pura. El análisis termogravimétrico demostró que, incluso con la adición de copoli (estireno/divinilbenceno) y MOF MIL-101 al polímero PBI, las membranas mantuvieron una buena estabilidad térmica. La conductividad de protones de las membranas producidas aumentó con el aumento de la temperatura (de 40 a 160 °C) y, para la membrana con 10% de MOF, la conductividad fue mayor que para la membrana de PBI pura, excepto a la temperatura de 120 °W. Para las membranas producidas con PBI y el copolímero, la adición de MOF parece ayudar a aumentar la conductividad. Todas las muestras, excepto la que tenía 2% de MOF, mostraron una conductividad mayor que la membrana de PBI con el copolímero y sin MOF. En pruebas en celda de banco, la muestra de PBI con 3% de MOF mostró un valor de conductividad mayor que el PBI comercial (1,27 x 10⁻³ y 8,0 x 10⁻⁴ S cm⁻², respectivamente), siendo la muestra de PBI con 1% MOF presenta el valor de conductividad más bajo (3,3x 10⁻⁴ S cm⁻²). Los valores de OCP encontrados fueron 0,93 V, 0,71 V y 0,63 V, para las membranas con 3% MOF, 1% MOF y el copolímero y 3% MOF, respectivamente. Los resultados obtenidos demuestran que las membranas producidas tienen buenas posibilidades de uso en PEMFC.

Palabras clave: PEMFC; poli (bencimidazol); MOF; copolímero; conductividad.

GALVÃO, Douglas Felipe. Poly(benzimidazole) membrane with MIL-101 (Cr) metal-organic framework for fuel cell application. 2024. 97 f. Thesis (Doctorate in Energy and Sustainability) – Federal University of Latin American Integration, Foz do Iguaçu.

ABSTRACT

To meet the growing demand for electrical energy, petroleum-derived fuels have been used mainly. As the availability of this input is decreasing, the use of renewable energy seems to be a way forward as an alternative. The development of new materials and devices for generating energy through renewable energy, such as proton exchange membrane fuel cells (PEMFC), is gaining relevance. In general, PEMFCs that use hydrogen gas as fuel generate energy by emitting water and heat as a by-product. Most of the challenges of the technology can be minimized with the use of PEMFCs at higher temperatures, as there is greater tolerance to poisoning of the platinum catalyst by carbon monoxide and the possibility of using sources of H₂ reformed hydrocarbons (methane, for example). Poly(benzimidazole) (PBI) membranes doped with phosphoric acid allow PEMFC operation at high temperatures (100-180 °C), with the possibility of improving PBI characteristics with the addition of composites to the polymer matrix. In this sense, structures that have gained relevance are metal-organic networks (MOFs). The characteristics of MOFs that have generated interest are related to the high surface area, the abundance of active sites and thermal stability. The present research aimed to evaluate the effects of applying copoly (styrene/divinyl-benzene) and MOF MIL-101 (Cr) to the PBI proton exchange polymeric membrane matrix, used as an electrolyte in a fuel cell. For this purpose, PBI membranes were prepared, with or without the addition of copoly (styrene/divinyl-benzene), and MOF MIL-101 (Cr), with different proportions (1, 2, 3, 5 and 10%), evaluating the characteristics of the membranes produced. The manufactured membranes showed homogeneity and good malleability, maximum water absorption of 7.9±0.6% for the sample with 1% of MOF MIL-101 (Cr) and the contact angle in degrees decreased with the addition of MOF of 83, for pure PBI, to 62 in the PBI membrane with the copolymer and 10% MOF. The maximum PA absorption value was 69±8% for the PBI membrane with 10% MOF and ADL was 2.2 for the same membrane, the same value determined for the pure PBI membrane. Thermogravimetric analysis demonstrated that, even with the addition of copoly (styrene/divinyl-benzene) and MOF MIL-101 to the PBI polymer, the membranes maintained good thermal stability. The proton conductivity of the membranes produced increased with increasing temperature (from 40 to 160 °C) and, for the membrane with 10% MOF, the conductivity was higher than for the pure PBI membrane, except at the temperature of 120 °C. For membranes produced with PBI and the copolymer, the addition of MOF appears to help increase conductivity. All samples, except the one with 2% MOF, showed higher conductivity than the PBI membrane with the copolymer and without the MOF. In tests in a bench cell, the PBI sample with 3% MOF showed a higher conductivity value than the commercial PBI (1.27 x 10⁻³ and 8.0 x 10⁻⁴ S cm⁻², respectively), with the PBI sample with 1% MOF exhibiting the lowest conductivity value (3.3x 10⁻⁴ S cm⁻²). The OCP values found were 0.93 V, 0.71 V and 0.63 V, for the membranes with 3% MOF, 1% MOF and the copolymer and 3% MOF, respectively. The results obtained demonstrate that the membranes produced have good possibilities for use in PEMFCs.

Keywords: PEMFC; poly (benzimidazole); MOF; copolymer; conductivity.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Esquema de uma célula a combustível	17
Figura 2 – Esquema com as partes de uma célula a combustível PEMFC	21
Figura 3 – Estrutura química da Nafion	22
Figura 4 – Estrutura do poli-(2,2'-m-fenileno-5,5'-bibenzimidazol)	25
Figura 5 – Mecanismo veicular de transporte de prótons	27
Figura 6 – Mecanismos de Grotthus de PBI dopado com ácido fosfórico: (a) transferência de prótons água-ácido (b) transferência de prótons através de uma cadeia de ácido fosfórico e (c) transferência de prótons do anel benzimidazol-ácido fosfórico.	28
Figura 7 – Reação ácido-base entre o <i>m</i> -PBI e dois ácidos monopróticos para formar íons PBI.	29
Figura 8 – Esquema representando a dopagem do PBI com PA.	30
Figura 9 – Estrutura da MOF MIL-101 (Cr)	34
Figura 10 – Procedimentos utilizados para a preparação das membranas produzidas com PBI dissolvido em DMAc	39
Figura 11 – Imagem ilustrativa das membranas produzidas com copoli (estireno divinil-benzeno) durante a secagem	41
Figura 12 – Procedimentos utilizados para a preparação das membranas de PBI com a MOF MIL-101 e com o copolímero (estireno-divinilbenzeno) e a MOF MIL-101	42
Figura 13 - Esquema da estrutura das cadeias do PBI e da rede do copoli (estireno/divinil-benzeno) nas cadeias do PBI, com a MOF MIL-101	43
Figura 14 – Imagem ilustrativa da célula utilizada para as medidas de EIE	48
Figura 15 – Membranas de PBI obtidas pela dissolução em diferentes solventes MSA (a), DMSO (b) e DMAc (c), após secagem	52
Figura 16 – Solubilidade das membranas em DMAc. Membrana de PBI puro após uma hora em DMAc (a,c); Membrana de PBI com copoli (estireno/divinil-benzeno) após 1h (b,d), 10h (e) e 48h (f) em DMAc	56-57
Figura 17 – Solução de PBI na placa de petri (a) e membranas de PBI após secagem na estufa (b) e (c)	58
Figura 18 – Imagens das membranas produzidas de PBI/ST-DVB (a), PBI/MIL-101-1 (b), PBI/ST-DVB/MIL-101-1 (c), PBI/MIL-101-2 (d), PBI/ST-DVB/MIL-101-2 (e), PBI/MIL-101-3 (f), PBI/ST-DVB/MIL-101-3 (g), PBI/MIL-101-5 (h),	

PBI/ST-DVB/MIL-101-5 (i), PBI/MIL-101-10 (j), PBI/ST-DVB/MIL-101-10 (k)	60
Figura 19 - Microscopia eletrônica de varredura da superfície (a, c, e, g, i, k) e da seção transversal (b, d, f, h, j, l) das amostras de PBI, PBI/MIL-101-3 e 10, PBI/ST-DVB e PBI/ST-DVB/MIL-3 e 10, respectivamente	62-63
Figura 20 - Porcentagem de perda de massa por lixiviação das membranas produzidas, em água destilada a 80 °C, por 48h	69
Figura 21 - Termograma e Derivada da análise termogravimétrica do PBI, PBI/ST-DVB e PBI/MIL-101-10	74
Figura 22 - Análise Térmica Diferencial das membranas de PBI, PBI/ST-DVB e PBI/MIL-101-10	75
Figura 23 - Difratomogramas da MOF MIL-101 e das membranas de PBI, PBI/MIL-101-5 e PBI/MIL-101-10	77
Figura 24 - Espectro de impedância das amostras de PBI/ST-DVB/MIL-101-5 (a) e PBI/MIL-101-10 (b) nas temperaturas de 40 °C a 160 °C	79
Figura 25 - Circuitos equivalentes utilizados para estudar o comportamento das membranas produzidas	80
Figura 26 - Gráfico de Arrhenius para as resistências R1, R2, R3, R1+R2, R2+R3 e R1+R2+R3 da membrana de PBI/ST-DVB/MIL-101-1	81
Figura 27 - Valores da condutividade calculada das membranas produzidas, nas temperaturas de 40 a 160 °C e sem umidade	82
Figura 28 - MEA com membrana de PBI/MIL-101-10 com fratura	86
Figura 29 - Diagrama de Nyquist das membranas de PBI comercial, Nafion 117, PBI/MIL-101-1, PBI/MIL-101-3 e PBI/ST-DVB/MIL-101-3, fosfonadas e em potencial E = 0,6 V	87
Figura 30 - curvas de potencial e densidade de potência em função da densidade de corrente do PBI comercial após fosfonação, Nafion 117, PBI/MIL-101-1, PBI/MIL-101-3 e PBI/ST-DVB/MIL-101-3 após fosfonação	88

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Tipos de células a combustível, temperatura de operação, eficiência elétrica e reação eletroquímica que ocorre na célula	20
Tabela 2 – Condições de proporção da MOF MIL-101 para a preparação das membranas e a denominação das membranas produzidas	43
Tabela 3 – Parâmetros de preparação das membranas de PBI com DMAc	53
Tabela 4 – Valores dos coeficientes α e β para as membranas de PBI	54
Tabela 5 – Valores de d_0 para as membranas de PBI preparadas a partir de solução de DMAc.....	55
Tabela 6 - Porcentagem de absorção de água das membranas produzidas	65
Tabela 7 - Medida do ângulo de contato entre uma gota de água e a superfície das membranas produzidas.	67-68
Tabela 8 – Valores de absorção de PA e ADL das membranas produzidas	71
Tabela 9 - Comparação do ADL com o valor máximo de condutividade das membranas de PBI, PBI/MIL-101-X e PBI/ST-DVB/MIL-101-X	83-84
Tabela 10 - Valores de condutividade das membranas de PBI comercial, Nafion 117, PBI/MIL-101-1, PBI/MIL-101-3 e PBI/ST-DVB/MIL-101-3	87
Tabela 11 - OCP, densidade de corrente máxima e densidade de potência máxima das membranas PBI comercial, Nafion 117, PBI/MIL-101-1, PBI/MIL-101-3 e PBI/ST-DVB/MIL-101-3.	89

LISTA DE SIGLAS

AC	Corrente alternada
ADL	Nível de dopagem da membrana (Acid Doping Level)
AFC	Célula a combustível alcalina
CaC	Célula a combustível
DC	Corrente direta constante
DMAc	Dimetilacetamida
DMF	N,N dimetilformamida
DMSO	Dimetilsulfóxido
DR-X	Difratômetro de raio-X
DTA	Análise Térmica Diferencial
DTG	Derivada da Termogravimetria
EDS	Detector de Energia Dispersiva
EIE	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica
EPH	Eletrodo Padrão de Hidrogênio
FT-IR	Infravermelho por transformada de Fourier
FA	Ácido fórmico
MCFC	Célula a combustível de carbono fundido
MEA	Conjunto Membrana/Eletrodo
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MOF	Redes metalorgânicas
MSA	Ácido metanossulfônico
NASA	National Aeronautics and Space Administration
NMP	N-metil-2-pirrolidona
OCP	Potencial de circuito aberto
PA	Ácido fosfórico
PAN	Poli (acrilonitrila)
PA-PBI	Membrana de PBI dopada com ácido fosfórico
PAFC	Célula a combustível de ácido fosfórico
PEEK	Poli (éter-éter-cetona)
PBI	Polibenzimidazol
PEMFC (Proton exchange membrane fuel cell)	Célula a combustível de membrana trocadora de prótons
Pt	Platina
PSU	Poli (sulfona)
PVA	Álcool poli (vinílico)
SA	Ácido sulfúrico
SOFC	Célula a combustível de óxido sólido
TGA	Análise Termogravimétrica
TFA	Ácido trifluoroacético

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	12
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	14
2.1 CÉLULAS A COMBUSTÍVEL.....	14
2.1.1 Tipos de Células a Combustível.....	15
2.1.2 Célula a Combustível de Membrana trocadora de Prótons (PEMFC).....	18
2.2 POLI (BENZIMIDAZOL).....	21
2.2.1 Transporte de prótons no poli (benzimidazol).....	23
2.2.2 Dopagem da membrana de PBI com ácido fosfórico.....	26
2.3 REDES METALORGÂNICAS E SEU USO EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEL.....	29
2.3.1 MOF MIL-101 (Cr).....	31
3 OBJETIVOS.....	34
3.1 OBJETIVO GERAL.....	34
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	34
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	35
4.1 MATERIAIS.....	35
4.2 PREPARAÇÃO DAS MEMBRANAS.....	35
4.2.1 Dissolução do PBI e estudo do controle das espessuras das membranas produzidas.....	35
4.2.2 Membranas de compósitos de PBI com ou sem o copoli (estireno/divinil-benzeno) e MOF MIL-101.....	37
4.3 DOPAGEM DAS MEMBRANAS PREPARADAS COM ÁCIDO FOSFÓRICO (PA), ABSORÇÃO DE PA E CÁLCULO DO ADL.....	41
4.4 CARACTERIZAÇÃO DAS MEMBRANAS.....	42
4.4.1 Teste de Inchamento das membranas.....	42
4.4.2 Medida do Ângulo de Contato.....	42
4.4.3 Determinação do grau de lixiviação das membranas produzidas.....	43
4.4.4 Difractometria de Raios-X (DR-X).....	43
4.4.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	43
4.4.6 Análise Termogravimétrica e Análise Térmica Diferencial (TGA/DTA).....	44
4.4.7 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica das Membranas.....	44
4.5 PREPARAÇÃO E MONTAGEM DO CONJUNTO MEMBRANA-ELETRODOS (MEA).....	45
4.6 DETERMINAÇÃO DAS CURVAS DE POLARIZAÇÃO.....	46
4.7 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA DOS MEAs.....	47
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	48
5.1 SOLUBILIDADE E PREPARO DAS MEMBRANAS DE PBI.....	48
5.2 TESTE DE SOLUBILIDADE DA MEMBRANA DE PBI COM COPOLI (ESTIRENO/DIVINIL-BENZENO) EM DMAc.....	53
5.3 AVALIAÇÃO VISUAL E MORFOLÓGICA, POR MEV, DAS MEMBRANAS DE PBI E SEUS COMPÓSITOS COM COPOLI (ESTIRENO/DIVINIL-BENZENO) E A MOF MIL-101.....	54

5.4	TESTE DE INCHAMENTO DAS MEMBRANAS.....	62
5.5	MEDIDA DO ÂNGULO DE CONTATO.....	64
5.6	TESTE DE LIXIVIAÇÃO DAS MEMBRANAS.....	66
5.7	MEMBRANAS DOPADAS COM ÁCIDO FOSFÓRICO (PA) E ADL.....	67
5.8	ESTABILIDADE TÉRMICA DAS MEMBRANAS.....	70
5.9	AVALIAÇÃO DA CRISTALINADE DAS MEMBRANAS POR DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X (DRX).....	73
5.10	CONDUTIVIDADE DE PRÓTONS DAS MEMBRANAS.....	75
5.11	DESEMPENHO NA CÉLULA A COMBUSTÍVEL.....	82
6	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	88
	REFERÊNCIAS.....	90

1 INTRODUÇÃO

Os combustíveis fósseis são fontes de energia finitas e, como alternativa à sua utilização, as energias renováveis parecem ser um caminho a seguir. Grande parte das energias renováveis (eólica, solar térmica, eletricidade solar com células fotovoltaicas, energia de biomassa) são oriundas da radiação solar, a qual não irá se esgotar e não causa poluição.

Dentre as energias renováveis, a utilização do hidrogênio ganha relevância, pois há reserva abundante deste elemento, virtualmente ilimitada. Sua utilização não gera gases do efeito estufa, como por exemplo, o gás carbônico (CO_2) e o gás metano (CH_4), pois não há carbono em sua estrutura (RIFKIN, 2003).

O hidrogênio também tem a vantagem de poder ser obtido por diversas formas, desde os combustíveis fósseis como o petróleo, fontes renováveis ou até mesmo a água. A geração de energia elétrica por meio do hidrogênio pode ser realizada diretamente pela sua queima em motores de combustão e turbinas ou então no seu uso em células a combustível (CaCs). A operacionalidade, a ausência de partes móveis, além de serem silenciosas e até duas vezes e meia mais eficientes que os motores de combustão interna, evidenciam a superioridade das células a combustível como tecnologia em relação aos ciclomotores para geração de energia (RIFKIN, 2003).

As CaCs podem ser utilizadas tanto em veículos, substituindo os motores a combustão, como em dispositivos estacionários, fornecendo energia para casas, edifícios e hospitais. Há também a possibilidade de uso na alimentação de pequenos dispositivos móveis como smartphones, tablets, laptops ou computadores.

Essa tecnologia, apesar de ser comprovadamente eficiente, necessita de melhorias para que seja viável economicamente e amplamente utilizada no país. Se por um lado, na Alemanha, por exemplo, o uso de células a combustível está bastante consolidado, no Brasil o seu uso ainda é incipiente, por uma série de fatores: institucionais, tributários, de cultura empresarial e, principalmente, pelas dificuldades da pesquisa nessa área da tecnologia se consolidar e ser continuada (ANDRADE; LORENZI, 2015).

Este trabalho, alinhado com a proposta de viabilizar e desenvolver as CaCs, busca estudar o material eletrólito polimérico utilizado em células a combustível do tipo membrana trocadora de próton (PEMFC) visando melhorar o seu desempenho.

Um dos principais desafios das CaCs é a sua operação em temperaturas mais elevadas (100-180 °C), principalmente pela impossibilidade do material eletrólito manter boa estabilidade mecânica e de transporte de prótons com a elevação da temperatura.

O polímero poli (benzimidazol) PBI, dopado com ácido fosfórico, tem ganhado relevância nesse sentido, pois possui boa estabilidade térmica e mecânica, além de manter a condutividade de prótons em temperaturas mais elevadas (HARILAL *et al.*, 2020; HU *et al.*, 2020). Entretanto, as membranas de PBI necessitam de melhorias para que se tornem viáveis e amplamente utilizadas como eletrólito em PEMFCs.

O objetivo do presente estudo foi preparar membranas de compósitos de PBI, com qualidade adequada ao uso em CaC, com o copoli (estireno/divinil-benzeno) e a rede metalorgânica (MOF) MIL-101 (Cr), esta última em diferentes proporções de mistura.

As membranas produzidas foram caracterizadas quanto a capacidade de absorção de água, a lixiviação da MOF, a capacidade de absorção de ácido fosfórico (PA), o nível de dopagem das membranas com PA, análise visual e por microscopia eletrônica de varredura (MEV), análise termogravimétrica (TGA) e condutividade protônica. Além disso, avaliou-se a membrana por meio de sua aplicação em uma célula a combustível de bancada.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 CÉLULAS A COMBUSTÍVEL

As células a combustível (CaCs) são dispositivos eletroquímicos que transformam energia de combustíveis (energia química) em energia elétrica de forma direta, podendo ter somente como subprodutos água e calor. A estrutura de uma célula consiste em um eletrólito que está em contato com um ânodo (eletrodo de combustível) e um cátodo (eletrodo oxidante), ambos porosos (ALDABÓ, 2004).

As CaCs que utilizam hidrogênio como combustível têm como vantagens a redução na emissão de poluentes, pois só há geração de água e calor, porém, outros combustíveis como o etanol e o metanol também podem ser utilizados. Na Figura 1 é possível visualizar a estrutura de uma célula a combustível que utiliza H_2 .

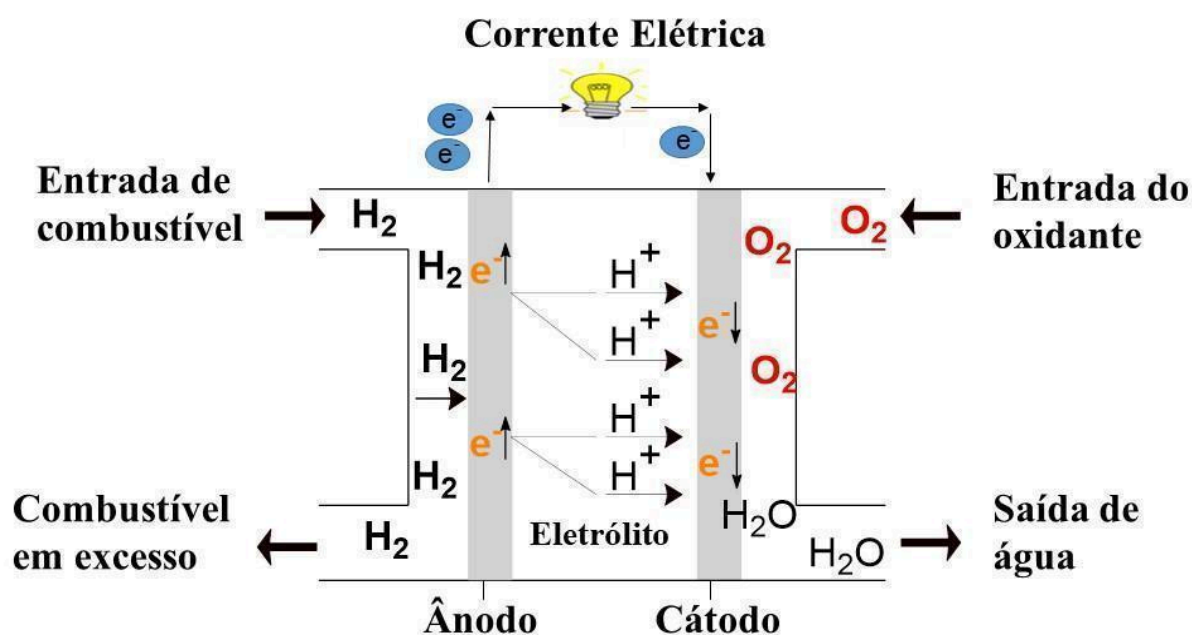
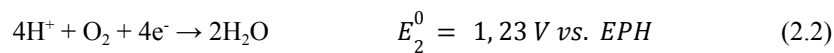
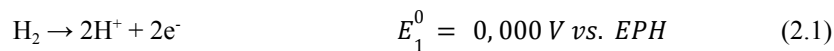


Figura 1 - Esquema de uma célula a combustível.
Fonte: Autoria própria.

O combustível (H_2) chega até a CaC por meio de um fluxo contínuo de gás, entrando em contato com o ânodo onde é oxidado. São gerados então elétrons e prótons, como visualizado na Figura 1, conforme a Equação 2.1. Os elétrons liberados na oxidação fluem pelo circuito externo, produzindo energia elétrica, e chegam até o cátodo, reduzindo o agente oxidante (O_2 ou ar). Os prótons (H^+) gerados durante a oxidação do combustível, passam pelo eletrólito e reagem com o O_2 ou ar, gerando calor e água, de acordo com a equação 2.2:



Nas equações, E_i^0 são os potenciais do eletrodo *versus* o eletrodo padrão de hidrogênio (EPH). Estas reações eletroquímicas correspondem à reação de combustão do hidrogênio em água, Equação 2.3:



Conforme os eletrodos da célula são alimentados com os gases reagentes, ocorre uma diferença de potencial entre eles que, em circuito aberto, corresponde ao potencial reversível da dupla H_2/O_2 , equivalente a 1,23 V a 25 °C (TICIANELLI; GONZALEZ, 2013).

Existem mais de um tipo de CaC para a produção de energia e, usualmente, a classificação delas se dá pelo tipo de eletrólito utilizado. Algumas das células mais utilizadas são: Célula a combustível alcalina (AFC), de ácido fosfórico (PAFC), de carbonato fundido (MCFC), de óxido sólido (SOFC) e de membrana trocadora de prótons (PEMFC) (LINDORFER; ROSENFELD; BÖHM; 2020; CAMPANARI; GUANDALINI; 2019; ALDABÓ, 2004).

2.1.1 Tipos de Células a Combustível

A AFC foi desenvolvida pela *National Aeronautics and Space Administration*

(NASA) dos Estados Unidos, com objetivo de aplicação espacial, baseada em pesquisas realizadas em 1930. É uma célula a combustível com faixa de operação entre 200 e 240°C, utiliza como combustível o hidróxido de potássio (KOH) 45% e a pressão de 40 a 55 atm. Com tais parâmetros, o desempenho da célula é de 0,78V e 800 mA cm⁻². O ânodo consiste em eletrodo poroso de níquel (Ni) e o cátodo de óxido de níquel (NiO) poroso.

Apesar da AFC apresentar vantagens como ter um eletrólito mais barato, o KOH acaba sendo muito corrosivo, deteriorando o catalisador de forma mais rápida se comparada às PEMFC, por exemplo. Além disso, este tipo de tecnologia tem sido abandonada por problemas de contaminantes e requer oxigênio puro, pois o CO₂ presente nos combustíveis reconstituídos reage com o KOH e forma um carbonato que reduz a mobilidade dos íons no eletrólito (ALDABÓ, 2004).

A PAFC foi desenvolvida nos anos 1960, tendo como eletrólito uma solução concentrada de ácido fosfórico (H₃PO₄) que atua como condutor de íons H⁺ formados por dissociação de forma espontânea do ácido, mantendo estabilidade térmica razoável em temperaturas de operação de 150 a 220 °C. A eficiência apresentada pela PAFC é de 40 a 45% e vida útil de mais de 40.000 h (LINDORFER; ROSENFELD; BÖHM; 2020; CAMPANARI; GUANDALINI, 2019).

A MCFC não utiliza metais nobres e caros (como a platina) no catalisador, pois na faixa de temperatura de trabalho da célula (600-700 °C) a cinética da reação é favorecida. Assim, utiliza-se um ânodo de 10% de liga de níquel (Ni) ou Cromo (Cr) ou liga de níquel-alumínio, enquanto o cátodo é de óxido de Ni e lítio (Li). Entretanto, a alta temperatura do sal fundido é corrosiva para as partes metálicas da célula, podendo ocorrer, no cátodo, a dissolução e interconexão de Ni. Sob pressão, pode haver a evaporação progressiva tornando a vida útil da célula menor, o que acaba sendo um desafio para o desenvolvimento deste tipo de célula (LINDORFER; ROSENFELD; BÖHM; 2020).

As células SOFC geralmente têm o eletrólito da família dos metais sólidos óxidos, um material cerâmico como o óxido de zircônio dopado com ítrio. A faixa de temperatura de operação da célula é de 600 a 1000°C, apresentando condução suficiente de íons de oxigênio na rede cristalina do eletrólito, possibilitando a operação da célula de acordo com o mecanismo de transporte do oxigênio. Em praticamente todas as aplicações da célula SOFC há a condutividade dos íons de oxigênio, entretanto, já existem estudos que buscam a utilização de eletrólitos com condutividade de íons de hidrogênio (H-SOFC) ou por

condutividade de prótons, utilizando diferentes eletrólitos baseados em cerâmicas de BaCeO₃ como a perovskita (LINDORFER; ROSENFELD; BÖHM; 2020).

Na Tabela 1 estão dispostos os tipos de células a combustível, suas temperaturas de operação, eficiência elétrica e reação eletroquímica.

Tabela 1 – Tipos de células a combustível, temperatura de operação, eficiência elétrica e reação eletroquímica que ocorre na célula.

Tipo de célula a combustível	Eletrólito	Temperatura de operação (°C)	Eficiência Elétrica (%)	Reação Eletroquímica
Alcalina (AFC)	Hidróxido de potássio (KOH)	200 a 240	60	Ânodo: $2\text{H}_2 + 4\text{OH}^- \rightarrow 4\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^-$ Cátodo: $\text{O}_2 + 4\text{e}^- + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{OH}^-$
Ácido Fosfórico (PAFC)	Ácido Fosfórico (H ₃ PO ₄)	150-220	40-45	Ânodo: $\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$ Cátodo: $\frac{1}{2}\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$
Carbonato fundido (MCFC)	Mistura de LiCO ₃ , K ₂ CO ₃	600-700°C	50-60	Ânodo: $2\text{H}_2 + 2\text{CO}_3^{2-} \rightarrow 2\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$ Cátodo: $\text{O}_2 + 2\text{CO}_2 + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{CO}_3^{2-}$
Óxido Sólido (SOFC)	Zircônio (Zr)	600-1000	60	Ânodo: $2\text{H}_2 + 2\text{O}^{2-} \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^-$ Cátodo: $\text{O}_2 + 4\text{e}^- \rightarrow \text{O}^{2-}$
Membrana Trocadora de Prótons (PEMFC)	Membrana polimérica	25-180°C	60	Ânodo: $2\text{H}_2 \rightarrow 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$ Cátodo: $4\text{H}^+ + \text{O}_2 + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$

Fonte: LINDORFER; ROSENFELD; BÖHM; 2020; CAMPANARI; GUANDALINI; 2019.

Dentre as células a combustível utilizadas, as de membrana trocadora de prótons (PEMFC, PEFC ou PEM, do inglês *proton exchange membrane fuel cell*) têm relevância, principalmente por apresentar elevada potência e eficiência considerável, além de gerar poucos poluentes. Quando esse tipo de célula utiliza como combustível o hidrogênio, a eficiência pode chegar a aproximadamente 60% (LINDORFER; ROSENFELD; BÖHM; 2020).

2.1.2 Célula a Combustível de Membrana trocadora de Prótons (PEMFC)

As PEMFCs são compostas por um eletrólito de membrana polimérica, duas camadas catalíticas, camada de difusão, coletores de corrente, placas bipolares e juntas de vedação para vedação. Na célula, ocorre o abastecimento de combustível no ânodo (H_2 , metanol, etanol) e de gás oxidante no cátodo (ar ou O_2). Na Figura 2 é possível visualizar as partes de uma PEMFC.

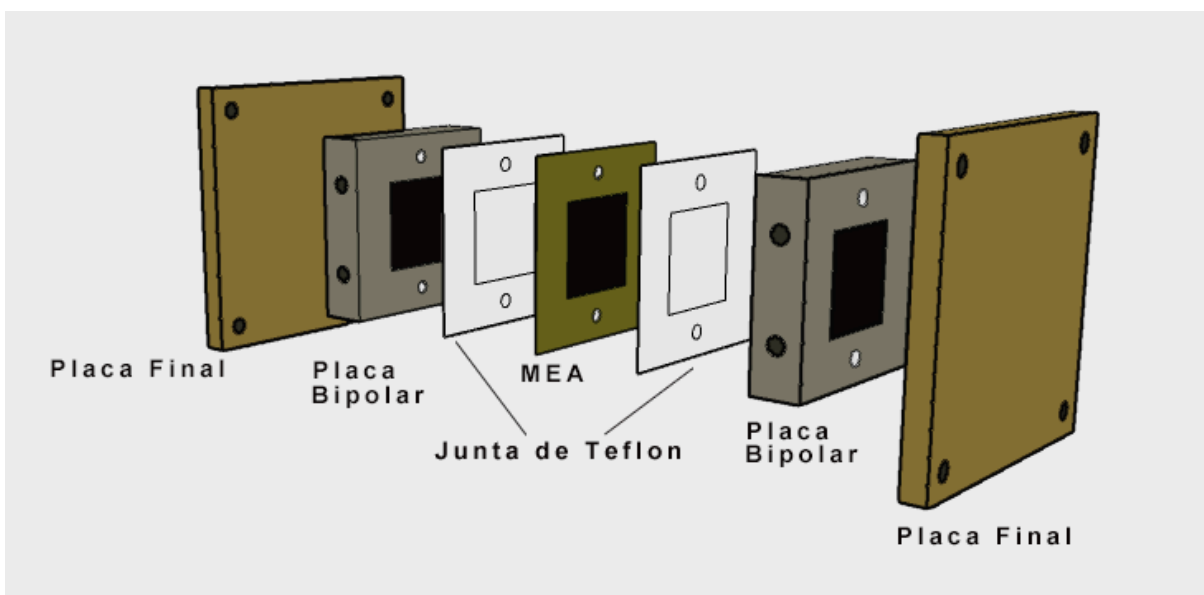


Figura 2 - Esquema com as partes de uma célula a combustível PEMFC.
Fonte: A autoria própria.

O conjunto membrana/eletrodo (MEA, do inglês *Membrane Electrode Assembly*) é a parte mais importante de uma célula a combustível, o qual corresponde ao eletrólito e às camadas catalíticas anódica e catódica. As camadas catalíticas são compostas por uma mistura de partículas eletrocatalisadoras (principalmente a platina - Pt) dispersas em suporte de carbono e com o polímero, geralmente a Nafion. Por fim, há uma camada difusora na qual é utilizado um tecido de carbono. A oxidação e a redução dos combustíveis vão ocorrer no conjunto camada catalítica e camada difusora.

O componente central de um MEA é o eletrólito de membrana polimérica, o qual,

além de separar eletricamente o ânodo do cátodo e transferir os prótons, impede a permeação do combustível entre o ânodo e o cátodo. Assim, a qualidade da membrana utilizada é crucial para o bom funcionamento das PEMFCs (FISHEL *et al.*, 2016).

A membrana Nafion tem sido uma das mais utilizadas como eletrólito em célula a combustível. Ela foi desenvolvida nos anos 1970, pela empresa DuPont e, atualmente, é a única com produção industrial padronizada. A Nafion preenche quase todos os requisitos relevantes para esse tipo de célula, como boa estabilidade química devido ao perfluorocarbono e elevada condutividade de prótons devido aos grupos sulfônicos da sua estrutura (LINDORFER; ROSENFELD; BÖHM; 2020; PEIGHAMBARDUST; ROWSHANZAMIR; AMJADI; 2010). Na Figura 3, pode ser visualizada a estrutura química da Nafion.

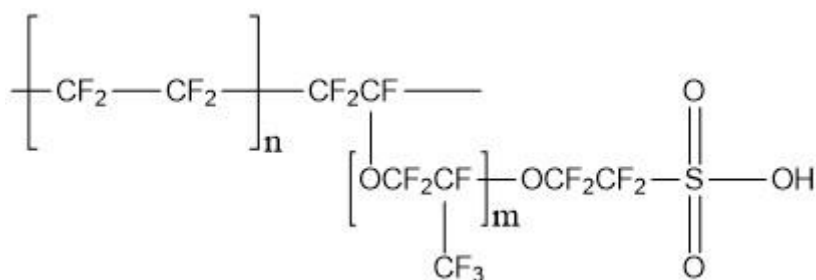


Figura 3 - Estrutura química da Nafion.
Fonte: Autoria própria.

O grupo ácido sulfônico hidrofílico ligado à parte hidrofóbica da Nafion permite o transporte de prótons entre os sítios iônicos hidratados. Quando a membrana está seca, os sítios iônicos estão espalhados e encolhidos na membrana. A hidrofilicidade aumenta com a hidratação e há formação de canais entre os sítios iônicos (percolação), formando assim agrupamentos iônicos, por onde a água e os prótons irão passar, sendo fator crucial para a condutividade das membranas Nafion (LIU; CHEN; LI, 2016).

As PEMFCs podem trabalhar em baixa temperatura (LT-PEMFCs, do inglês *low temperature*) ou alta temperatura (HT-PEMFCs, do inglês *high temperature*). A faixa de trabalho das LTs é abaixo de 80 °C em condições de umidade, enquanto as de HTs trabalham em uma faixa de 100-180 °C em condições mínimas ou até mesmo sem umidade (GUO *et al.*, 2021).

Os principais desafios da tecnologia, considerando as PEMFCs utilizadas em temperaturas mais baixas, incluem (LINDORFER; ROSENFELD; BÖHM; 2020; LI *et al.*, 2004; ARSLAN *et al.*, 2021):

- A produção de um sistema que opere permitindo o gerenciamento de água;
- A baixa tolerância a impurezas nos combustíveis, especialmente o monóxido de carbono, aumentando a complexidade de sistemas externos de processamento de combustíveis;
- Resfriamento intensivo, considerando-se especialmente localidades nas quais a temperatura ambiente é mais alta.

A utilização das PEMFCs em temperaturas mais elevadas é interessante pelos seguintes motivos:

- Possibilita maior tolerância ao envenenamento do catalisador de platina por monóxido de carbono;
- Facilita a utilização de fontes de H₂ reformado de hidrocarbonetos (95% da produção mundial) ou de biometano;
- A cinética da reação é facilitada, especialmente a redução do oxigênio;
- Há minimização da necessidade de gerenciamento da água no sistema, pois em temperaturas mais elevadas a água é mais difusa nas membranas, diminuindo assim as perdas por polarização; e
- A significativa diferença entre a temperatura do ambiente e a temperatura de operação da CaC facilita a refrigeração do equipamento, além da possibilidade de reúso do calor para processamento adicional de combustível (ARSLAN *et al.*, 2021; CHANG *et al.*, 2018; BAUDY *et al.*, 2022; ZANCHET *et al.*, 2021; ARAYA *et al.*, 2016).

Como a condutividade de prótons da membrana Nafion, entre 10^{-1} – 10^{-2} S cm⁻¹ a 60–80 °C e 98% de umidade relativa, é dependente da água, há considerável redução na condutividade dessa membrana em temperaturas acima de 90°C (ZHANG *et al.*, 2018). Além da diminuição da umidade ocorrem mudanças nas propriedades do mecanismo de transporte dos íons da membrana, ou seja, há formação de morfologias em camadas, especialmente com orientação em direção paralela à da superfície da membrana, o que diminui a possibilidade de transporte dos prótons (ESCORIHUELA *et al.*, 2019; HUANG *et al.*, 2021).

Além da baixa troca protônica em temperaturas elevadas, a Nafion também apresenta

outras limitações como a passagem de combustível pela membrana durante a operação, além de custo elevado, o que tem limitado suas aplicações em PEMFCs de alta temperatura (HT-PEMFC). Essas desvantagens têm motivado o estudo de membranas com outros polímeros como a poli (éter-éter-cetona) - PEEK (HUANG *et al.*, 2021), o álcool poli (vinílico) – PVA (SAFNA HUSSAN *et al.*, 2019; TASARIN *et al.*, 2021), a poli (sulfona) - PSU (AHMADIAN-ALAM, L. MAHDAVI, 2018), a poli (acrilonitrila) - PAN (BAI *et al.*, 2020) e o poli (benzimidazol) - PBI (EREN; ÖZKAN; DEVRIM, 2022; PENG *et al.*, 2022), por exemplo.

Dos polímeros utilizados, materiais como os da família dos poli (benzimidazóis) (PBIs), têm sido amplamente estudados em PEMFC como alternativa à utilização da Nafion, pois apresentam propriedades relevantes como estabilidade térmica, química e mecânica. Após ser fosfonado, o PBI pode ser utilizado em temperaturas elevadas, como transportador de prótons (GHOSH *et al.*, 2020; HOOSHYARI; JAVANBAKHT; ADIBI, 2016).

2.2 POLI (BENZIMIDAZOL)

O poli (benzimidazol) (PBI) é um termoplástico amorfo com transição vítrea de 425–436 °C. O PBI faz parte de uma família de plástico de engenharia com grupos benzimidazol como parte da unidade de repetição em sua estrutura. O polímero pode ser totalmente ou parcialmente aromático, com as características superiores a outros polímeros, quando consideradas as propriedades termo-mecânicas (AILI *et al.*, 2020; PINGITORE *et al.*, 2018; CHANG *et al.*, 2018).

O PBI é utilizado em aplicações que incluem resinas, adesivos de elevada resistência, espumas de isolamento térmico e elétrico e fibras resistentes a temperaturas elevadas. A síntese de fibras do PBI ocorreu primeiramente nos anos 1960, em uma parceria entre o laboratório de materiais das forças armadas dos Estados Unidos da América, com a DuPont e a Companhia de Pesquisa Celanese (PINGITORE *et al.*, 2018).

Um dos primeiros tipos de PBI amplamente estudado é o poli-(2,2'-m-fenileno-5,5'-bibenzimidazol), conhecido como m-PBI (meta-PBI). Esse tipo de PBI, não inflamável, com resistência a químicos, estabilidade física a temperaturas elevadas e

com a possibilidade de ser transformado em fibras, tem sido utilizado em roupas de astronautas, de bombeiros e em luvas com proteção à altas temperaturas (PINGITORE *et al.*, 2018). A estrutura do *m*-PBI (unidade monomérica que se repete) está exposta na Figura 4.

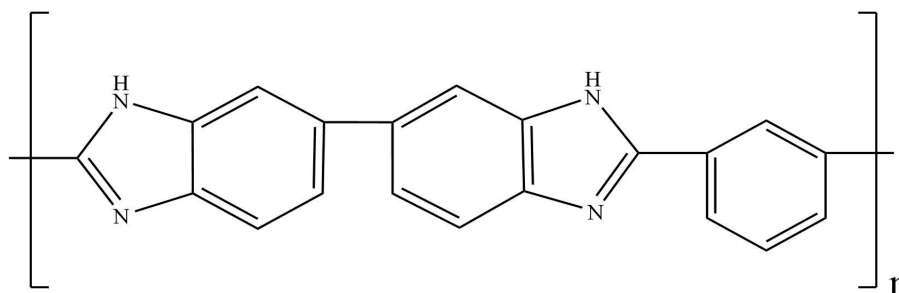


Figura 4 - Estrutura do poli-(2,2'-*m*-fenileno-5,5'-bibenzimidazol).

Fonte: Autoria própria.

As unidades do benzimidazol presentes no PBI interagem de forma bastante contundente com água, por meio das ligações de hidrogênio, resultando em elevada higroscopia. Mesmo após secagem do polímero a vácuo por 24h em temperaturas acima de 180 °C é possível verificar pontos característicos da água (nos espectros de infravermelho e Ressonância Magnética), indicando a interação forte entre a água e o polímero (AILI *et al.*, 2020).

Considerando essas propriedades, o PBI tem sido utilizado como eletrólito em PEMFC, apresentando bons resultados. Por exemplo, os autores Devrim e Colpan (2024) estudaram a membrana de PBI com a adição da MOF ZIF-8 como PEMFC de alta temperatura e encontraram desempenho de 0,432 W cm⁻² a 170 °C, que demonstram que a membrana é promissora como PEMFC. Outro estudo foi o de Zheng *et al.* (2024), que propôs o uso de OPBI reticulado com grupos imidazóis e elevado volume macromolecular. Os autores encontraram densidade de potência da membrana aplicada em célula a combustível de 0,449 W cm⁻², a 160 °C e sem umidificação.

O uso do PBI também tem se dado em diferentes composições com outros polímeros, com o objetivo de elevar a estabilidade mecânica, a absorção de PA e a condutividade de prótons. Os autores XIAO *et al.* (2022) utilizaram a polianilina com o PBI e as membranas produzidas exibiram valores superiores de resistência a tensão, estabilidade e condutividade

de prótons (até $122,8 \text{ mS cm}^{-1}$, em $160 \text{ }^\circ\text{C}$), além de melhor absorção de PA, mantendo a estabilidade mecânica. Outro estudo de Wang *et al.* (2022) utilizou um tipo de PBI com ariether (OPBI) e polímero com microporosidade intrínseca, com o objetivo de elevar os espaços livres na matriz polimérica, para maior absorção de PA. Os autores encontraram valores elevados de condutividade de prótons ($0,313 \text{ S cm}^{-1}$ a $200 \text{ }^\circ\text{C}$) e valor máximo de densidade de potência de $0,438 \text{ W cm}^{-2}$ a $160 \text{ }^\circ\text{C}$ e sem umidificação.

O PBI apresenta baixa solubilidade em diferentes solventes. Um pequeno número de solventes polares apróticos com elevado ponto de ebulição possibilita a dissolução de PBI. O *N,N*-dimetilacetamida (DMAc) é o mais comumente utilizado e possibilita a produção de uma solução com viscosidade adequada para a produção de fibras secas de polímero. Outros tipos de solventes utilizados são a *N*-metil-2-pirrolidona (NMP), *N,N* dimetilformamida (DMF) e o dimetilsulfóxido (DMSO) (GHOSH *et al.*, 2020; AILI *et al.*, 2020).

Além destes solventes, alguns ácidos fortes também têm sido utilizados na dissolução do PBI. São estes o ácido metanossulfônico (MSA), ácido trifluoroacético (TFA), ácido sulfúrico (SA) e o ácido fórmico (FA) (ASENSIO; SANCHEZ; ROMERO, 2010; NAYAK *et al.*, 2018).

Considerando as qualidades termo-mecânicas e custo relativamente baixo, se comparado à membrana Nafion, mais recentemente o PBI tem sido amplamente utilizado em estudos como eletrólito em PEMFC.

2.2.1 Transporte de prótons no poli (benzimidazol)

O PBI, para se tornar um condutor, precisa ser dopado com algum ácido e o excesso na absorção deste resulta em um material condutor. Sem a dopagem com ácido, a condutividade de prótons do PBI é insignificante. Entretanto, a basicidade apresentada pelo PBI permite a sua dopagem em grau elevado com ácido fosfórico (PA) ou sulfúrico (SA) (AILI *et al.*, 2020; PINGITORE *et al.*, 2018).

O PA, se comparado com o SA, apresenta vantagens como boa condutividade de prótons, baixa volatilidade pela baixa pressão de vapor mesmo em temperaturas acima de $100 \text{ }^\circ\text{C}$. Esses benefícios têm tornado o PA um dos mais utilizados em estudos do PBI como

promissor eletrólito em PEMFCs (AILI *et al.*, 2020; GIFFIN; FONTI; KORTE, 2021).

As unidades básicas dos imidazóis do PBI servem como matriz sólida para o PA, o qual fica retido na membrana por meio da interação ácido-base e as pontes de hidrogênio adicionadas pelas ligações ao PA. Por esta estrutura os prótons podem ser transportados (dos sítios N- dos imidazóis para os sítios aniônicos do ácido e de uma molécula de ácido para outra) (ARSLAN *et al.*, 2021; PINGITORE *et al.*, 2018).

A transferência de prótons no PBI fosfonado pode se dar por dois mecanismos que acontecem de forma concomitante: o veicular e o Grotthuss. No veicular, o movimento é assistido por moléculas transportadoras, ocorrendo um arraste eletro-osmótico, similar ao processo de difusão. Dessa forma, o íon H^+ é transportado com a água presente no eletrólito, utilizando-a como um veículo transportador nas suas diversas formas ácidas (H_3O^+ , $H_5O_2^+$ e $H_9O_4^+$) do ânodo ao cátodo por gradientes de concentração iônica. Na Figura 5 é possível visualizar esquema com o mecanismo veicular de transporte de prótons.

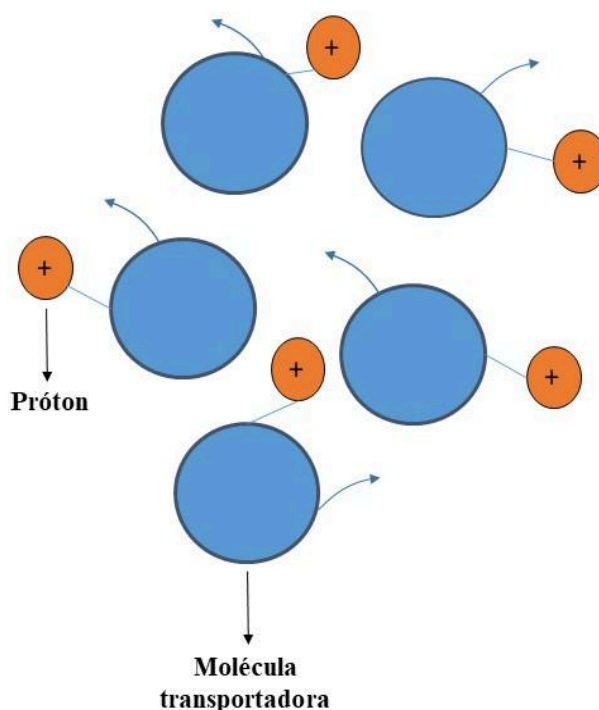


Figura 5 – Mecanismo veicular de transporte de prótons.
Fonte: Autoria própria.

No mecanismo de Grotthuss, principal mecanismo de transporte, o próton salta de um sítio para outro por meio de ligações de hidrogênio, conforme exemplificado na Figura 6.

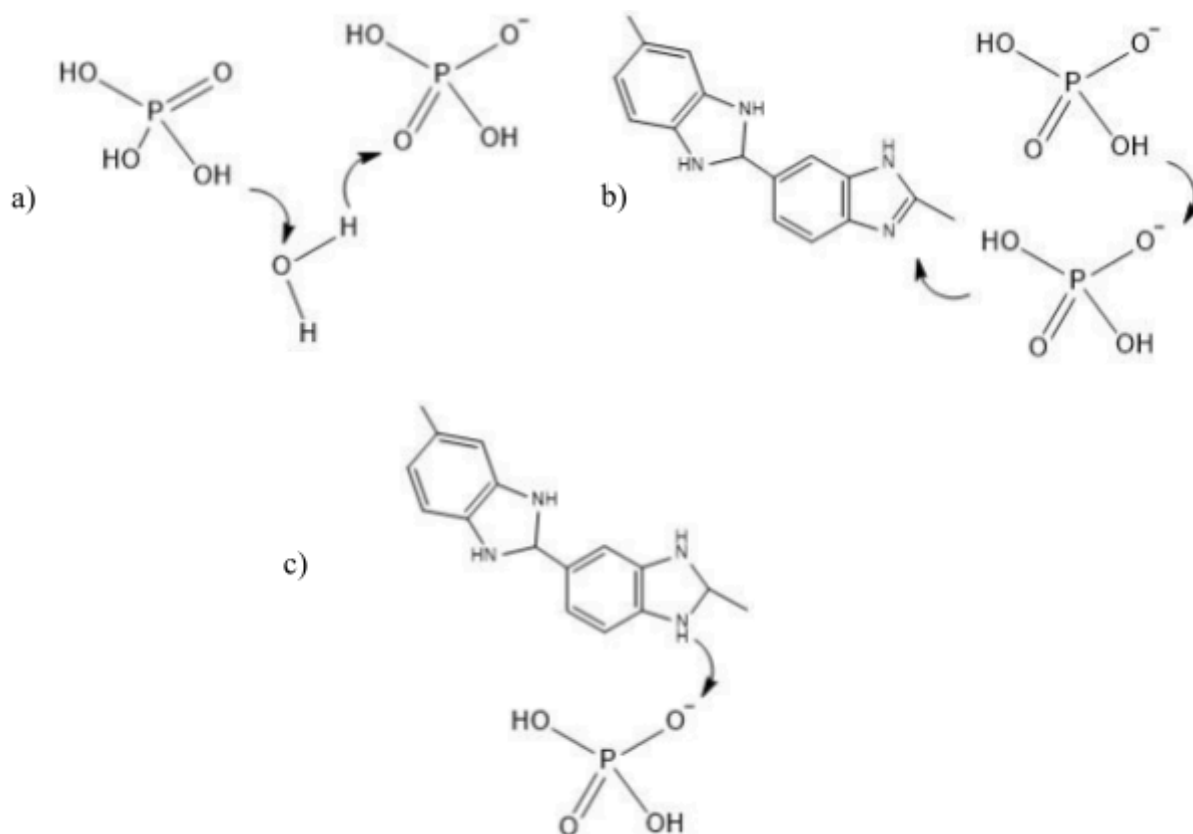


Figura 6 - Mecanismos de Grotthuss de PBI dopado com ácido fosfórico: (a) transferência de prótons água-ácido (b) transferência de prótons através de uma cadeia de ácido fosfórico e (c) transferência de prótons do anel benzimidazol-ácido fosfórico.

Fonte: adaptado de ASENSIO, SÁNCHEZ e ROMERO, 2010.

A transferência de prótons ocorre, conforme visualizado na Figura 6, por meio de duas moléculas: a transferência por meio das moléculas ácido-água, ácido-ácido e ácido-anel benzimidazol. Os prótons se deslocam, em saltos, pelo polímero eletrólito através dos íons H_4PO_4^+ , das moléculas de H_3PO_4 e dos íons H_2PO_4^- .

2.2.2 Dopagem da membrana de PBI com ácido fosfórico

O PBI quando colocado em solução de PA, tem capacidade de absorver elevada quantidade de ácido. Para a dopagem das membranas de PBI, elas são depositadas em solução de PA e deixadas por tempos variáveis. O tempo ideal para a dopagem pode variar de acordo com o peso molecular do PBI, a temperatura e a concentração da solução de ácido fosfórico.

Alguns autores como Berber e Nakashima (2019) encontraram o tempo de 30 h, em temperatura ambiente, para o PBI a base de biperideno (Bipy-PBI), para obter o equilíbrio na absorção de PA. Já os autores Escorihuela *et al.* (2018) encontraram absorção constante de PA pelo PBI após 48 h em temperatura ambiente (aproximadamente 25 °C).

A verificação da quantidade de PA absorvida é realizada por meio de pesagem das membranas antes e após a inserção na solução de PA. De tal forma chega-se à porcentagem absorvida de ácido, podendo-se então calcular o nível de dopagem da membrana (ADL, do inglês *acid doping level*).

O ADL corresponde ao número de moléculas de PA presentes em cada unidade de repetição do polímero. O PA irá interagir, primeiramente, com os dois locais com grupos $-N=$ do PBI, por meio de ligações de hidrogênio. Assim, o ADL possível para esse tipo de interação ácido-PBI (interação ácido-base) é de 2 mols por unidade de repetição. Por meio da Figura 7 é possível visualizar a interação entre o PA e os dois grupos $-N=$ do PBI.

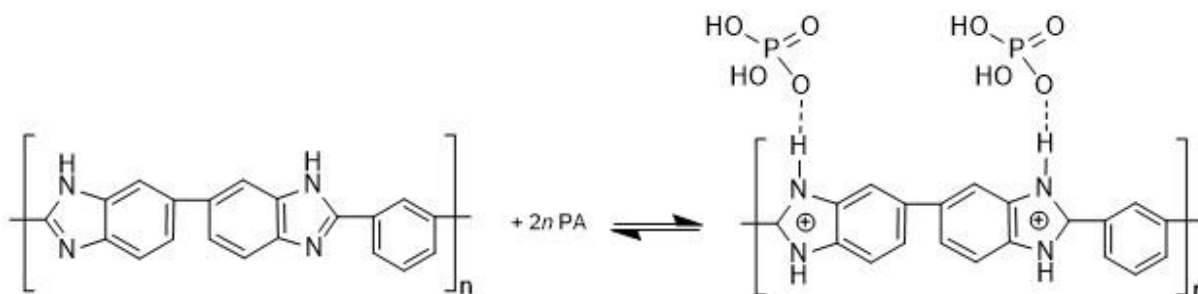


Figura 7 - Reação ácido-base entre o *m*-PBI e dois ácidos monopróticos para formar íons PBI.

Fonte: Adaptado de He *et al.*, 2007; Aili *et al.*, 2020.

Após o ADL igual a 2 ser alcançado, com a imobilização das moléculas de PA na

estrutura do PBI, começa a ocorrer a protonação com afinidade mais baixa. Pode ocorrer uma ligação de hidrogênio entre $-N-H\cdots O=P(OH)_3$. O excesso de moléculas de ácido também pode se ligar de forma indireta ao PBI por meio de ligações de hidrogênio entre as moléculas de PA. Esse excesso de ácido tem afinidade menor com a estrutura do PBI, mas auxilia o PBI dopado com ácido a atingir um alto nível de condutividade de prótons (HE *et al.*, 2007). Na Figura 8 visualiza-se um esquema com as interações entre o PBI e o PA.

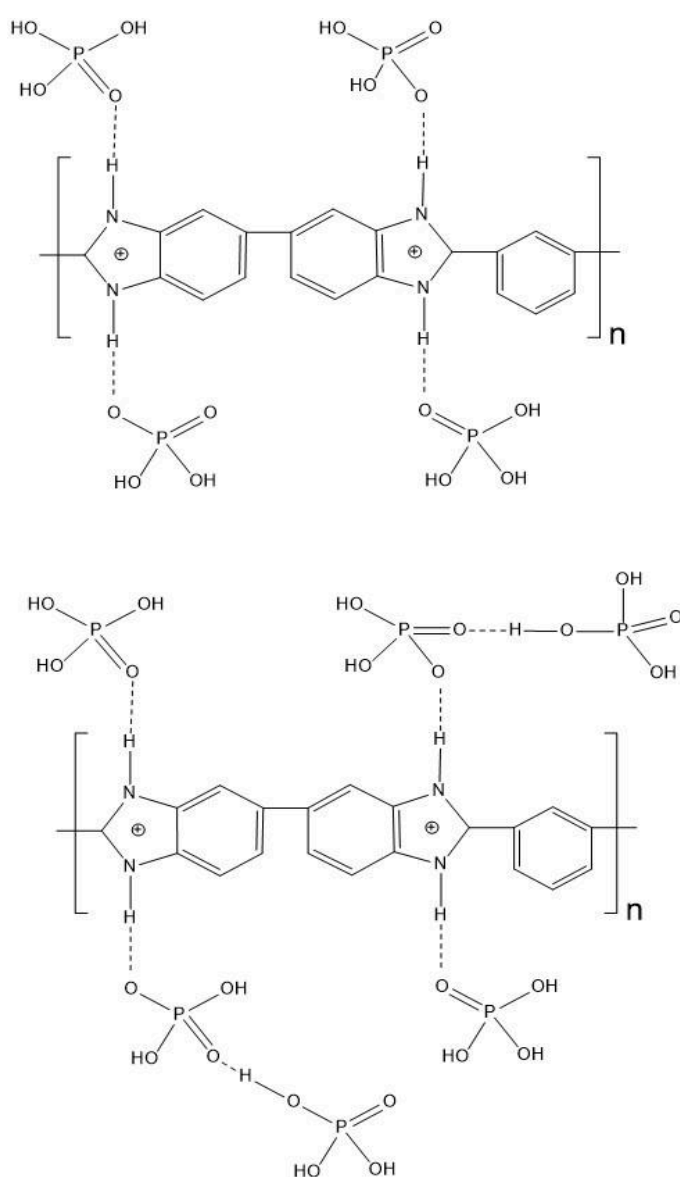


Figura 8 - Esquema representando a dopagem do PBI com PA.
Fonte: Adaptado de He *et al.* (2007).

O valor de ADL 2 pode ser alcançado com a deposição da membrana de PBI em solução 2 mol L^{-1} de H_3PO_4 em temperatura ambiente, sendo que valores de PA mais concentrado permitem ADLs mais elevados. Em concentração de H_3PO_4 $14,8 \text{ mol L}^{-1}$ (aproximadamente 85% H_3PO_4) o ADL pode chegar ao número de 11 mol por unidade de repetição do PBI (AILI *et al.*, 2020).

A condutividade das membranas de PBI dopadas com PA é fortemente afetada pelo ADL, sendo maior quanto maior o nível de dopagem. Mas, apesar de uma dopagem elevada da membrana ser requerida, a absorção de PA afeta de forma negativa as propriedades dimensionais e mecânicas das membranas de PBI. Isso ocorre, pois há o afastamento das cadeias do polímero, a destruição das ligações de hidrogênio intermolecular pela ligação do PA com $-\text{NH}-$ e aos plastificantes de PA absorvidos (AILI *et al.*, 2020; ARSLAN *et al.*, 2021; HU *et al.*, 2020; HE *et al.*, 2022).

Alternativas têm sido estudadas para resolver este problema. A reticulação do PBI, por exemplo, pode construir ligações entre as moléculas do polímero, o que pode elevar as propriedades mecânicas das membranas. Por exemplo, os autores Harilal *et al.* (2020) prepararam membranas de oxipolibenzimidazol com ponte de piridina (Py-PBI) reticuladas com óxido de polifenileno bromado (Br-PPO) e encontraram melhor estabilidade ácida, oxidativa e mecânica além elevada resistência ao inchamento em soluções concentradas de PA.

Os autores Hu *et al.* (2020) encontraram, para membranas de PBI reticuladas com estruturas ramificadas de poli(p-xileno) e bromometilado e grupos quaternários de amônio, melhores performances nas propriedades mecânicas, resistência oxidativa e condutividade protônica. As membranas dopadas com PA apresentaram valores de tensão até a quebra acima de 20 MPa, valores melhores que a membrana não reticulada (18,5 MPa). Além disso, mesmo com baixa quantidade de ácido absorvida, as membranas de PBI reticuladas com amônio exibiram boa condutividade.

Além da reticulação, a confecção de membranas de PBI com compostos inorgânicos como as zeólitas (SWAGHATHA; CINDRELLA, 2022), a sílica e o dióxido de titânio (TiO_2) (OH *et al.*, 2019 e KRISHNAN *et al.*, 2018, respectivamente), nanotubos de carbono (VINOTHKANNAN *et al.*, 2022) ou materiais híbridos orgânico-inorgânico como as redes metalorgânicas (MOF) (HUANG *et al.*, 2021) também podem ser uma alternativa eficaz para a preservação das propriedades mecânicas da membrana.

As MOFs, por apresentarem características como elevada área de superfície, adsorção negativa de gases, precisão na engenharia do poro, estrutura tridimensional, abundância dos locais ativos, bem como a possibilidade de ajuste do tamanho dos poros e a estabilidade térmica, têm gerado interesse como materiais passíveis de utilização no armazenamento de hidrogênio e em células a combustível como compósito com polímero eletrólito (KAPELEWSKI *et al.*, 2018; TRINDADE *et al.*, 2019; KUYULDAR; GENNA; BURDA, 2019).

2.3 REDES METALORGÂNICAS E SEU USO EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEL

As redes metalorgânicas (MOF, do inglês *metal-organic frameworks*) também chamadas de polímeros de coordenação, são uma classe de materiais híbridos (inorgânico-orgânico) porosos. Sua estrutura é constituída em sua maioria por íons metálicos com ligantes orgânicos (TRINDADE *et al.*, 2019; ZHANG *et al.*, 2017; HE *et al.*, 2017; SUN *et al.*, 2020).

A nomenclatura das MOFs, comumente, tem relação com o lugar onde as estruturas foram originalmente obtidas, seguida por um número inteiro (n), que se atribui em ordem cronológica das descobertas. São exemplos: as MOFs conhecidas como MIL-n (MIL = *Matériaux de l'Institut Lavoisier*) ou UiO-n (UiO = *Universitetet i Oslo*) (KUYULDAR; GENNA; BURDA, 2019).

As MOFs são compostas de células unitárias que ocorrem repetidamente, as quais são unidas por meio de duas unidades secundárias de construção (*secondary building units* – SBUs), o que forma uma rede tridimensional repassando as características de cristalinidade e porosidade à toda a rede metalorgânica (KALMUTZKI; HANIKEL; YAGHI, 2018; SAFAEI *et al.*, 2019).

Nas redes metalorgânicas acredita-se que, tanto o mecanismo de Grotthuss quanto o veicular, contribuem para a condutividade de prótons. Em um primeiro momento, pode parecer estranho utilizar MOFs como condutores de prótons em membranas de células a combustível, especificamente considerando-se que as estruturas cristalinas presentes nas MOFs não têm propriedades relevantes na condução de prótons (REN; CHIA; GAO, 2013).

Além disso, a porosidade, característica desses materiais, geralmente não é relevante para PEMs, pois pode aumentar o risco da passagem do combustível entre o ânodo e o cátodo, o que causaria a perda de voltagem. Da mesma forma, a sua cristalinidade poderia desfavorecer o transporte de prótons através da membrana, pois a condução de prótons é favorecida por estruturas desordenadas, diferente do que as MOFs oferecem (REN; CHIA; GAO, 2013).

Entretanto, as MOFs estão sendo consideradas interessantes para aplicação em PEMFCs. Isso ocorre, pois moléculas presentes nos poros das MOFs podem, na verdade, bloquear os poros da membrana para evitar a passagem de combustível. Também, os íons presentes nos canais de algumas MOFs podem auxiliar na condução de prótons se contiverem água, grupos ácidos, hidroxílicos ou grupos funcionais que contenham átomos de hidrogênio. Assim, a aplicação dessas redes metalorgânicas em células a combustível tem se tornado uma área ampla de estudos (SUN *et al.*, 2020; KUYULDAR; GENNA; BURDA, 2019; REN; CHIA; GAO, 2013).

De acordo com He *et al.* (2017), há duas formas para construir canais condutores de íons nas MOFs. O primeiro é formar ligantes de hidrogênio incorporando grupos ou átomos hidrofílicos nas estruturas MOF, por exemplo $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{COOH}$, entre outros. O segundo é por encapsulamento de carregadores de íons (ácido fítico, triazol, poli-N-vinilimidazol, entre outros), dentro das estruturas, para ampliar a condutividade iônica.

A inserção de ácidos fortes como SA, PA, entre outros, nos poros das redes metalorgânicas pode aumentar significativamente a condutividade de prótons dos materiais, servindo de caminho para ligação dos prótons aos hidrogênios. Os ácidos sulfúrico e PA estão entre os melhores para isso, pois apresentam elevada acidez e baixa volatilidade [BAI *et al.*, 2020; KUYULDAR; GENNA; BURDA, 2019; ANAHIDZADE *et al.*, 2018; HORIKE; UMEYAMA; KITAGAWA, 2013).

Além disso, a presença de imidazol, 1,2,4-triazol, líquidos iônicos ou então a modificação dos ligantes orgânicos com grupos funcionais como $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2$, nos poros das MOFs, permitem a condução, o que resulta em alta condução protônica sem a presença de água (HE *et al.*, 2017; SUN *et al.*, 2020).

O uso de compósitos de membranas poliméricas eletrolíticas com MOF oferece melhora nas propriedades de transporte de forma sinérgica já que a elevada condutividade de prótons das MOFs são associadas à das membranas por meio de suas interfaces (SUN *et al.*,

2020).

Entre as inúmeras redes metalorgânicas potencialmente aplicáveis em PEMFC destaca-se a MOF MIL-101 (Cr), a qual tem elevada área de superfície, elevada condutividade de prótons e elevada estabilidade térmica, características relevantes para utilização nas células a combustível (PONOMAREVA et al., 2012; WEI *et al.*, 2023).

2.3.1 MOF MIL-101 (Cr)

A estrutura da MOF MIL-101 é composta por cadeias inorgânicas que consistem em três átomos de cromo octaédricos coordenados, ligados ao 1,4-benzenodicarboxilato (tereftalato) para formar super-tetraedros. Os vértices dos super-tetraedros são ocupados pelas cadeias e os ligantes orgânicos ocupam a borda da estrutura (RAMASWAMY; WONG; SHIMIZU; 2014).

Na Figura 9 é possível visualizar a estrutura da MOF MIL-101(Cr).

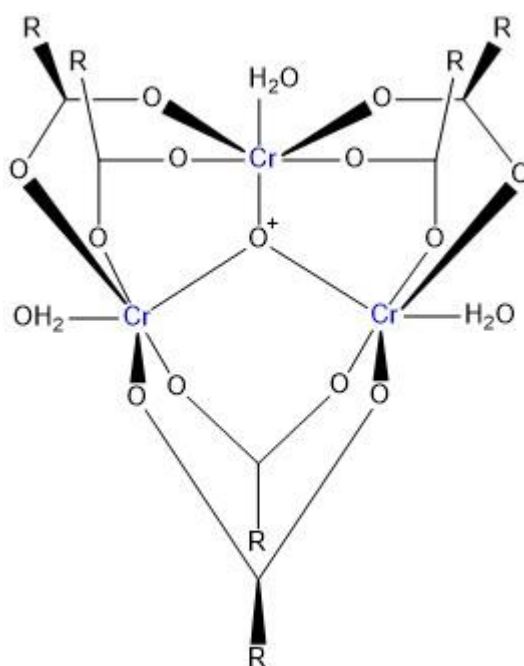


Figura 9 - Estrutura da MOF MIL-101 (Cr).
Fonte: Autoria própria.

A estrutura da MOF MIL-101 (Cr) é composta por ácido tereftálico e dispõe de sistema regular de cavidades e um volume poroso elevado. Essa estrutura mesoporosa contém tamanho nanométrico dos poros, com alta ordenação, de dois tipos, com diâmetro de 3,0 e 3,8 nm, os quais são ligados entre as janelas por interações van der Waals de dimensões de 1,1 e 1,5 nm. A simplicidade da preparação dessa MOF, com elevada estabilidade hidrolítica e térmica são vantagens do material em relação a outros polímeros de coordenação mesoporosos (KOVALENKO *et al.*, 2010).

Os autores Wu *et al.* (2013) prepararam Fe-MIL-101-NH₂ em uma matriz de poli(2,6-dimetil-1,4 óxido de fenileno) sulfonado (SPPO) para aplicação em CaCs. A MOF teve boa aderência ao SPPO por ligações químicas e a condutividade de prótons das membranas compostas alcançou 0,10 S cm⁻¹ à temperatura ambiente e 0,25 S cm⁻¹ a 90°C.

Esses valores foram maiores do que aqueles para a Nafion 117 e para as membranas de SPPO sem a MOF Fe-MIL-101-NH₂. Além disso, a condutividade protônica encontrada foi muito maior que a reportada para amostras puras da MOF, a qual foi de $2,83 \times 10^{-7}$ S cm⁻¹, nas mesmas condições utilizadas por Wu *et al.* (2013).

No estudo de Li *et al.* (2014) uma membrana híbrida de SPEEK foi preparada com a incorporação da MOF sulfonada MIL-101(Cr) (sul-MIL-101(Cr)), para utilização em PEMFC e utilizando metanol como combustível. Os autores verificaram que, embora a permeabilidade de metanol tenha aumentado ligeiramente, a condutividade de prótons nas membranas híbridas elevou-se consideravelmente.

O aumento da condutividade protônica, segundo os autores, pode ser atribuído à MOF sulfonada. A MOF pode ter providenciado grupos de ácido sulfônico como locais facilitadores da passagem dos prótons na interface do polímero e da MOF e construindo estruturas ligantes de hidrogênio para a condução de prótons pela hidrólise dos locais de metal coordenadamente insaturados.

Pela incorporação da sul-MIL-101(Cr), a membrana híbrida sintetizada por Li *et al.* (2014) exibiu elevada condutividade protônica de 0,306 S cm⁻¹ a 75 °C, com 100% de hidratação. Isso representou 96,2% a mais do que a condutividade da membrana SPEEK sem a MOF.

Os autores Anahidzade *et al.* (2018) prepararam a MOF com o grupamento amina (MIL-101(Cr)-NH₂) e uma membrana de poli(eter sulfona) clorosulfonada (PES-SO₂Cl). Os poros da MOF e as fortes ligações do hidrogênio entre as porções aminadas e as moléculas de

ácido fosfórico, permitiram um caminho adequado para a transferência de prótons.

A membrana produzida foi utilizada em temperatura elevada e sem disponibilidade de água, com os poros do polímero sendo impregnado de PA não volátil. A presença dos mesoporos da MOF (MIL-101(CR)-NH₂) na estrutura polimérica, favoreceu o aumento da capacidade de retenção do PA diminuindo a lixiviação dos grupos ácidos.

Além disso, a condutividade de prótons a 160 °C e na ausência de umidade relativa (RH) foi de 0,041 S cm⁻¹, valor comparável ao das PEM poliméricas. Segundo Anahidzade *et al.* (2018), a condutividade de prótons em condições secas ocorreu pela presença de canais contínuos de condução entre os grupos -NH₂ da MOF e os grupos ácidos (H₃PO₄), provavelmente por mecanismo de Grotthuss. A absorção de água e a taxa de inchamento, propriedades mecânicas e a resistência ao cruzamento do hidrogênio foi aumentada pelas ligações cruzadas entre as cadeias do polímero e a MOF. Segundo Anahidzade *et al.* (2018), os resultados encontrados demonstram que o tratamento dos polímeros comerciais com MOF pode garantir a sua aplicação em PEMFCs em alta temperatura como uma tendência futura.

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

Produzir membranas de poli (benzimidazol) com o copolímero (estireno/divinil-benzeno) e a MOF MIL-101 (Cr), adequadas à utilização em células a combustível de membrana trocadora de prótons.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Preparar membranas poliméricas de PBI com a rede metalorgânica MIL-101 (Cr) em diferentes proporções de mistura, por *casting*, com qualidade apropriada ao uso na PEMFC;
- Preparar membranas de PBI com copoli (estireno/divinil-benzeno) e de PBI com copoli (estireno/divinil-benzeno) e a MOF MIL-101 (Cr) em diferentes proporções de mistura, por *casting*, com qualidade apropriada ao uso na PEMFC;
- Realizar a caracterização físico-química das membranas preparadas;
- Avaliar a capacidade de absorção do ácido fosfórico (PA) pelas membranas produzidas e os seus níveis de dopagem com ácido fosfórico (ADL);
- Preparar os eletrodos do tipo conjunto eletrodo-membrana (do inglês, *membrane electrode assembly* – MEA) a serem utilizados na célula a combustível;
- Avaliar as membranas preparadas e dopadas com PA em módulo de célula a combustível de bancada;

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 MATERIAIS

O PBI em pó, com massa molar de $18.000 \text{ g mol}^{-1}$, foi adquirido da PBI Performance Products, Inc. O copoli (estireno/divinil-benzeno) foi sintetizado com estireno (99%) e divinilbenzeno (80%) da Sigma Aldrich e peróxido de benzoíla da Êxodo Científica. A rede metalorgânica MIL-101 (Cr) foi adquirida da Nanoshel UK Ltda. As soluções foram preparadas com o *N,N*-dimetilacetamida (DMAc, 99,5%), ácido metanossulfônico (MSA, 99%) - adquiridos da Sigma-Aldrich, ácido fórmico (FA, 85%) adquirido da Dinâmica Química Contemporânea LTDA, dimetilsulfóxido (DMSO, 99,9%) adquirido da ACS Científica e o cloreto de lítio da Synth (99,98%). A fosfonação foi feita com ácido fosfórico (PA, 85% - Êxodo Científica).

4.2 PREPARAÇÃO DAS MEMBRANAS

4.2.1 Dissolução do PBI e estudo do controle das espessuras das membranas produzidas

A solubilidade do PBI foi avaliada dissolvendo-se o polímero em DMAc, MSA, FA ou DMSO, em temperaturas que variaram de $100 \text{ }^\circ\text{C}$ a $160 \text{ }^\circ\text{C}$ e concentração da solução de 1 a 10%.

Para o estudo do controle das espessuras das membranas produzidas, foram preparadas soluções de PBI em dimetilacetamida (DMAc) em concentrações de 2 a 8%, sob agitação, a $140 \text{ }^\circ\text{C}$, por 24h. Na solução de PBI foi adicionado 0,1% de cloreto de lítio (LiCl) para conservação da amostra. As soluções foram vertidas em placas de *petri* com diâmetros de 5,0 a 9,0 cm e secas em estufa à $70 \text{ }^\circ\text{C}$ por, no mínimo, 48 h.

Para remover as membranas secas da placa de vidro, colocou-se água destilada na

placa de *petri* até cobrir toda a membrana e deixou-se até as membranas estarem totalmente soltas da superfície.

As membranas foram secas com papel-toalha e suas espessuras foram avaliadas com micrômetro externo digital Mitutoyo em, no mínimo, 4 pontos. O procedimento utilizado para produção das membranas está esquematizado na Figura 10.

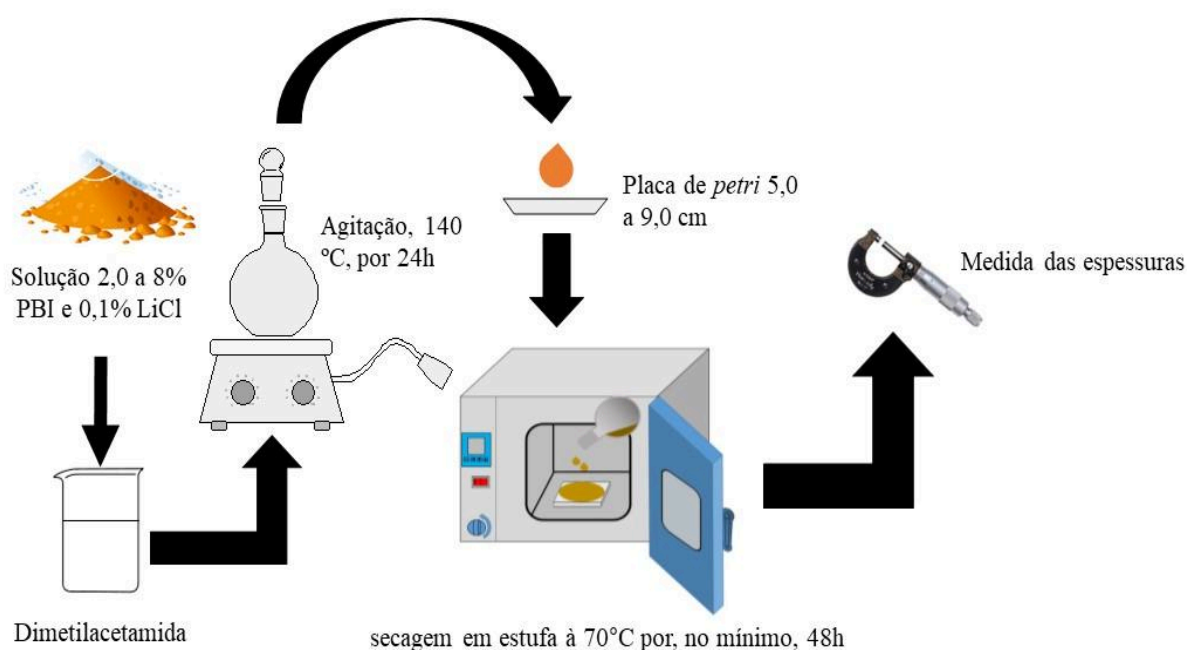


Figura 10 – Procedimentos utilizados para a preparação das membranas produzidas com PBI dissolvido em DMAc.

Fonte: Autoria própria.

A espessura das membranas, adequada à célula a combustível, foram previstas de forma empírica, variando-se parâmetros de diâmetro do molde (placa de *petri*) e concentração das soluções de PBI, seguindo a relação empírica descrita nas Equações (4.1), (4.2) e (4.3).

$$d = \frac{d_0 \left(\frac{s}{s_0}\right)^\alpha}{\left(\frac{c}{c_0}\right)^\beta} \quad (4.1)$$

Onde d é a espessura requerida da membrana, d_0 , S_0 e C_0 , são respectivamente, a

espessura da membrana de referência, o diâmetro do molde (cm) e a concentração da solução (%) utilizada para preparar a membrana referência. S e C correspondem ao tamanho da placa de *petri* e a concentração da solução utilizada para a produção das membranas, respectivamente.

Os coeficientes α e β variam em função da viscosidade da solução polimérica, ou seja, da massa molar do polímero e do solvente utilizado para preparar as soluções. Os coeficientes α e β foram calculados a partir das Equações (4.2) e (4.3).

$$\alpha = \log\left(\frac{\frac{d_m}{d_M}}{\frac{S_m}{S_M}}\right) \text{ com a concentração constante (4.2)}$$

$$\beta = \log\left(\frac{\frac{d_m}{c_m}}{\frac{d_M}{c_M}}\right) \text{ com diâmetro de molde constante (4.3)}$$

Onde d_m e d_M , na equação (4.2), são, respectivamente, as espessuras das membranas preparadas nos moldes de 5,0 cm (S_m) e 9,0 cm (S_M) e com concentração de solução constante e, na Equação (4.3), correspondem, respectivamente, às espessuras das membranas preparadas com soluções de concentração de 2 e 3% (C_m) e 5 e 8% (C_M) com diâmetro do molde constante.

4.2.2 Membranas de compósitos de PBI com ou sem o copoli (estireno/divinil-benzeno) e MOF MIL-101

A partir da definição dos parâmetros para a produção das membranas com a espessura desejada, prepararam-se, a partir de solução de DMAc, membranas de PBI e MOF MIL-101 e de PBI, com copoli (estireno/divinil-benzeno) e a MOF MIL-101.

As membranas com a MOF MIL-101 foram produzidas com proporções de 1, 2, 3, 5 e 10%, em massa relativa ao PBI. Para a preparação das soluções de PBI com a MOF, a quantidade dos compósitos foi inserida na solução de PBI e esta foi agitada intensamente por,

no mínimo, 12 h a 140 °C.

Também foram preparadas membranas com copoli (estireno/divinil-benzeno). A síntese do copolímero foi realizada com o iniciador peróxido de benzoíla e a relação do estireno foi mantida em 30% com relação ao PBI e a razão molar de divinil-benzeno para o estireno foi mantida próxima a 7,6% (YANG *et al.*, 2018). As membranas produzidas com copoli (estireno/divinil-benzeno) mantiveram as mesmas proporções de MOF MIL-101 (1, 2, 3, 5 e 10%).

Para a preparação das membranas com copolímero, a quantidade da MOF, a do estireno, do divinilbenzeno e do iniciador foram inseridos na solução de PBI. A solução resultante foi agitada vigorosamente por, no mínimo, 12 h a 80 °C.

Por fim, as soluções homogêneas, tanto as de PBI com a MOF quanto as de PBI com o copoli (estireno/divinil-benzeno) e a MOF, foram colocadas em placas de *petri* e dispostas em estufa para secagem a 70 °C por, no mínimo, 48 h. Para remoção das membranas secas da placa de *petri*, despejou-se água destilada até cobrir toda a membrana e deixou-se até as membranas estarem totalmente soltas da superfície do vidro.

Durante a remoção do solvente das membranas produzidas com o copolímero (estireno/divinil-benzeno), elas foram mantidas fechadas com EVA e placa de *petri* para evitar a evaporação do copolímero antes da polimerização, conforme Figura 11.



Figura 11 - Imagem ilustrativa das membranas produzidas com copoli (estireno divinil-benzeno) durante a secagem.

Fonte: Autoria Própria.

As membranas produzidas foram designadas como PBI/MIL-101-X, para as membranas de PBI com a MOF, e PBI/ST-DVB/MIL-101-X, para as membranas produzidas

com o PBI, o copolímero e a MOF, sendo X o percentual de MOF (1, 2, 3, 5 e 10%) em massa adicionado ao PBI. Um esquema com os procedimentos utilizados na preparação das membranas pode ser visualizado na Figura 12.

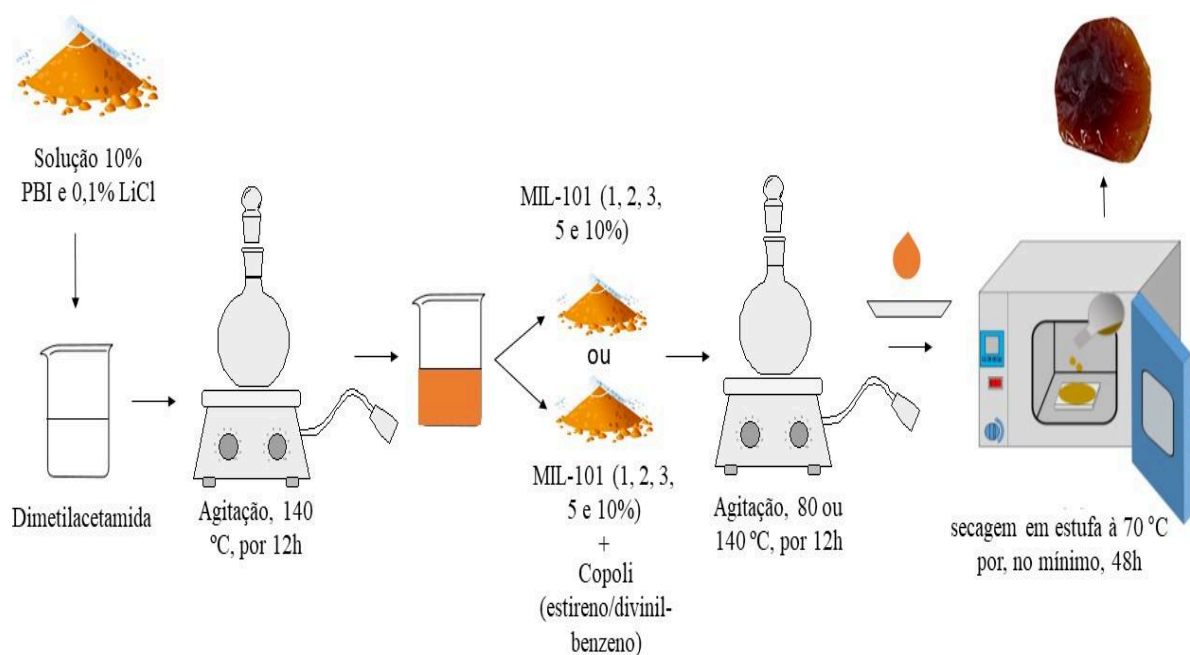


Figura 12 – Procedimentos utilizados para a preparação das membranas de PBI com a MOF MIL-101 e com o copoli (estireno/divinil-benzeno) e a MOF MIL-101.

Fonte: Autoria própria.

A Figura 13 apresenta um esquema da estrutura das cadeias do PBI e da rede do copoli (estireno/divinil-benzeno) nas cadeias do PBI, com a MOF MIL-101.

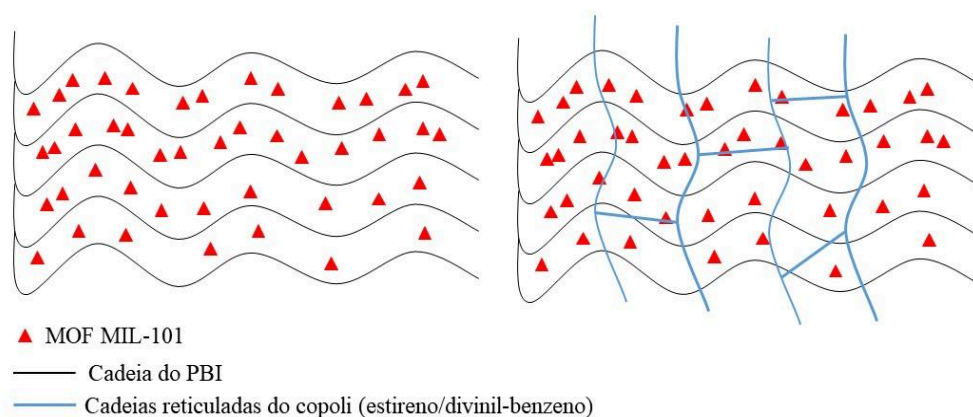


Figura 13 - Esquema da estrutura das cadeias do PBI e da rede do copoli (estireno/divinil-benzeno) nas cadeias do PBI, com a MOF MIL-101.
 Fonte: Autoria própria.

Para fins de comparação foram preparadas membranas de PBI e de PBI com copolímero sem adição da MOF MIL-101. Na Tabela 2 estão dispostas as condições de proporção da MOF MIL-101 e a denominação das membranas produzidas.

Tabela 2 - Condições de proporção da MOF MIL-101 para a preparação das membranas e a denominação das membranas produzidas.

Amostra	Denominação da Membrana	Compósito	Proporção (%)
1	PBI	-	-
2	PBI/ST-DVB	-	-
3	PBI/MIL-101-1	MOF MIL-101	1
4	PBI/MIL-101-2	MOF MIL-101	2
5	PBI/MIL-101-3	MOF MIL-101	3
6	PBI/MIL-101-5	MOF MIL-101	5
7	PBI/MIL-101-10	MOF MIL-101	10
8	PBI/ST-DVB/MIL-101-1	MOF MIL-101	1
9	PBI/ST-DVB/MIL-101-2	MOF MIL-101	2
10	PBI/ST-DVB/MIL-101-3	MOF MIL-101	3
11	PBI/ST-DVB/MIL-101-5	MOF MIL-101	5
12	PBI/ST-DVB/MIL-101-10	MOF MIL-101	10

No total foram confeccionadas 12 amostras, das quais 5 eram compostas de PBI e a MOF MIL-101 em diferentes proporções, 5 de PBI, copoli (estireno/divinil-benzeno) e a MOF MIL-101 em diferentes proporções, 1 produzida de PBI e 1 de PBI com copoli (estireno/divinil-benzeno).

4.3 DOPAGEM DAS MEMBRANAS PREPARADAS COM ÁCIDO FOSFÓRICO (PA), ABSORÇÃO DE PA E CÁLCULO DO ADL

A dopagem das membranas produzidas com ácido fosfórico (PA) foi feita pela imersão das membranas, previamente secas em estufa a 70 °C, em PA 25% por um período de 24 h, em temperatura ambiente. Na sequência, as membranas foram retiradas da solução ácida e colocadas em estufa a 70 °C, por 24 h, para remoção do excesso de ácido fosfórico e de água. Todas as dopagens foram realizadas em triplicata e o tamanho aproximado de cada amostra inserida em PA era de 1 ou 9 cm².

Foi avaliada a absorção de PA pela alteração da massa da membrana após a dopagem com PA em relação a sua massa antes da dopagem. O nível de dopagem de PA das membranas (ADL) foi medido pelo número de moléculas de PA por unidade de repetição do PBI. Tanto a absorção de PA quanto o ADL podem ser calculados considerando o PA absorvido, conforme as Equações 4.4 e 4.5.

$$\text{absorção de PA (\%)} = \left(\frac{M_{dop} - M_{sec}}{M_{sec}} \right) \times 100 \quad (4.4)$$

$$ADL = \left(\frac{M_{dop} - M_{sec}}{M_{PA}} \right) \div \left(\frac{M_{sec}}{M_{PBI}} \right) \quad (4.5)$$

Nas Equações, M_{sec} é o peso da membrana não dopada e M_{dop} é o peso da membrana dopada com PA. M_{PA} e M_{PBI} são o peso molecular do ácido fosfórico e o peso molecular por unidade de repetição do PBI, respectivamente.

4.4 CARACTERIZAÇÃO DAS MEMBRANAS

4.4.1 Teste de Inchamento das membranas

Para o teste de inchamento, as membranas produzidas foram previamente secas por 24h a 70 °C em estufa. Foram então pesadas, colocadas em água destilada e levadas à estufa a uma temperatura de 70 °C pelo período de 24h. Após, as membranas foram retiradas da água, secadas com papel toalha para remoção da água da superfície e pesadas novamente. Todas as análises foram realizadas em triplicata e o tamanho aproximado de cada amostra era de 1 cm². As taxas de inchamento foram calculadas conforme equação (4.6):

$$\text{Taxa de inchamento}(\%) = \left(\frac{M_f - M_i}{M_f}\right) \times 100 \quad (4.6)$$

Onde M_f corresponde ao valor final em massa da membrana após as 24 h em água destilada e M_i à massa inicial das membranas secas.

4.4.2 Medida do Ângulo de Contato

Para verificar a hidrofiliicidade da superfície das membranas, foram realizadas medidas do ângulo de contato. Para isso, pingou-se uma gota de água destilada (30 µL) na superfície da membrana seca, medindo-se o ângulo formado entre a água e a membrana, utilizando-se um equipamento analisador de forma de gota Krüss DSA 30. Todas as medidas foram realizadas em temperatura ambiente (aproximadamente 25 °C).

4.4.3 Determinação do grau de lixiviação das membranas produzidas

Para determinação do grau de lixiviação da MOF MIL-101 nas membranas produzidas, as amostras foram secas a 70 °C em estufa por 24 h e, posteriormente, pesadas e imersas em água destilada a temperatura de 70 °C, durante 48 h. As membranas foram então secadas em estufa a vácuo por 24 h e pesadas. Todas as análises foram realizadas em triplicata e o tamanho aproximado de cada amostra era de 1 cm². O percentual de lixiviação foi calculado conforme Equação (4.7).

$$\text{Lixiviação(\%)} = \frac{m_i - m_f}{m_i} \times 100 \quad (4.7)$$

Onde M_i corresponde à massa inicial das membranas secas e M_f ao valor final em massa da membrana após a imersão em água destilada a 70 °C, por 48 h, e posterior secagem.

4.4.4 Difratomia de Raios-X (DR-X)

A estrutura cristalina das membranas produzidas com a MOF MIL-101 foi determinada por difração de raios-X (DR-X). Os difratogramas de raios-X foram obtidos usando um difratômetro multipropósito Empyrean PANalytical, operando a uma taxa de varredura de 4° s⁻¹ na faixa de $2\theta = 5$ a 80° usando radiação CuK α (1,54056 Å).

4.4.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A imagem da superfície e do corte transversal das membranas produzidas foram verificadas por microscópio eletrônico de varredura Zeiss EVO-MA10, com detector de raios-X (para EDS/EDX). A faixa de operação das tensões de aceleração foi de 1-20kV.

4.4.6 Análise Termogravimétrica e Análise Térmica Diferencial (TGA/DTA)

As temperaturas de decomposição das membranas de PBI e dos seus compósitos bem como a DTA foram avaliadas em um analisador marca Netzsch, modelo STA 449 F3 (cadinhos de alumina). As amostras foram aquecidas, a taxa de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até $800\text{ }^{\circ}\text{C}$, em atmosfera de nitrogênio (N_2).

4.4.7 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica das Membranas

A condutividade de prótons (σ) das membranas foi determinada por Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) utilizando-se um potenciostato Zahner Zennium Electrochemical Workstation. A faixa de frequência utilizada foi de 1 Hz a 4 MHz, com amplitude de 20 mA. A condutividade foi medida em temperatura controlada em uma câmara climática (WK3 600/40, Weiss Umwelttechnik GmbH), variando de $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ e sem umidificação. A membrana foi introduzida entre dois eletrodos de platina, conforme Figura 14:

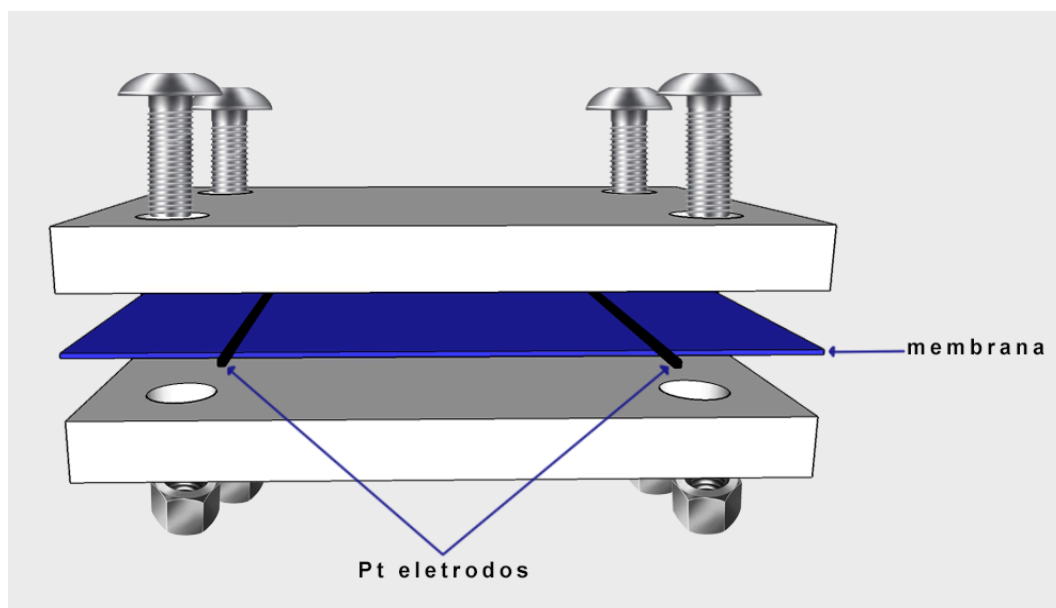


Figura 14 - Imagem ilustrativa da célula utilizada para as medidas de EIE.
Fonte: Autoria própria.

A condutividade de prótons (σ) na direção longitudinal foi calculada conforme equação 4.8:

$$\sigma = \frac{L}{RdA} \quad (4.8)$$

Onde L corresponde à distância entre os eletrodos (cm), R à resistência calculada pelo espectro EIE (Ω), d corresponde a largura da membrana (cm) e A à espessura da membrana (cm). Os dados de impedância obtidos foram analisados através do software Zview 4 e os valores das resistências das amostras (R) foram obtidos através da soma das resistências calculadas após realização do circuito equivalente do espectro formado.

4.5 PREPARAÇÃO E MONTAGEM DO CONJUNTO MEMBRANA-ELETRODOS (MEA)

Para as análises do MEA foram utilizadas as membranas de PBI preparadas, de Nafion e de PBI comercial fosfonado. Para preparação dos eletrodos para célula a combustível, utilizou-se tecido de carbono e catalisador de platina (Pt) suportado em carbono.

O valor estabelecido de catalisador foi de $0,5 \text{ mg cm}^{-2}$. A área dos eletrodos foi medida em $2,4 \times 2,4 \text{ cm}$, totalizando $5,76 \text{ cm}^2$.

Para a confecção dos eletrodos, ânodo e cátodo, para a membrana de Nafion 117, foi utilizado carbono (*carbon black*) com 24,5% em massa de platina. Misturou-se 0,0117 g do catalisador (Pt/C), com uma quantidade de 200 μL de água deionizada e 0,0680 g de solução de Nafion (10%).

Para a confecção dos eletrodos, ânodo e cátodo, para as membranas de PBI produzidas e de PBI comercial fosfonado, foi utilizado carbono com 24,5% em massa de platina. Misturou-se 0,0117 g de catalisador (Pt/C), com uma quantidade de 200 μL de DMAc e mais 0,0680 g de solução de PBI (10%).

Cada solução foi macerada com auxílio de bastão de vidro por aproximadamente 1 h; após, cada solução foi colocada em ultrassom por 15 minutos. Finalmente, cada amostra foi novamente macerada até ficar com aparência homogênea e textura semelhante à tinta. Cada uma das soluções resultantes foi então aplicada com auxílio de pincel em difusor de tecido de carbono de $2,4 \times 2,4 \text{ cm}$. As amostras, na sequência, foram secas em estufa à temperatura de $70 \text{ }^\circ\text{C}$ por 24 h.

Por fim, as membranas preparadas foram prensadas entre os eletrodos produzidos, por 8 minutos, com temperatura controlada de $115 \text{ }^\circ\text{C}$. Antes da prensagem a membrana foi mantida por 12 h em solução de H_3PO_4 25%. A pressão utilizada para a prensagem foi de uma tonelada por cm^2 .

4.6 DETERMINAÇÃO DAS CURVAS DE POLARIZAÇÃO

O desempenho das membranas preparadas em uma PEMFC foi realizado com o auxílio de uma estação de testes (Scribner Associates – modelo, 850C) e um potenciostato PGSTAT30 Autolab (Metrohm). Foi avaliado o desempenho dos MEAs por meio de testes de descarga com temperatura operacional de $80 \text{ }^\circ\text{C}$, com fluxo e temperatura, para o H_2 , de 100 mL min^{-1} a $95 \text{ }^\circ\text{C}$ e, para o O_2 , de 200 mL min^{-1} a $85 \text{ }^\circ\text{C}$, respectivamente.

4.7 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA DOS MEAs

Para determinar a condutividade protônica transversal dos MEAs foram feitos ensaios de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) durante a descarga da célula a combustível. Os espectros de impedância foram obtidos com o auxílio de uma estação de testes (Scribner Associates – modelo, 850C) e um potenciostato PGSTAT30 Autolab (Metrohm) e módulo FRA/2 em uma faixa de frequência 10^5 Hz a 0,1 Hz e amplitude de 0,01 V à temperatura de 80 °C, em condições de umidade. Os testes foram realizados após o desempenho da célula no potencial de 0,6 V. Para o cálculo da condutividade protônica do MEA utilizou-se a Equação 4.9:

$$\sigma = \frac{L}{RA} \quad (4.9)$$

Sendo L a distância entre os eletrodos em cm, R a resistência determinada pelo espectro de EIS em Ω e A a área da membrana em cm^2 (5,76 cm^2) e σ a condutividade protônica em S cm^{-2} .

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O PBI é um polímero parcialmente aromático (Figura 4) e possui características interessantes para o uso em CaC, como elevada estabilidade térmica e mecânica. As fortes ligações de hidrogênio e interações π - π entre as cadeias do PBI resultam em um polímero rígido com uma estrutura firmemente compactada. Por conta de sua estrutura, sua solubilidade é extremamente baixa em muitos solventes e a produção de membranas, por *casting*, com dimensões apropriadas ao uso na CaC, será apresentada. Já a presença de um copolímero, do tipo estirênico reticulados, no PBI pode oferecer mudanças na estabilidade dimensional da membrana ou na sua absorção de água ou ácido fosfórico, sendo alvo desse estudo. Finalmente, as contribuições da MOF MIL-101 nas membranas de PBI ou PBI e copolímero de estireno/divinil-benzeno serão avaliadas.

5.1 SOLUBILIDADE E PREPARO DAS MEMBRANAS DE PBI

Na presente pesquisa foram avaliados quatro solventes para a dissolução do PBI: o MSA, o DMSO, o FA e o DMAc. Foi possível dissolver o polímero em todos os solventes em concentrações de até 1%. Entretanto, nesta concentração, não foi possível a produção de membranas com dimensões apropriadas para uso na CaC. A CaC utilizada nesses estudos demanda membranas com, no mínimo, 7 cm² de área útil e com essa concentração de solução, 1%, as membranas feitas com essa dimensão ficaram muito finas e sem uniformidade na sua espessura, sendo inapropriadas para o uso na CaC.

O MSA dissolveu o polímero em concentração de até 10%, porém, devido ao seu elevado ponto de ebulição (167 °C), a sua remoção durante a secagem das membranas foi bastante difícil, restringindo o seu uso. Além disso, a membrana sofreu degradação, apresentando pontos mais escuros e rachaduras da membrana (Figura 15a). O DMSO dissolveu o polímero em concentração de até 5 %, porém, durante o processo de evaporação do solvente, não houve a formação de membrana com uma estrutura homogênea, conforme pode ser visto na Fig. 15b. O FA também dissolveu parcialmente o PBI em concentrações de

até 2%, permanecendo material em pó não dissolvido e disperso na solução, não possibilitando a produção de uma membrana com qualidade.

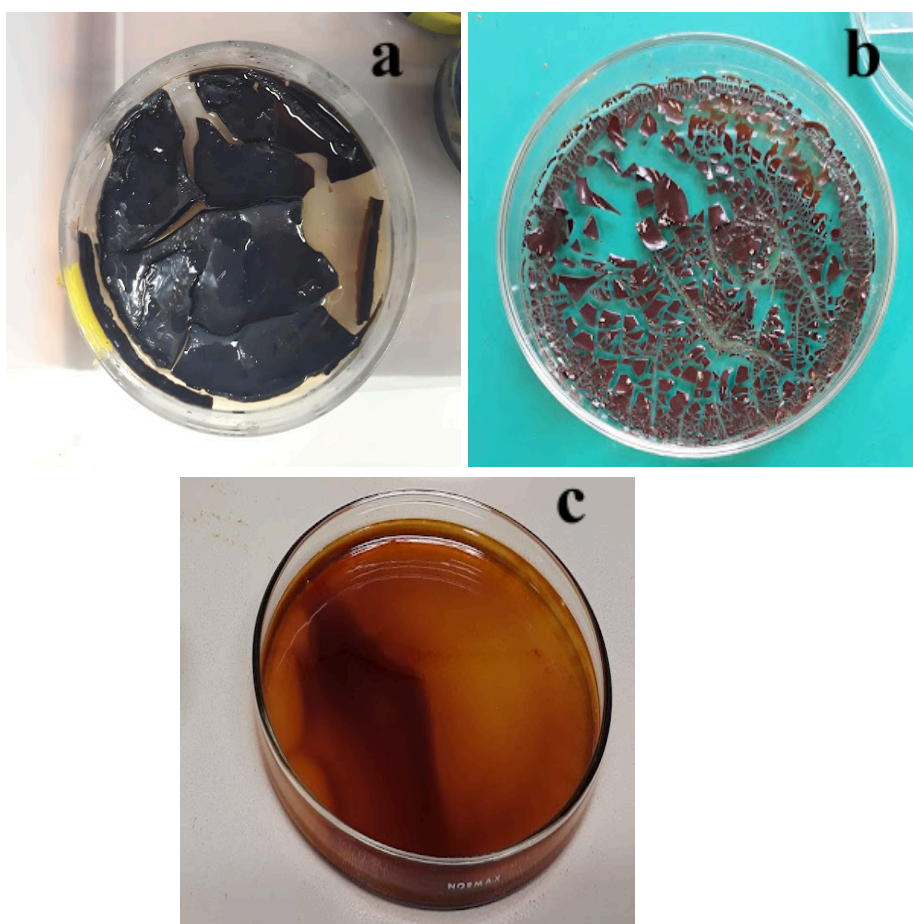


Figura 15 – Membranas de PBI obtidas pela dissolução em diferentes solventes MSA (a), DMSO (b) e DMAc (c), após secagem.

Fonte: Autoria própria

O DMAc também dissolveu o PBI em soluções de até 10%, sendo produzida uma membrana homogênea e uniforme com possibilidade de uso em CaC, após a evaporação do solvente. Conforme visualizado na Figura 15c, o DMAc produziu membranas com aspecto visual bastante satisfatório, sendo, por esta razão escolhido, para a confecção das membranas de PBI.

A qualidade e a espessura das membranas poliméricas preparadas por *casting* estão intimamente relacionadas com a natureza química do polímero, a sua massa molar, o tipo de solvente utilizado na solução, bem como a sua concentração e viscosidade e tamanho do

molde. Para preparar membranas PBI de qualidade e com espessura pré-definida, foram avaliados os parâmetros como diâmetro do molde e concentração das soluções de PBI em DMAc, seguindo a relação descrita na Equação 4.1. Calculou-se os coeficientes α e β conforme Equações 4.2 e 4.3, respectivamente, os quais variam conforme a massa molar do polímero e do solvente utilizado na preparação das soluções.

Na Tabela 3 estão listados os parâmetros de diâmetro do molde, concentração da solução e as espessuras das membranas. Os diâmetros dos moldes (5,0 e 9,0 cm), bem como as concentrações das soluções (2, 3, 5 e 8%) foram escolhidas por serem limítrofes para obtenção de membranas de boa qualidade (com boa maleabilidade). Além disso, o volume de solução constante de 12 mL foi escolhido por ser o valor máximo possível de ser depositado na placa de 5 cm.

Tabela 3 - Parâmetros de preparação das membranas de PBI com DMAc.

Membrana	Concentração da solução de PBI em DMAc (%)	diâmetro da placa de <i>petri</i> (cm)	dmédio (μm)
1	2	5	63 \pm 9
2	2	9	39 \pm 8
3	3	5	120 \pm 30
4	3	9	49 \pm 6
5	5	5	190 \pm 20
6	5	9	60 \pm 10
7	8	5	510 \pm 40
8	8	9	140 \pm 20

Fonte: Autoria Própria.

Na Tabela 4 estão dispostos os valores médios dos coeficientes α e β calculados conforme as Equações 4.2 e 4.3.

Tabela 4 - Valores dos coeficientes α e β para as membranas de PBI.

Coefficiente	Valor	Coefficiente	Valor
$\alpha_{2\%}$	-0,82	$\beta_{5(2-3\%)}$	1,59
$\alpha_{3\%}$	-1,52	$\beta_{9(2-3\%)}$	0,56
$\alpha_{5\%}$	-1,96	$\beta_{5(3-5\%)}$	0,90
$\alpha_{8\%}$	-2,19	$\beta_{9(3-5\%)}$	0,40
-	-	$\beta_{5(5-8\%)}$	2,10
-	-	$\beta_{9(5-8\%)}$	1,80

Fonte: Autoria Própria.

À medida que a concentração da solução de PBI (C) aumenta, a espessura da membrana (d) aumenta proporcionalmente. De forma contrária, o aumento no diâmetro da placa de petri (S) provoca uma diminuição na espessura da membrana (Tabela 3). A relação entre a espessura da membrana, a concentração da solução e o tamanho da placa de petri pode ser descrita da seguinte forma

$$d \propto C^\beta \text{ e } d \propto S^{-\alpha}$$

Os valores do coeficiente α (Tabela 4) foram obtidos preparando-se membranas com diferentes concentrações e apresentaram variação considerável, de -0,82 a -1,96, especialmente nas concentrações de 2% a 5%. Isso é um indicativo de que a formação da membrana não segue uma regularidade nessa faixa de concentração, provavelmente devido a uma elevada variação na viscosidade das soluções. Durante a formação da membrana, as cadeias do polímero ficaram dispostas com diferentes orientações conforme o solvente vai evaporando e a viscosidade da solução exerce grande influência nesse processo de acomodação. Esse comportamento indica que na faixa de concentração da solução de PBI em DMAc de 2%-5%, com aquelas placas de *petri* utilizadas, a preparação das membranas precisa ser prevista com cuidado, pois o coeficiente α apresenta variação elevada.

Para as concentrações de 5% e 8%, a viscosidade da solução parece não ter muita influência na formação da membrana durante o processo de secagem, com os valores do coeficiente α variando pouco (1,96 e 2,19). Isso pode ser um indicativo de que o valor médio do coeficiente obtido pode ser utilizado para essa faixa de concentração e considerando os diâmetros das placas de *petri* utilizados, para a preparação de membranas com espessura

específica.

Os valores para o coeficiente β (Tabela 4) corroboram com os valores encontrados para o coeficiente α . Nas mesmas concentrações (2%–5%), a formação das membranas nos diferentes tamanhos de placa de *petri* não foi regular. Para as concentrações de solução de 5% e 8% foi possível perceber uma regularidade maior na acomodação das cadeias do polímero durante a secagem das membranas. Isso permitiu estimar a espessura das membranas para concentrações de solução e tamanhos de placas de *petri* próximos aos utilizados na presente pesquisa.

A partir dos valores médios dos coeficientes encontrados, para α e β , para as concentrações de 5% e 8% (-2,08 e 1,95, respectivamente), e com a Equação 5.1, foi calculado d_0 para as membranas 5 a 8 (Tabela 3).

$$d_0 = \frac{d\left(\frac{s}{s_0}\right)^{-\alpha}}{\left(\frac{c}{c_0}\right)^{-\beta}} \quad (5.1)$$

Os valores de d_0 correspondem à espessura da membrana produzida em uma placa de *petri* de referência e concentração da solução de referência. Para facilitar o cálculo, ficou estabelecido como referência uma membrana preparada a partir de uma solução de PBI a 1 % e em uma placa de *petri* com diâmetro de 1 cm. Na Tabela 5 é possível visualizar os valores de d_0 e o $d_{0\text{médio}}$ calculados com os parâmetros de preparo e de superfície das membranas 5 a 8 (Tabela 3).

Tabela 5 - Valores de d_0 para as membranas de PBI preparadas a partir de solução de DMAc.

Membrane	Valor (μm)
5	230
6	250
7	250
8	160
$d_{0\text{médio}}$	220 ± 40

Fonte: Autoria Própria.

5.2 TESTE DE SOLUBILIDADE DA MEMBRANA DE PBI COM COPOLI (ESTIRENO/DIVINIL-BENZENO) EM DMAc

A construção de uma rede reticulada no sistema PA-PBI ou mesmo PBI-MOF tem demonstrado ser um método eficiente para melhoria de propriedades mecânicas devido a formação de uma estrutura molecular compacta (PENG *et al.*, 2022). A formação da rede do copoli (estireno/divinil-benzeno) reticulado no PBI foi avaliada pela solubilidade da membrana em DMAc, em função do tempo. Na Figura 16 é possível visualizar o processo de dissolução da membrana de PBI com copoli (estireno/divinil-benzeno), comparativamente a de PBI, com o tempo.

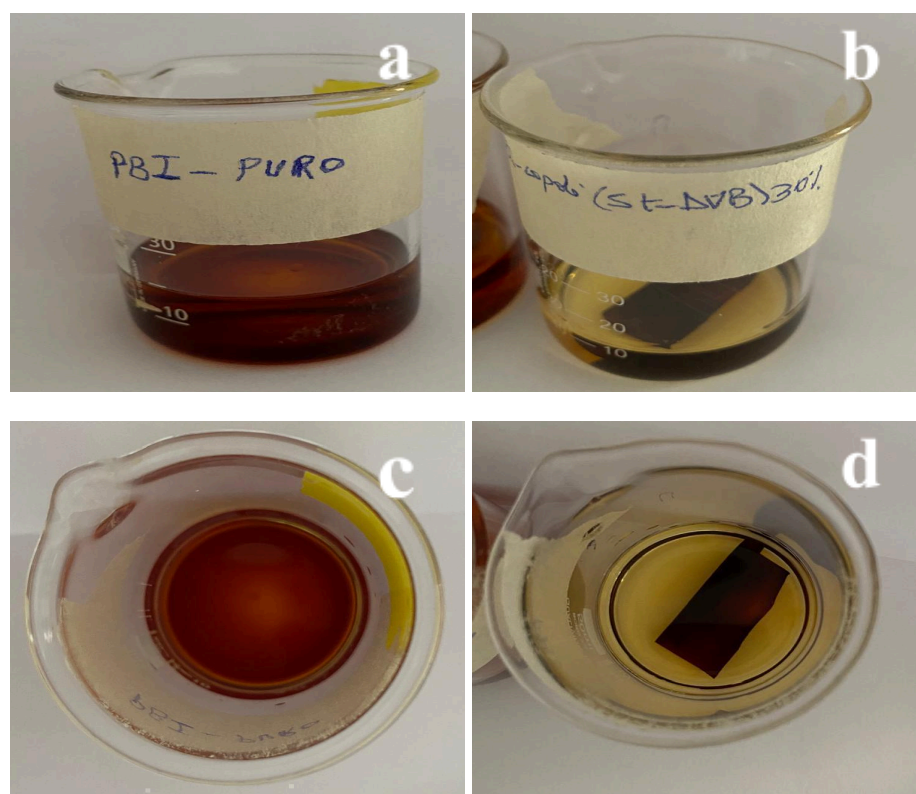


Figura 16 - Solubilidade das membranas em DMAc. Membrana de PBI puro após uma hora em DMAc (a,c); Membrana de PBI com copoli (estireno/divinil-benzeno) após 1h (b,d), 10h (e) e 48h (f) em DMAc. (continua)

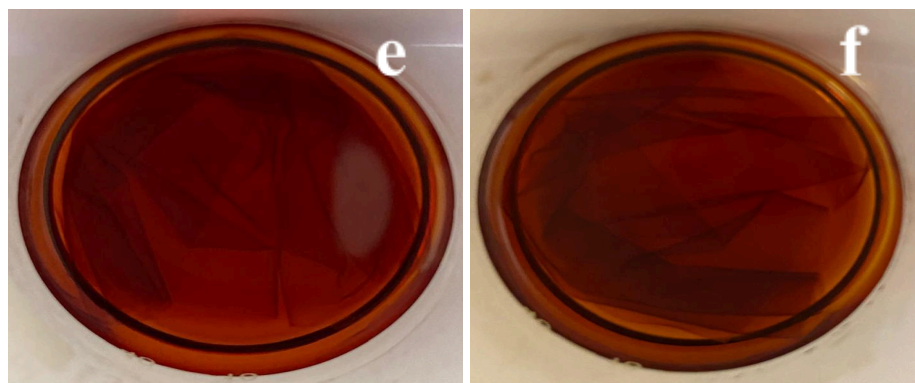


Figura 16 - Solubilidade das membranas em DMAc. Membrana de PBI puro após uma hora em DMAc (a,c); Membrana de PBI com copoli (estireno/divinil-benzeno) após 1h (b,d), 10h (e) e 48h (f) em DMAc. Fonte: Autoria própria.

O PBI não possui nenhuma dupla ligação que possa reagir com o iniciador peróxido de benzoíla, ou seja, não há formação de ligações entre o PBI e o copolímero (estireno/divinil-benzeno). Como esperado (Figura 16a e 16c), a membrana de PBI sem o copoli (estireno/divinil-benzeno), após 1 h, se dissolveu completamente no DMAc. Já a membrana preparada com o copolímero, após 1 h, apenas uma pequena quantidade de membrana se dissolveu. Após 10 h, observa-se uma quantidade maior de polímero dissolvido e, mesmo após 48 h, a membrana não se dissolveu completamente.

A permanência de membrana polimérica ao final do ensaio é um indicativo de que o preparo da membrana de PBI com a adição do copoli (estireno/divinil-benzeno) foi adequado e de que o copolímero está presente entre as cadeias do PBI.

5.3 AVALIAÇÃO VISUAL E MORFOLÓGICA, POR MEV, DAS MEMBRANAS DE PBI E SEUS COMPÓSITOS COM COPOLI (ESTIRENO/DIVINIL-BENZENO) E A MOF MIL-101

A espessura das membranas utilizadas como eletrólito deve ser suficiente para permitir a passagem dos prótons e manter a estrutura física durante o uso. A partir da relação matemática empírica (Equação 4.1) e dos parâmetros α , β e d_0 foram produzidas membranas com boa qualidade e com espessuras próximas a 55 μm , a partir de 4,2 mL da solução de PBI

com concentração de 10% em DMAc. As membranas produzidas apresentaram aspecto uniforme e coloração dourada. As suas extremidades puderam ser removidas deixando o material mais regular. A Figura 17 mostra a solução de PBI em DMAc antes da secagem (a), e as membranas produzidas depois de remover da placa de petri (b e c).

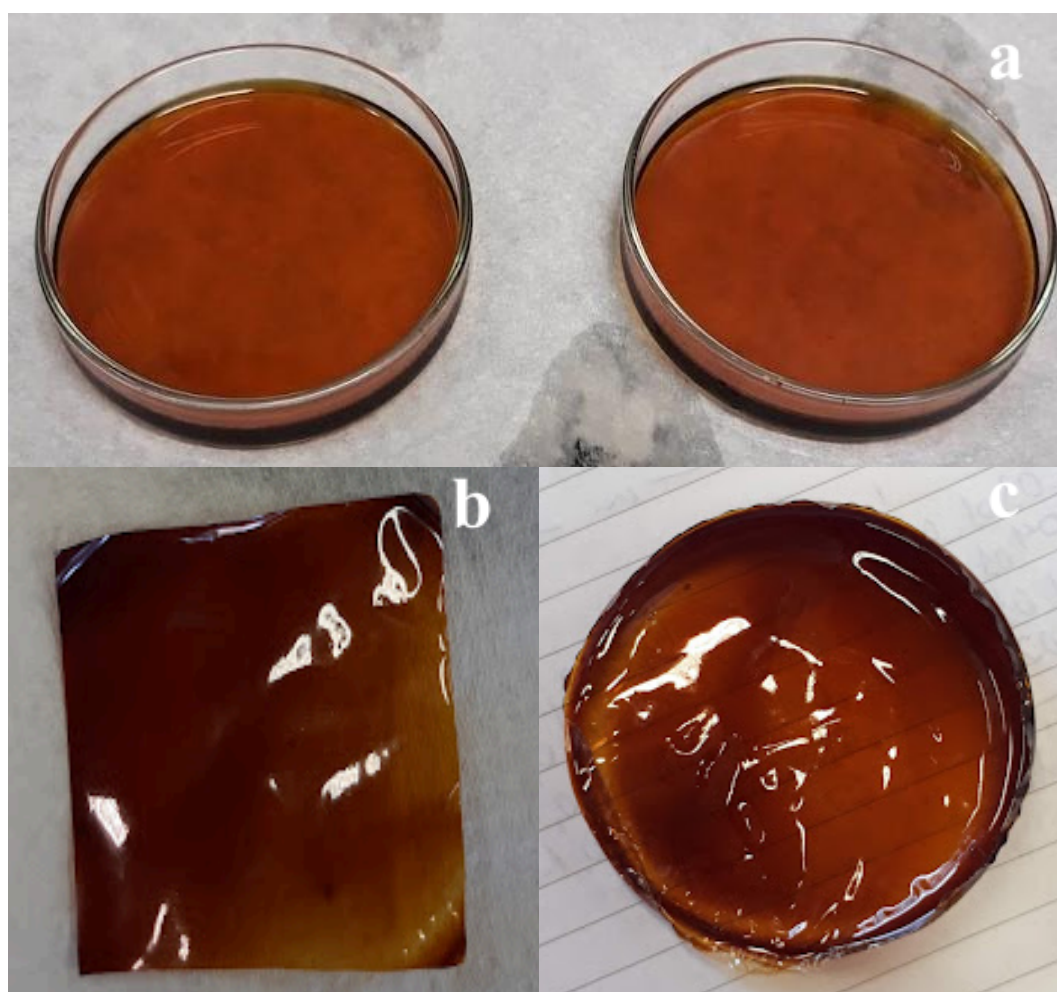


Figura 17 – Solução de PBI na placa de petri (a) e membranas de PBI após secagem na estufa (b) e (c).
Fonte: Autoria própria.

As membranas de PBI e seus compósitos com MOF MIL-101, preparadas conforme item 4.2.2 e nomeadas na Tabela 2, foram avaliadas quanto a sua aparência. Aquelas com percentuais de até 10% de MOF MIL-101 ficaram homogêneas, maleáveis e com boa estabilidade dimensional. Essas características são cruciais para o seu manuseio durante todas as etapas de fosfonação, preparação do seu MEA e durante a montagem da CaC (GALVÃO;

ELLAKKIS; BECKER; 2024). Todas as membranas apresentaram aspecto uniforme e coloração dourada e aquelas com 5 e 10% de MOF MIL-101 apresentaram opacidade, provavelmente causada pela MOF. Embora membranas de PBI com quantidades maiores que 10% de MOF MIL-101 tenham sido preparadas, sua estabilidade dimensional não foi satisfatória, pois as membranas com teores de MOF superiores a 10 % ficaram quebradiças e, portanto, sua utilização ficou inviabilizada. Foram preparadas membranas de PBI e de PBI com percentuais de 1, 2, 3, 5 e 10% de MOF MIL-101, apropriada para uso em uma PEMFC.

As membranas de PBI com copoli (estireno/divinil-benzeno) e a MOF MIL-101, preparadas conforme item 4.2.2 e nomeadas na Tabela 2, também foram avaliadas quanto a sua aparência. De forma análoga às membranas de PBI com MOF todas essas de PBI, copoli (estireno/divinil-benzeno) e MOF MIL-101 apresentaram o mesmo aspecto quanto a sua coloração, uniformidade e opacidade. Entretanto, foi visível que essas membranas com copolímero estirênico ficaram bastante mais maleáveis do que sem o copolímero, facilitando muito seu manuseio nas etapas de fosfonação, preparação do MEA e montagem da CaC.

Na Figura 18 é possível visualizar as membranas de PBI com ou sem o copoli (estireno/divinil-benzeno) com a MOF MIL-101.

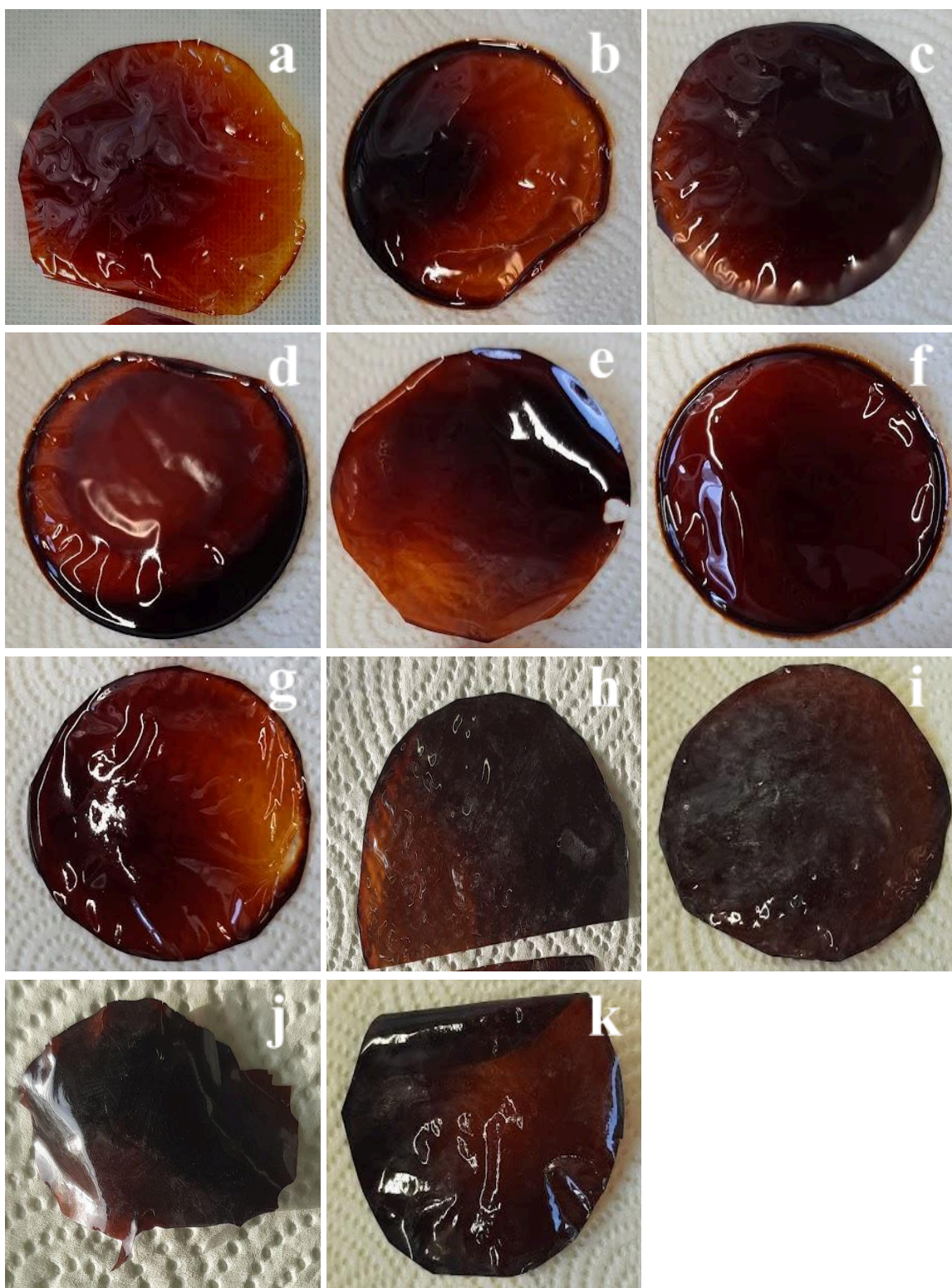


Figura 18 - Imagens das membranas produzidas de PBI/ST-DVB (a), PBI/MIL-101-1 (b), PBI/ST-DVB/MIL-101-1 (c), PBI/MIL-101-2 (d), PBI/ST-DVB/MIL-101-2 (e), PBI/MIL-101-3 (f), PBI/ST-DVB/MIL-101-3 (g), PBI/MIL-101-5 (h), PBI/ST-DVB/MIL-101-5 (i), PBI/MIL-101-10 (j), PBI/ST-DVB/MIL-101-10 (k).

Fonte: Autoria própria.

As membranas produzidas apresentaram aspecto uniforme e coloração dourada. Nos locais onde a membrana ficou mais espessa, a coloração das membranas ficou mais escura e levemente mais rígida. As partes da extremidade das membranas produzidas foram removidas, de forma a deixar o filme mais uniforme.

As superfícies das membranas de PBI, PBI/MIL-101-3, PBI/MIL-101-10, PBI/ST-DVB, PBI/ST-DVB/MIL-101-3 e PBI/ST-DVB/MIL-101-10 e suas seções transversais foram analisadas por MEV. Na Figura 19 é possível visualizar imagens da superfície e seção transversal das membranas produzidas.

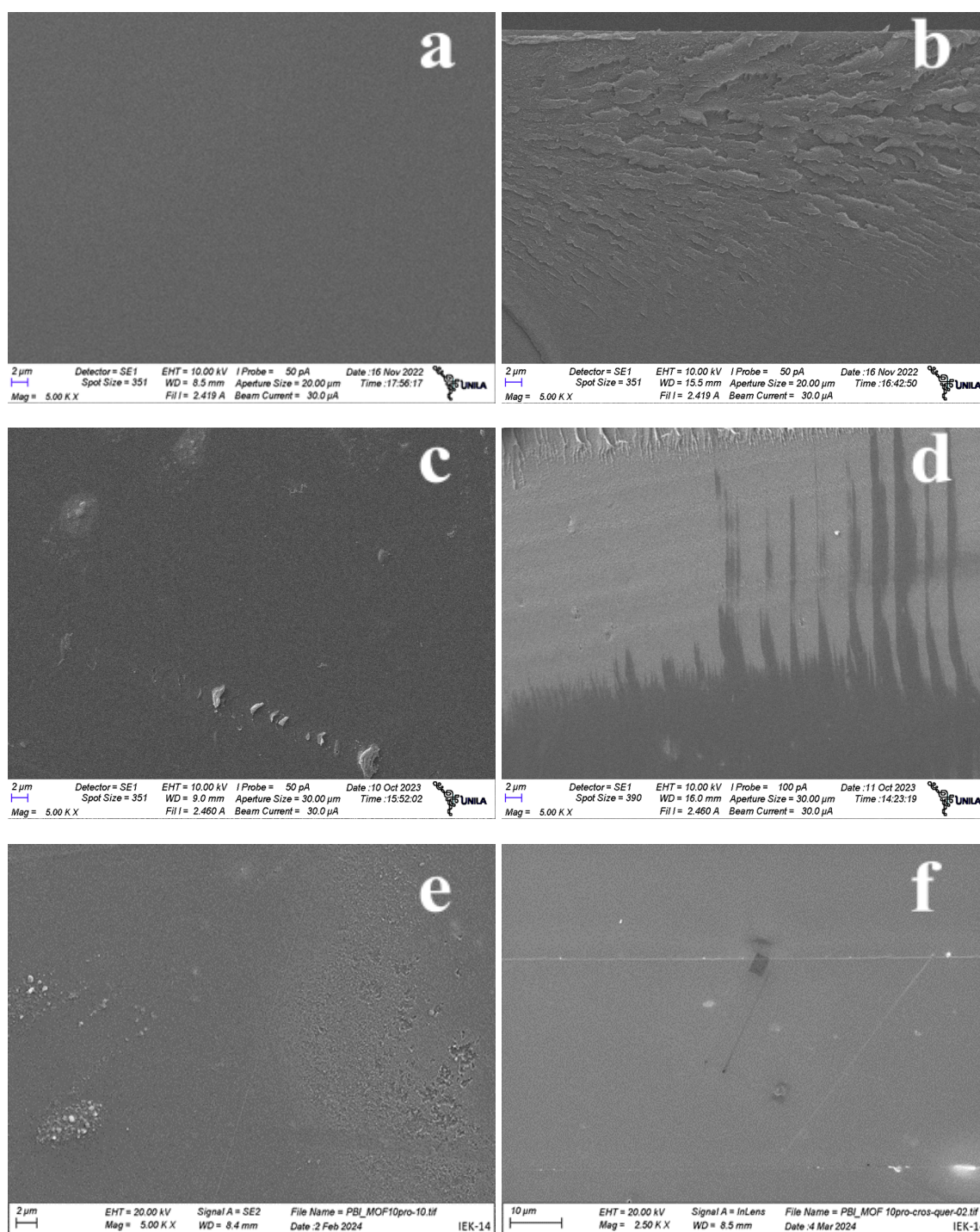


Figura 19 - Microscopia eletrônica de varredura da superfície (a, c, e, g, i, k) e da seção transversal (b, d, f, h, j, l) das amostras de PBI, PBI/MIL-101-3 e 10, PBI/ST-DVB e PBI/ST-DVB/MIL-3 e 10, respectivamente. (continua)

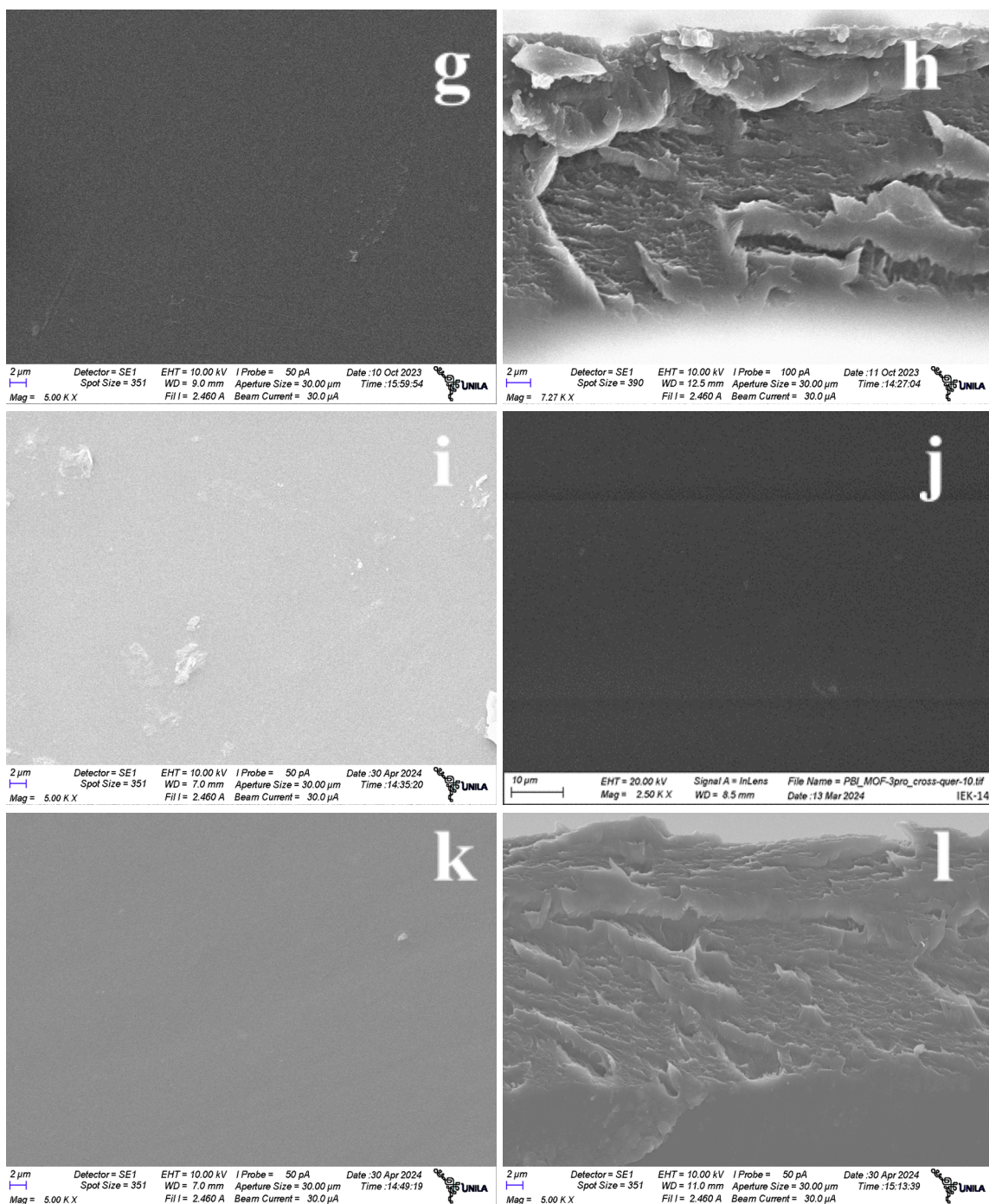


Figura 19 - Microscopia eletrônica de varredura da superfície (a, c, e, g, i, k) e da seção transversal (b, d, f, h, j, l) das amostras de PBI, PBI/MIL-101-3 e 10, PBI/ST-DVB e PBI/ST-DVB/MIL-3 e 10, respectivamente. Fonte: Autoria própria.

As membranas de PBI com ou sem copoli (estireno/divinil-benzeno) e sem MOF MIL-101 ficaram com a superfície bastantes semelhantes, densas, planas e sem a presença de buracos. Já aquelas com 3 ou 10% de MOF MIL-101 apresentaram pontos de aglomeração

que poderiam ser atribuídos à MOF MIL-101, na superfície da membrana.

Como na superfície, a morfologia da seção transversal das membranas de PBI com 3 ou 10 % de MOF MIL-101 apresentou pequenos pontos, comparativamente ao PBI sem MOF. Esse perfil alinha com aquele da superfície onde a MOF pode ter formado pequenos aglomerados ou não ter ficado totalmente dispersa. Estudos apontam que uma melhor dispersão da MOF na membrana favorece a transferência protônica na CaC e, então, esses pontos poderiam diminuir o desempenho da membrana (EREN; ÖZKAN; DEVRIM, 2022; KUMAR *et al.*, 2023). Já as membranas com PBI e copoli (estireno/divinil-benzeno) com 3 e 10 % de MOF MIL-101 apresentaram uma maior homogeneidade com menor número de aglomerados.

Ainda na seção transversal é possível visualizar diferenças de rugosidade entre as membranas sem e com o copolímero estirênico. As membranas de PBI, PBI/ST-DVB e PBI/ST-DVB-MIL-101-10 (Figura 19B, Figura 19H e 19L, respectivamente) apresentaram maior rugosidade. A membrana de PBI se comparada com as membranas de PBI/ST-DVB e PBI/ST-DVB-MIL-101-10 apresentou menor rugosidade. Esses resultados são um indicativo de que a rede tridimensional do copolímero estirênico presente na membrana modifica a acomodação das cadeias do PBI, deixando a superfície da seção transversal mais rugosa, ou dificulta a separação das cadeias do polímero PBI. Essa diferença nas rugosidades corrobora com os resultados encontrados na dissolução da membrana de PBI e da de PBI com copolímero, em DMAc, indicando que a rede de copolímero estirênico está formada entre as cadeias do PBI.

A análise visual demonstrou que foi possível a produção de membranas de PBI com a MOF MIL-101 e do PBI, o copoli (estireno/divinil-benzeno) e a MOF MIL-101 com aspecto uniforme. As micrografias demonstraram a presença de aglomerados da MOF MIL-101, o que pode influenciar no desempenho da membrana como eletrólito. Além disso, a seção transversal demonstrou maior rugosidade das membranas produzidas com o copolímero e a MOF MIL-101, indicando que elas modificam a acomodação das cadeias do PBI.

5.4 TESTE DE INCHAMENTO DAS MEMBRANAS

As membranas produzidas foram testadas quanto à capacidade de absorção de água, pois, durante seu uso na CaC, a água contribui na transferência pelo mecanismo de Grotthuss e veicular dos prótons. Os valores de inchamento das membranas de PBI e seus compósitos, podem ser visualizados na Tabela 6.

Tabela 6 - Porcentagem de absorção de água das membranas produzidas.

Membrana	Inchamento (%)
PBI Puro	5±0,5
PBI/MIL-101-1	7,9±0,6
PBI/MIL-101-2	5,4±0,8
PBI/MIL-101-3	7±2
PBI/MIL-101-5	2,2±0,7
PBI/MIL-101-10	2±1
PBI/ST-DVB	4±1
PBI/ST-DVB/MIL-101-1	7±1
PBI/ST-DVB/MIL-101-2	3±1
PBI/ST-DVB/MIL-101-3	4±0,9
PBI/ST-DVB/MIL-101-5	4±2
PBI/ST-DVB/MIL-101-10	4±2

Fonte: Autoria Própria.

O PBI tem afinidade com a água, pois é um polímero hidrofílico, sendo que as ligações intermoleculares ocorrem entre as ligações =N-H do PBI e o hidrogênio da água. A ligação entre o PBI e a água pode ocorrer de duas formas. A primeira, quando duas moléculas da água se ligam ao anel imidazol, sendo que uma das moléculas da água age como receptora de prótons e a outra molécula como doadora de prótons. De tal forma, pode ser possível o máximo de quatro moléculas de água ligadas a uma unidade de repetição do polímero. A

segunda forma envolve uma molécula de água anexada a dois anéis imidazóis próximos da cadeia adjacente do polímero. Neste último caso, a molécula de água funciona como receptora e doadora de prótons, sendo possível que duas delas se liguem à unidade polimérica de repetição (LI *et al.*, 2004).

Já a boa capacidade de retenção de água das MOFs vem do efeito sinérgico, que é a interação entre os poros e a estanqueidade produzida por metais insaturados e as moléculas da água (LI; GAO, 2022). A presença de estruturas metalorgânicas, como as da MOF MIL-101, no PBI apresenta elevada compatibilidade com essa matriz polimérica por conta da sua natureza orgânica e de seus ligantes. Entre as diferentes MOFs, a MOF MIL-101(Cr) é considerada uma das mais proeminentes devido à sua elevadíssima capacidade de absorção de água (>1,0 g/g) e excelente estabilidade química e estrutural no meio aquoso (XIA *et al.*, 2023).

As membranas de PBI, aqui avaliadas, apresentaram aumento na absorção de água com a presença de MOF MIL-101, para percentuais de até 3%. Os valores aumentaram de 5% para o PBI puro até 7% para aquele com 3% de MOF. Esse incremento na absorção de água pode ser devido aos canais da MOF que ficam disponíveis para a alocação das moléculas de água. Já as membranas de PBI com teores de 5 e 10% de MOF MIL-101 apresentaram um decréscimo considerável na absorção de água, para 2,2%. Conforme visto na MEV, os aglomerados de MOF MIL-101 presentes na membrana parecem não ter contribuído para alocar a água no seu interior. Além disso, o MOF presente nessas quantidades, 5 e 10%, pode ter restringido o acesso da água aos grupamentos =N-H do PBI e bloqueando suas ligações. Esses valores de 5%, 7,9%, 5,4%, 7,0%, 2,2% e 2% de absorção de água correspondem a, aproximadamente, 0,8, 1,4, 0,9, 1,2, 0,4 e 0,4 moléculas de água por unidade de repetição do polímero, respectivamente. Esses valores são mais baixos que os limites propostos por LI *et al.* (2004), o que indica que vários grupos imidazóis permaneceram livres, sem anexação de moléculas de água.

Para as membranas de PBI com o copoli (estireno/divinil-benzeno) observa-se valores na absorção de água muito próximos do daqueles para as membranas com PBI. A presença da rede copolímero estirênico entre as cadeias do PBI parece exercer muito pouca interferência no acesso da água aos grupamentos imidazol e aos canais da MOF MIL-101. Esse parece ser um resultado sinérgico positivo, pois a presença do copolímero estireno no PBI, como visto anteriormente, melhora, também, a sua maleabilidade.

A absorção de água das membranas produzidas na presente pesquisa não foi tão elevada, quando se compara com os valores encontrados pelos autores GHOSH *et al.* (2020) e ZHANG *et al.* (2019), para o PBI e ABPBI puros, respectivamente, pois tais autores encontraram 20% e 23,15% de inchamento das membranas.

5.5 MEDIDA DO ÂNGULO DE CONTATO

O contato de uma gota de água com um sólido faz com que a gota assumira a forma que irá minimizar a energia livre do sistema. Para uma gota em equilíbrio e em contato com uma superfície sólida, ocorre a existência de uma linha comum, conhecida como linha de contato. Essa configuração origina a definição macroscópica do ângulo de contato (θ): o ângulo resultante entre a linha tangente à interface líquido/gás e a linha paralela à superfície do sólido, sendo considerado hidrofílico os sólidos com ângulo de contato menor que 90° .

Quanto menor o ângulo de contato, maior é a hidrofilicidade da membrana, ou seja, maior será o contato da água com o material. Nas membranas produzidas foram realizadas medidas do ângulo de contato, para verificar os efeitos da presença do copoli (estireno/divinil-benzeno) e da MOF nas suas hidrofilicidades. Na Tabela 7, estão dispostos os valores de ângulo de contato.

Tabela 7 - Medida do ângulo de contato entre uma gota de água e a superfície das membranas produzidas (continua).

Membrana	Ângulo de Contato ($^\circ$)
PBI	83±0,2
PBI/MIL-101-1	81±0,8
PBI/MIL-101-2	81±1
PBI/MIL-101-3	68±0,5
PBI/MIL-101-5	70±0,1
PBI/MIL-101-10	69±0,3
PBI/ST-DVB	82±0,4

Tabela 7 - Medida do ângulo de contato entre uma gota de água e a superfície das membranas produzidas.

Membrana	Ângulo de Contato (°)
PBI/ST-DVB/MIL-101-1	83±0,2
PBI/ST-DVB/MIL-101-2	81±0,1
PBI/ST-DVB/MIL-101-3	84±0,1
PBI/ST-DVB/MIL-101-5	73±0,2
PBI/ST-DVB/MIL-101-10	62±0,2

Fonte: Autoria Própria.

A presença de MOF MIL-101 em todos os percentuais avaliados provoca a diminuição do ângulo de contato, com a superfície das membranas, com valores de 83° para o PBI para até 69° para o PBI/MIL-101-10. Esses valores indicam que a suas superfícies se tornaram mais hidrofílicas. Esses resultados alinham com aqueles encontrados para a absorção de água, exceto para as membranas PBI/MIL-101-5 e PBI/MIL-101-10. Aqui, mesmo que essas membranas, com 5 e 10% de MOF MIL-101 tenham se apresentado mais hidrofílicas na sua superfície, visto pela diminuição dos seus ângulos de contato, elas não absorveram mais água nos testes de absorção de água. Essa contrariedade nos resultados precisa ser mais bem estudada, mas, de forma preliminar, poderia ser atribuída às diferenças estruturais entre a superfície da membrana, local onde é medido do ângulo de contato, e o interior da membrana, local onde o teste de absorção de água também é avaliado. De qualquer forma, o comportamento da membrana na CaC depende da configuração estrutural tanto na sua superfície como no seu interior.

Já a presença do copolímero estirênico entre as cadeias do PBI parece ter influenciado pouco nos ângulos de contato da membrana, mesmo naquelas com MOF MIL-101, deixando as superfícies levemente mais hidrofílicas. Os valores alcançados foram de 82° para a membrana de PBI/ST-DVB até 62° para a membrana PBI/ST-DVB/MIL-101-10. De forma similar ao que foi discutido anteriormente, a superfície da membrana de PBI com copolímero estirênico com ou sem MOF MIL-101 pode ter estrutura um pouco diferente da do seu interior. Além disso, a presença do copolímero estirênico pode contribuir ainda mais para essa diferença.

5.6 TESTE DE LIXIVIAÇÃO DAS MEMBRANAS

Quando a célula a combustível opera com umidade, a MOF e outros fragmentos podem ser lixiviados da membrana, o que pode afetar a sua capacidade de troca de prótons. Os valores de lixiviação das membranas estão dispostos na Figura 20.

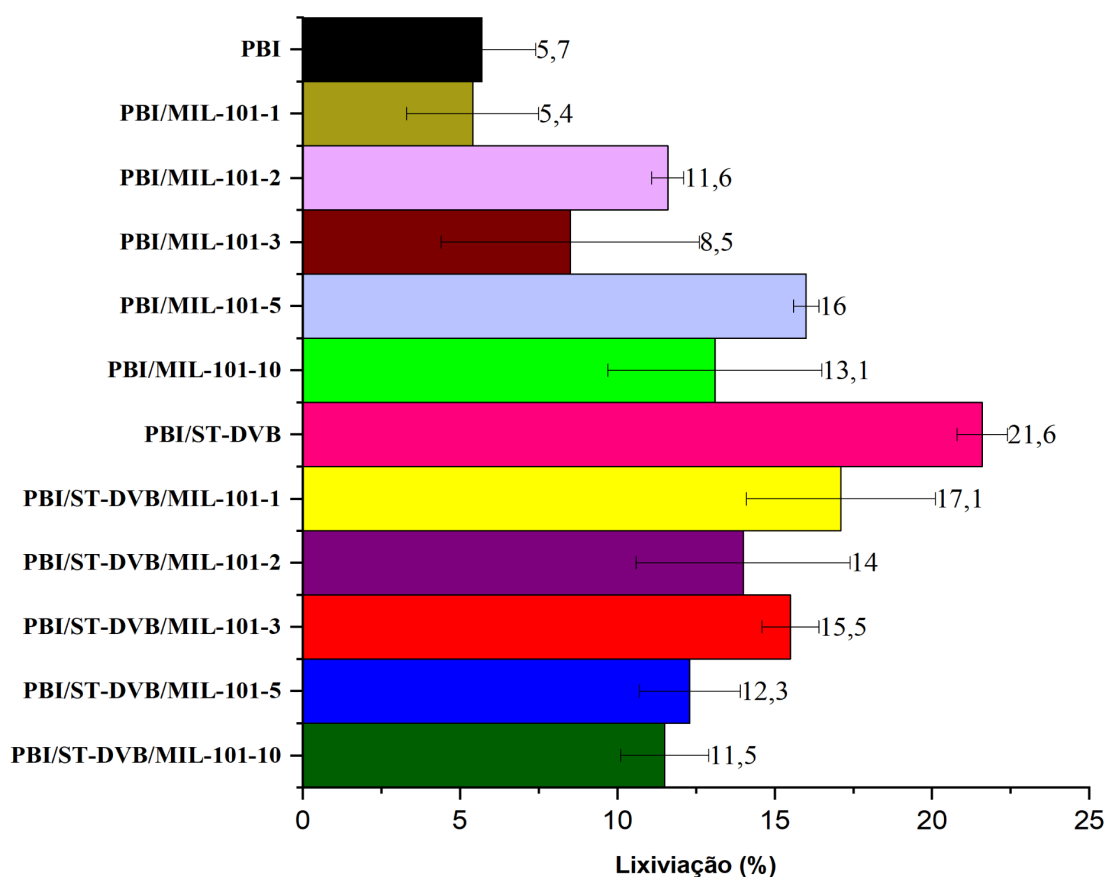


Figura 20 – Porcentagem de perda de massa por lixiviação das membranas produzidas, em água destilada a 80 °C, por 48h.

Fonte: Autoria própria.

É possível visualizar por meio da Figura 20 que todas as membranas apresentaram algum percentual de lixiviação. As membranas de PBI com diferentes percentuais de MOF MIL-101 apresentaram valores crescentes de lixiviação com o aumento da MOF na sua

estrutura, atingindo valores médios de 5,7% para a de PBI até 13,1% para aquela com 10% de MOF MIL-101. Isso pode ser um indicativo de que a MOF pode ser parcialmente lixiviada da membrana, especialmente quando estiver em percentuais maiores, de 5 ou 10%. Além disso, a membrana contendo apenas PBI parece, também, ter sofrido lixiviação. Nesse caso, acredita-se que algum solvente de DMAC residual tenha contribuído para essa perda de massa durante a lavagem da membrana.

Já a membrana de PBI com copolímero estirênico perdeu maior percentual médio de massa (21,6%). Curiosamente, esses valores médios de perda diminuíram com o aumento da quantidade de MOF MIL-101 na membrana. Nesse caso não é possível afirmar que somente o solvente ou copolímero ou a MOF MIL-101 estão sendo lixiviados da membrana.

5.7 MEMBRANAS DOPADAS COM ÁCIDO FOSFÓRICO (PA) E ADL

A condutividade de prótons nas membranas de PBI está intimamente relacionada com a quantidade de PA absorvido. Enquanto o percentual de PA absorvido consiste de uma relação de massa de PA por massa de PBI, o ADL indica a quantidade de moléculas de PA por unidade de repetição do polímero.

A absorção de PA das membranas foi realizada em soluções com concentrações maiores que 25% e em tempos maiores que 24 h, porém, a qualidade das membranas após a fosfonação, especialmente considerando a estabilidade mecânica, diminuía muito, elas ficavam muito quebradiças. De tal forma, optou-se por realizar os testes de absorção e ADL em concentrações de 25% e por 24 h. Os resultados encontrados estão dispostos na Tabela 8.

Tabela 8 – Valores de absorção de PA e ADL das membranas produzidas.

Membrana	Absorção PA (%)	Nível de dopagem PA (ADL)
PBI	48±5	2,20±0,09
PBI/MIL-101-1	57±13	1,4±0,2
PBI/MIL-101-2	57±10	2,1±0,2
PBI/MIL-101-3	59±10	1,5±0,1
PBI/MIL-101-5	46±3	1,60±0,09
PBI/MIL-101-10	69±8	2,20±0,08
PBI/ST-DVB	57±3	1,80±0,09
PBI/ST-DVB/MIL-101-1	55±1	2,10±0,03
PBI/ST-DVB/MIL-101-2	53±2	1,70±0,05
PBI/ST-DVB/MIL-101-3	45±3	1,40±0,08
PBI/ST-DVB/MIL-101-5	55±10	1,7±0,3
PBI/ST-DVB/MIL-101-10	60±13	1,9±0,4

Fonte: Autorial Própria.

O PBI é um polímero de caráter básico que não conduz prótons, mas pode reagir com um ácido forte (conforme Figuras 7 e 8). A elevada condutividade do PBI pode ser obtida com ácidos dopantes, sendo o ácido fosfórico o mais amplamente usado devido à sua alta condutividade intrínseca, estabilidade térmica e baixa pressão de vapor. A imersão de uma membrana PBI em uma solução ácida resulta no aumento da sua massa. Quando ocorre dopagem ácida, primeiro o ácido fosfórico interage com os dois nitrogênios do grupo $-N=$ do PBI, resultando na imobilização de suas moléculas nas estruturas do PBI, por meio de ligações de hidrogênio. Esse tipo de ligação permite um nível máximo de dopagem ácida de 2 moles por unidade de repetição do PBI. Depois dessa protonação, outra ligação de menor intensidade pode tomar lugar. Uma ligação de hidrogênio pode se formar entre o PBI protonado, $-N-H-O=P(OH)_3$, e outra molécula de ácido fosfórico. Este tipo de interação com

os esqueletos do PBI é de baixa intensidade, mas desempenha um papel importante para que o PBI dopado com ácido atinja altos níveis de condutividade de prótons. Além dessas, um excesso de moléculas dopadas com ácido também pode ser indiretamente ligado ao PBI, -NH-, através de ligações de hidrogênio, entre moléculas do ácido fosfórico (CHEN *et al.*, 2022; HE *et al.*, 2007).

No entanto, o uso de ácidos fortes, como o PA, limita muito o escopo das MOFs como potenciais hospedeiros porosos, para aumento da condutividade. Os carboxilatos de cromo (III), como a MOF MIL-101, estão entre alguns exemplos conhecidos de compostos de coordenação porosos capazes de resistir a condições ácidas tão fortes. Conseqüentemente, a impregnação da estrutura porosa com ácidos mais fortes pode melhorar muito as propriedades condutoras de prótons de tais membranas (ANAHIDZADE *et al.*, 2018).

Para a membrana de PBI o valor de ADL alcançado foi 2,2 e as suas membranas com as diferentes quantidades de MOF MIL-101 os valores foram levemente inferiores, exceto para aquelas com 2 e 10% de MOF, que mantiveram o mesmo valor que o PBI puro. Esse comportamento é um indicativo de que a presença da MOF MIL-101, nas quantidades utilizadas, não ofereceu maior potencial de absorção do PA.

Para as membranas com copolímero, os valores de ADL foram bastantes semelhantes às das membranas sem copolímero, indicando que a presença da rede reticulada afetou pouco a absorção do PA. Essa leve diminuição na absorção do PA pode ser atribuída ao impedimento de acesso do PA aos grupos imidazóis causado pelas ligações cruzadas do copolímero estirênico. Considerando as interações do PA com as cadeias do PBI, ou seja, os dois locais com grupos -N= e a ligação de hidrogênio entre -N-H---O=P(OH)₃, seria possível um valor máximo de 4 de ADL (HE *et al.*, 2007). O valor máximo alcançado para as membranas produzidas foi de 2,2, indicando que muitos grupamentos ainda permaneceram livres.

Os valores de absorção encontrados na presente pesquisa não foram equivalentes àqueles encontrados por Wei *et al.* (2023) que estudaram o OPBI com a adição da MOF MIL-101 (Cr). Os autores encontraram valores acima de 200% de absorção de PA para as membranas de PBI com 40% da MOF.

Os autores Eren, Özkan e Devrim (2022) prepararam dois tipos de membranas de PBI com as MOFs ZIF-8 e UiO-66, em proporções de 2,5 a 10%. Os autores encontraram valores de ADL igual a 10,8 para a membrana de PBI puro e valores acima de 11 para as membranas com a presença das MOFs, sendo o valor máximo alcançado de 12,5. Os autores

atribuem a elevação na absorção à elevação das interações H-ligante entre as MOF e as moléculas de PA. Porém, os autores doparam as membranas em PA 85% por um tempo de 10 dias.

As características do PBI utilizado na presente pesquisa, bem como seu peso molecular de $18.000 \text{ g mol}^{-1}$ precisa ser considerado para se entender a absorção do PA. O peso molecular, de acordo com Berber (2020), influencia no ADL do PBI. O autor estudou o ABPBI com diferentes pesos moleculares, variando de 20.000 - $113.000 \text{ g mol}^{-1}$ e encontrou variação de ADL de 2,7 para o ABPBI de $20.000 \text{ g mol}^{-1}$ para 4,9 para o ABPBI com $113.000 \text{ g mol}^{-1}$, mesmo sem grande variação na porcentagem de absorção de PA para os diferentes ABPBIs. O autor cita a importância de se considerar o peso molecular para se obter informações úteis referentes à dopagem com PA.

Os resultados obtidos para a absorção do ácido fosfórico demonstraram que o nível de dopagem das membranas foi muito próximo. Este comportamento pode ser um indicativo de que o nível de dopagem das membranas com PA não variou com a presença do copoli (estireno/divinil-benzeno) e da MOF MIL-101 às membranas.

5.8 ESTABILIDADE TÉRMICA DAS MEMBRANAS

Nas membranas de PBI, PBI/ST-DVB e PBI/MIL-101-10 realizou-se análise termogravimétrica (TGA) para verificar a estabilidade térmica do PBI após a adição do copolímero e da MOF MIL-101. Os resultados, tanto da perda de massa quanto da sua derivada (DTG), podem ser visualizados na Figura 21.

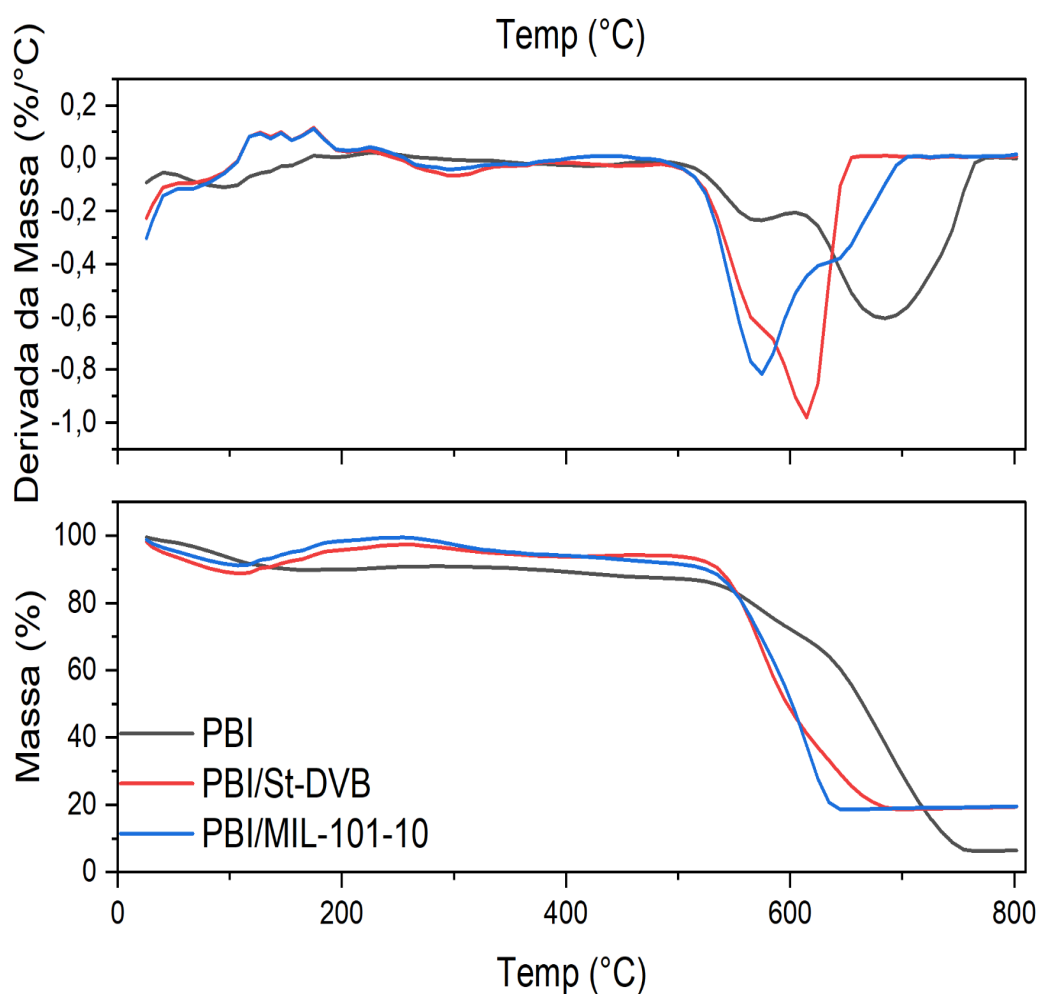


Figura 21 - Termograma e derivada da análise termogravimétrica do PBI, PBI/ST-DVB e PBI/MIL-101-10. Fonte: Autoria própria.

Em temperaturas de até 200 °C o PBI, o PBI com copolímero estirênico e o PBI com MOF MIL-101 apresentaram perda de massa que pode ser atribuída a perda de água e de DMAc residual. A perda de massa nessa faixa de temperatura é esperada, pois o PBI tem elevada característica higroscópica (GUO *et al.*, 2021). A partir da temperatura de 550 °C tem-se a perda de massa devida à decomposição das cadeias principais do PBI, com dois picos de perda de massa (PENG *et al.*, 2022; TRINDADE *et al.*, 2019). Já a presença do copolímero estirênico e da MOF entre as cadeias do PBI faz com que a temperatura de decomposição dos polímeros alcance valores menores. Isso pode ser atribuído ao fato do copolímero e da MOF provocarem afastamento das cadeias do PBI permitindo que elas se

decomponham nas temperaturas inferiores.

É possível notar também que, acima de 600 °C, a massa residual é maior para as membranas com o copolímero e com a MOF MIL-101. Na membrana com a MOF, essa maior concentração de resíduos é atribuída a sua fase inorgânica. Diferentemente dos resultados encontrados na presente pesquisa, os autores como LAI *et al.* (2016), TRINDADE *et al.* (2019), ULLAH *et al.* (2016) encontraram picos de degradação na faixa de 50 a aproximadamente 200 °C, de 350 a aproximadamente 450 °C e, por fim, a partir de 550 °C.

Nas amostras de PBI, PBI/ST-DVB e PBI/MIL-101-10 também foi realizada a análise térmica diferencial (DTA) para verificar as transições térmicas exotérmicas e endotérmicas em função da temperatura. Na Figura 22 é possível verificar o resultado para a DTA das amostras.

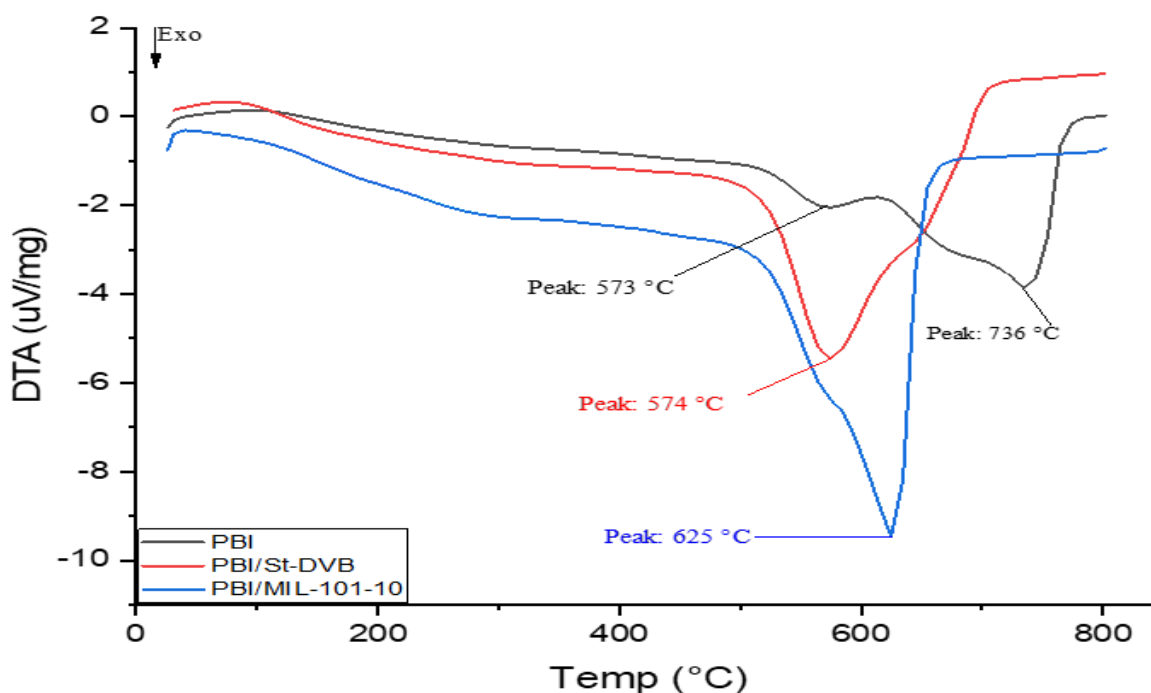


Figura 22 - Análise Térmica Diferencial das membranas de PBI, PBI/ST-DVB e PBI/MIL-101-10.

Fonte: Autoria própria.

Os processos de decomposição da cadeia principal do PBI com e sem MOF MIL-101 e do PBI com copolímero estirênico se apresentam como transições exotérmicas. Outras transições das cadeias dos polímeros não foram observadas.

Os resultados da DTA e da TGA demonstram que, mesmo com a adição do copolímero e da MOF na membrana, o polímero produzido apresenta boa estabilidade térmica. Maior massa residual fica presente nas membranas após o aquecimento em temperaturas acima dos 600 °C e a temperatura de decomposição das membranas com a MOF e o copolímero reduz quando comparadas à membrana de PBI puro. Porém, a temperatura de decomposição permanece elevada (acima de 500 °C), o que não é suficiente para influenciar o uso das membranas em CaCs de alta temperatura.

5.9 AVALIAÇÃO DA CRISTALINIDADE DAS MEMBRANAS POR DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X (DRX)

As membranas PBI, PBI/MIL-101-5 e PBI/MIL-101-10 foram avaliadas por difratometria de raios-X (DRX). Na Figura 23 estão dispostos os difratogramas das membranas PBI, PBI/MIL-101-5 e PBI/MIL-101-10 e da MOF MIL-101.

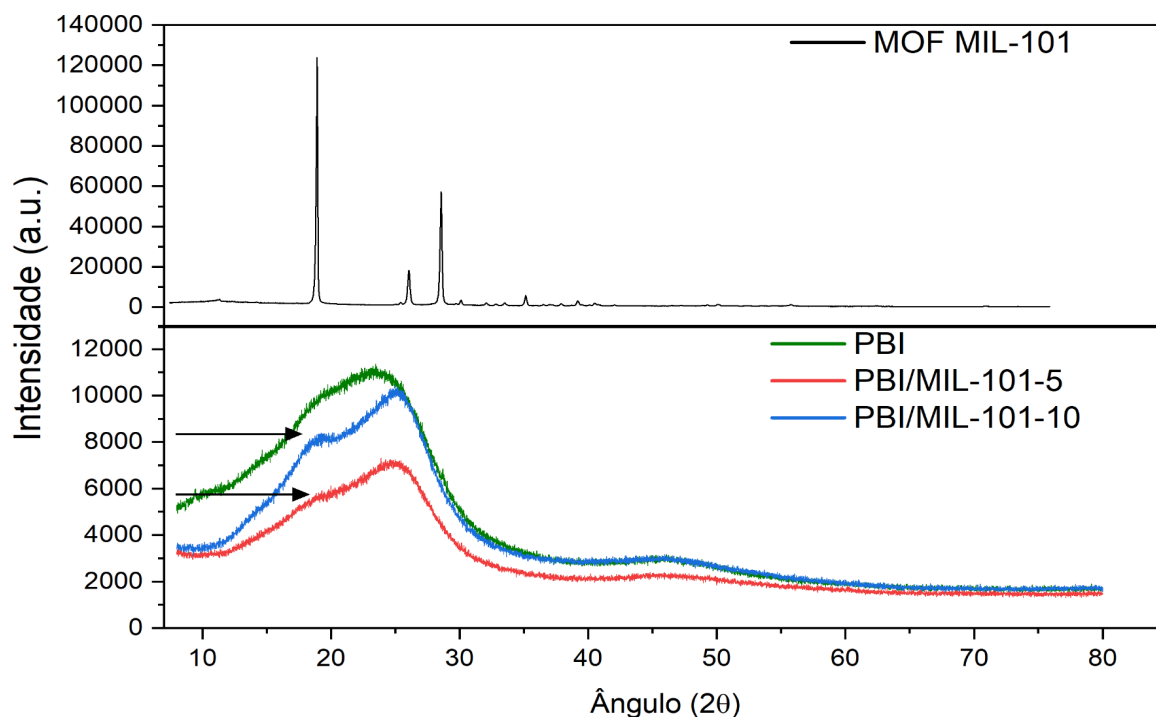


Figura 23 - Difratomogramas da MOF MIL-101 e das membranas de PBI, PBI/MIL-101-5 e PBI/MIL-101-10. Fonte: Autoria própria.

O difratograma da membrana de PBI mostrou um pico largo próximo a $2\Theta=24^\circ$, o qual está de acordo com o verificado na literatura, pois o PBI usualmente exibe um pico largo (halo) em 2Θ na faixa de $20-30^\circ$, o qual é associado com a natureza amorfa do polímero (MUKHOPADHYAY *et al.*, 2020). O PBI apresenta essa estrutura amorfa, e o método de preparo das membranas, por *casting*, parece ter mantido essa característica (XU *et al.*, 2011; ÖZDEMIR, ÜREGEN; DEVRIM, 2017).

As membranas de PBI com a MOF MIL-101 apresentaram dois picos, um em $2\Theta=20^\circ$ e outro em 25° . A presença do pico em $2\Theta=20^\circ$ pode ser atribuída a MOF MIL-101 presente entre as cadeias do PBI. Além disso, a presença da MOF na membrana parece não ter influenciado, significativamente, na cristalinidade do PBI (ANAHIDZADE *et al.*, 2018).

Os resultados encontrados no DR-X demonstram que a MOF MIL-101 está presente nas membranas produzidas, mesmo não sendo possível visualizar todos os picos da MOF MIL-101.

5.10 CONDUTIVIDADE DE PRÓTONS DAS MEMBRANAS

A medida da condutividade de prótons é um parâmetro importante para verificar o potencial de uso e o desempenho da membrana em uma PEMFC. No presente estudo, as medidas de condutividade foram calculadas por EIE, investigando-se a variação da condutividade de prótons da membrana com a elevação da temperatura e na ausência de umidade.

Na EIE, uma perturbação de corrente alterada (AC) de pequena amplitude é adicionada a um sinal de corrente direta constante (DC) com uma mudança de frequência. Por meio do escaneamento da frequência, a mudança na impedância pode ser registrada e cada valor de componente pode ser obtido. Geralmente, o complexo de impedância pode ser representado por meio de circuitos equivalentes. As reações eletroquímicas que ocorrem na EIE envolvem principalmente a resistência do eletrólito, adsorção de espécies eletroativas, transferência de cargas na superfície do eletrodo e transferência de carga do *bulk* da solução para a superfície do eletrólito. Esses processos podem ser considerados como um componente elétrico ou um circuito elétrico simples (YUAN *et al.*, 2010).

As membranas de PBI e de PBI com copolímero estirênico, com ou sem MOF MIL-101 foram avaliadas por EIE. Na Figura 24 é possível visualizar os diagramas de Nyquist das membranas PBI/ST-DVB/MIL-101-5 e PBI/MIL-101-10, na faixa de temperaturas de 40 a 160 °C.

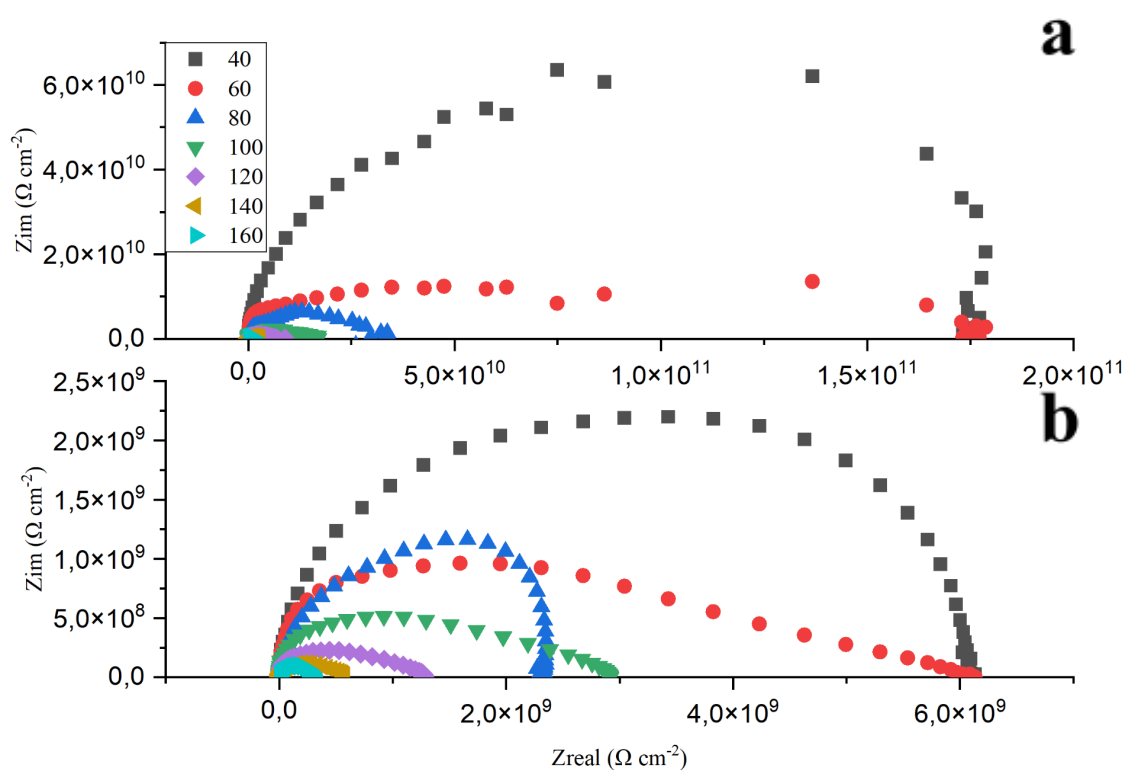


Figura 24 - Espectro de impedância das amostras de PBI/ST-DVB/MIL-101-5 (a) e PBI/MIL-101-10 (b) nas temperaturas de 40 °C a 160 °C.

Fonte: Autoria própria.

Os resultados experimentais mostram que, com o aumento da temperatura, há uma diminuição da resistência da membrana, pois conforme a temperatura se eleva, os semicírculos diminuem e, conseqüentemente, ocorre o aumento da sua condutividade. A região de alta frequência pode ser relacionada à transferência de carga enquanto a de baixa frequência ao transporte de massa. Esse aumento da temperatura influencia fortemente no comportamento eletrônico das membranas, diminuindo a resistência do sistema. Por outro lado, a resistência oferecida pelo sistema pode ser atribuída às propriedades do *bulk* da membrana.

Para os espectros gerados durante a EIE das membranas produzidas na presente pesquisa, foi realizado o *fitting* com os modelos de circuitos equivalentes, conforme pode ser visualizado nas Figuras 25a e 25b.

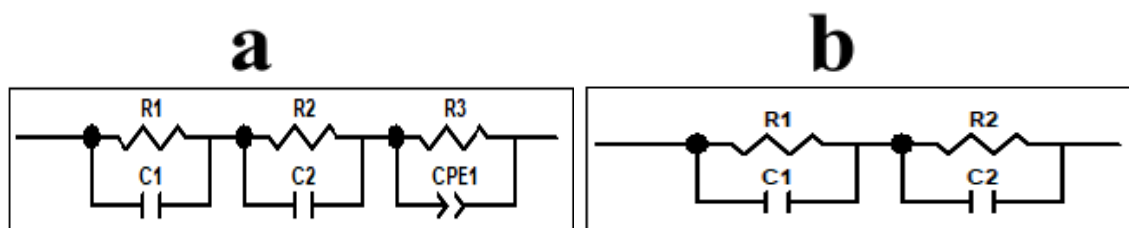


Figura 25 - Circuitos equivalentes utilizados para estudar o comportamento das membranas produzidas.
Fonte: Autoria própria.

Para todas as membranas produzidas e fosfonadas, exceto para aquelas de PBI com 1, 3 e 10% de MOF MIL-101, em toda a faixa de temperatura, o circuito equivalente correspondente foi de 3 resistências, 2 capacitâncias e um elemento de fase constante (Figura 25a). Entretanto, para as membranas de PBI com 1, 3 e 10% de MOF MIL-101 e em temperaturas superiores a 120 °C, respectivamente, o circuito equivalente foi de 2 resistências e 2 capacitâncias (Figura 25b). O *fitting* para todas as medidas apresentou valores de qui-quadrado de 10^{-4} e erro menor que 10%.

O valor das capacitâncias dos semicírculos das altas e médias frequências (10^{-11} - 10^{-10} F) são muito pequenas para serem interpretadas como efeito da dupla camada. Assim, podem ser consideradas como parte das propriedades do *bulk* e interpretadas como capacitâncias geométricas. De tal modo, as resistências de alta e média frequência devem ser originadas na resistência do *bulk* da membrana. Já a capacitância verificada para o semicírculo nas baixas frequências (10^{-7} - 10^{-10} F) está entre a capacitância de uma dupla camada e de uma capacitância geométrica.

A verificação das energias de ativação indica se a resistência de baixa frequência se trata de processos de condutividade do *bulk* ou mesmo interfaciais. Foram avaliadas as energias de ativação de todas as membranas. Os valores dos logaritmos das condutividades foram relacionados em função do inverso das temperaturas, conforme relação de Arrhenius. Na Figura 26 estão apresentados os gráficos de Arrhenius apenas da membrana PBI/ST-DVB/MIL-101-1.

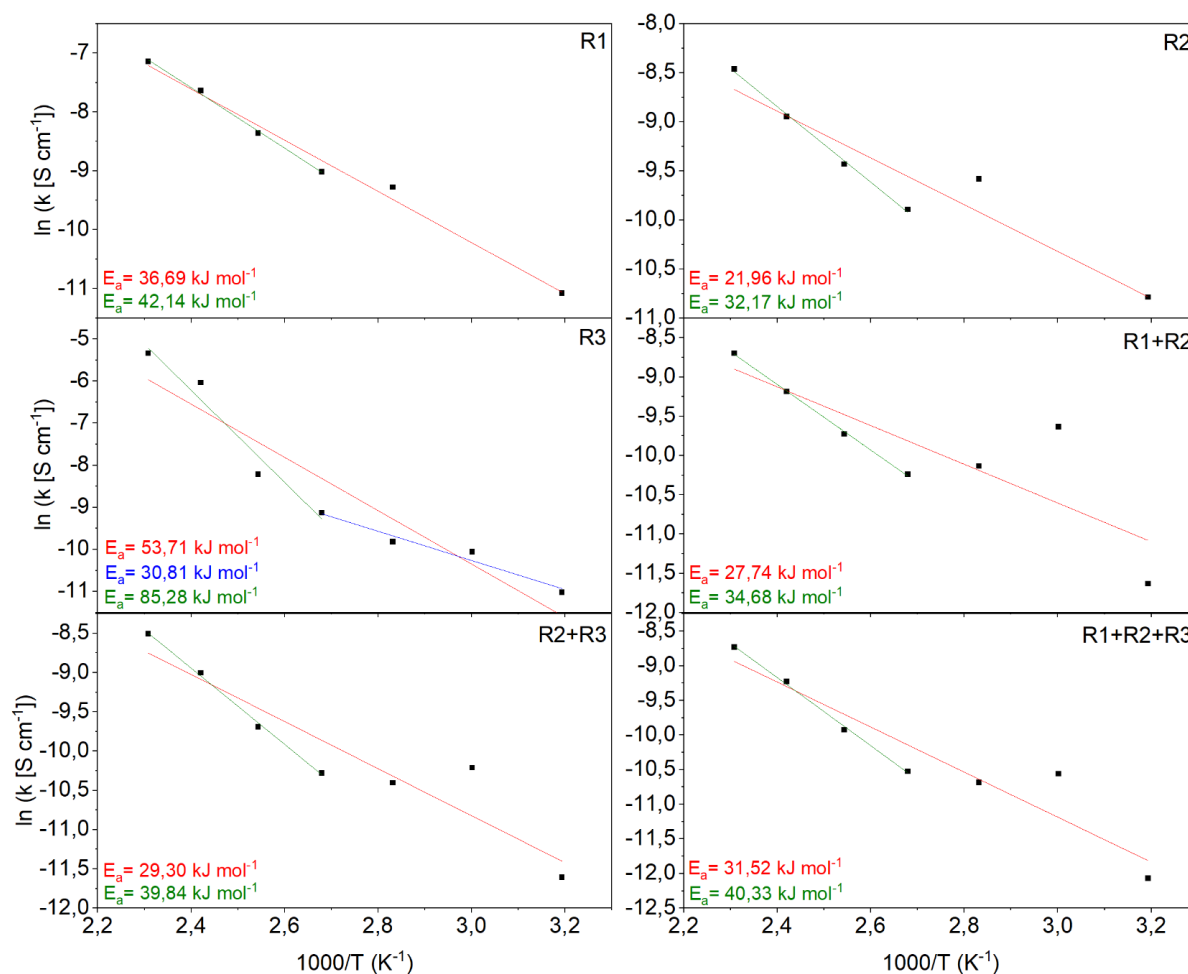


Figura 26 - Gráfico de Arrhenius para as resistências R1, R2, R3, R1+R2, R2+R3 e R1+R2+R3 da membrana de PBI/ST-DVB/MIL-101-1.

Fonte: Autoria própria.

As linhas vermelhas correspondem ao ajuste linear da condutividade para as temperaturas de 40 a 160 °C, a azul aquela para as temperaturas de 40 a 100 °C e as verdes para as temperaturas de 100 a 160 °C. Há uma elevada dispersão para a resistência R1 e, especialmente, para a R2, abaixo das temperaturas de 100 °C. O motivo desse comportamento não é muito claro, mas pode ter relação com a presença de água nas membranas, pois esta influencia o transporte de prótons na membrana. A energia de ativação para a resistência R3 é elevada, especialmente para as membranas produzidas com o copolímero estirênico e com a MOF MIL-101. Parece haver 2 processos relacionados com a resistência do *bulk* da membrana (R1 e R2) e outro processo relacionado também relacionado ao *bulk* (R3), porém, com mais elevada energia de ativação. De tal forma, as três resistências foram consideradas

para o cálculo da condutividade.

A condutividade protônica foi avaliada para as membranas de PBI, de PBI com copoli(estireno/divini-benzeno), com e sem MOF MIL-101, em diferentes temperaturas. Os valores das condutividades foram avaliados a partir das contribuições das três resistências do sistema. Os resultados podem ser visualizados na Figura 27.

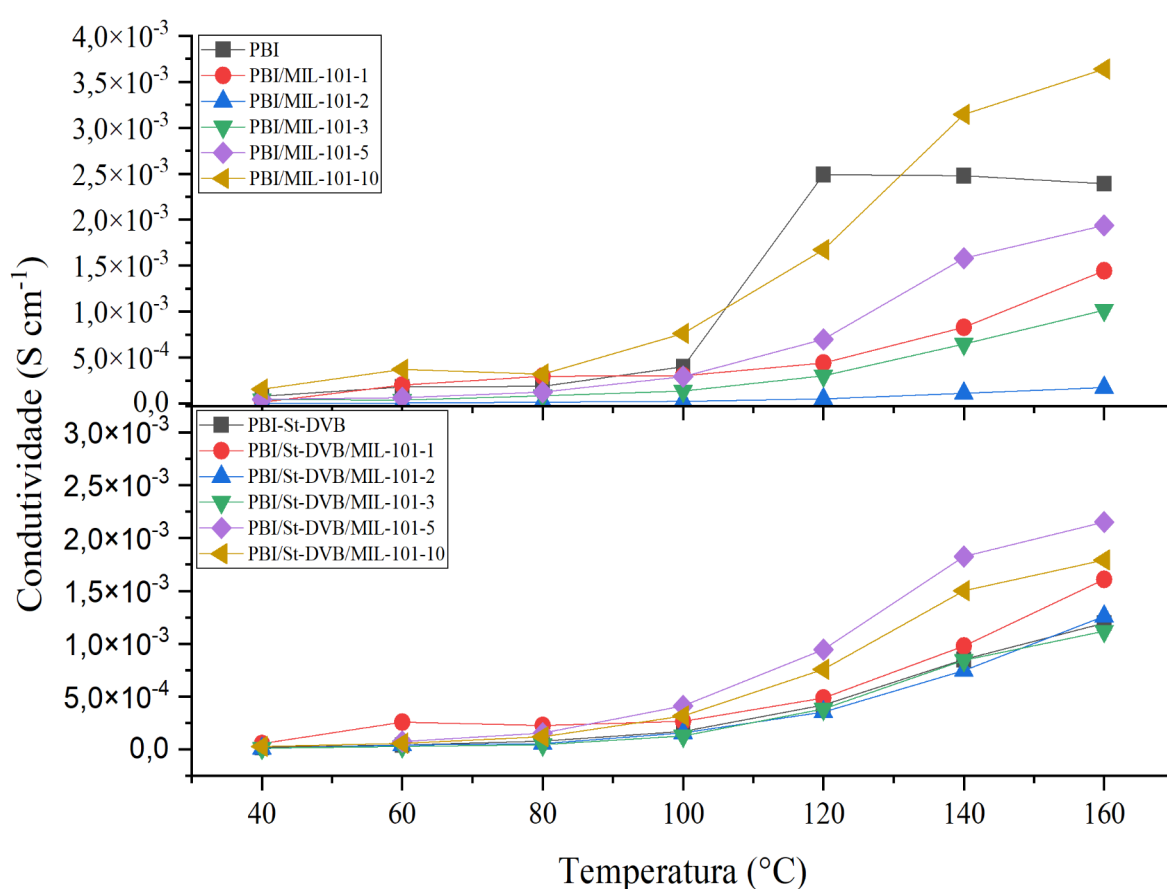


Figura 27 - Valores da condutividade das membranas produzidas, nas temperaturas de 40 a 160 °C e sem umidade.

Fonte: Autoria própria.

Todas as membranas apresentaram valores crescentes de condutividade com o aumento da temperatura. Em temperaturas de até 100 °C a presença da MOF MIL-101 no PBI parece não ter modificado, significativamente, a condutividade da membrana. A partir de 100°C a membrana com 10% de MOF MIL-101 apresentou, de forma geral, maiores valores de condutividade que o PBI puro. Considerando que nessa faixa de temperatura a água não

contribuiu significativamente na transferência protônica e que os valores de ADL (Tabela 8) foram semelhantes para o PBI e o PBI com MOF MIL-101 (2,2) é possível inferir que os canais da MOF MIL-101 atuaram no favorecimento do transporte do próton.

Para as membranas de PBI e copoli (estireno/divinil-benzeno), a presença da MOF MIL-101 parece favorecer a condutividade. Em toda a faixa de temperatura, as membranas de PBI com copolímero estirênico e com diferentes percentuais de MOF MIL-101 apresentaram valores de condutividade maiores que o da membrana de PBI, exceto aquelas com 2% e 3% de MOF MIL-101. Nessas membranas com copolímero estirênico é possível considerar que, com a rede reticulada formada, os canais da MOF tenham ficado mais disponíveis para favorecer a transferência protônica, já que a absorção de água e ácido pouco foram afetadas pela rede (Tabelas 7 e 8).

Comparando-se o ADL com a condutividade máxima medida das membranas à 160°C, verifica-se que as membranas que apresentaram os melhores resultados (PBI/MIL-101-10 e PBI/ST-DVB/MIL-101-3) tiveram ADL de $2,20 \pm 0,08$ e $1,40 \pm 0,08$, respectivamente. Isso é um indicativo de que a variação da condutividade teve pouca correlação com o ADL. Na Tabela 9 é possível verificar os valores do ADL e das condutividades.

Tabela 9 - Comparação do ADL com o valor máximo de condutividade das membranas de PBI, PBI/MIL-101-X e PBI/ST-DVB/MIL-101-X. (continua)

Membrana	Nível de dopagem da membrana - ADL	Condutividade a 160 °C (S cm ⁻¹)
PBI	2,20±0,09	$2,39 \times 10^{-3}$
PBI/MIL-101-1	1,4±0,2	$1,44 \times 10^{-3}$
PBI/MIL-101-2	2,1±0,2	$1,74 \times 10^{-4}$
PBI/MIL-101-3	1,5±0,1	$1,02 \times 10^{-3}$
PBI/MIL-101-5	1,60±0,09	$1,94 \times 10^{-3}$
PBI/MIL-101-10	2,20±0,08	$3,64 \times 10^{-3}$
PBI/ST-DVB	1,80±0,09	$1,20 \times 10^{-3}$

Tabela 9 - Comparação do ADL com o valor máximo de condutividade das membranas de PBI, PBI/MIL-101-X e PBI/ST-DVB/MIL-101-X.

Membrana	Nível de dopagem da membrana - ADL	Condutividade a 160 °C (S cm ⁻¹)
PBI/ST-DVB/MIL-101-1	2,10±0,03	1,61 × 10 ⁻³
PBI/ST-DVB/MIL-101-2	1,70±0,05	1,26 × 10 ⁻³
PBI/ST-DVB/MIL-101-3	1,40±0,08	1,12 × 10 ⁻³
PBI/ST-DVB/MIL-101-5	1,7±0,3	2,15 × 10 ⁻³
PBI/ST-DVB/MIL-101-10	1,9±0,4	1,79 × 10 ⁻³

Fonte: Autoria Própria.

Para todas as membranas, os valores máximos de condutividade alcançado foi de 10⁻³ S cm⁻¹, sendo mais baixos que os verificados na literatura. Por exemplo, para o PBI puro, os autores Kumar *et al.* (2023) encontraram valores de condutividade de 0,114 S cm⁻¹, valores maiores que os encontrados na presente pesquisa (0,00239 S cm⁻¹), nas mesmas condições (160 °C, sem umidade). Os valores de dopagem por PA encontrados pelos autores também foram maiores que os encontrados na presente pesquisa (ADL próximo a 4,15) o que pode justificar o valor mais elevado de condutividade. Os autores não citaram o peso molecular do PBI utilizado.

Os autores Wei *et al.* (2023) encontraram valores de condutividade para a membrana de OPBI com a MOF MIL-101 de 0,130 S cm⁻¹ para as mesmas condições utilizadas na presente pesquisa (160 °C, sem umidade). Os valores encontrados pelos autores são consideravelmente mais elevados que os da presente pesquisa. Porém, dois aspectos precisam ser levados em consideração: a porcentagem de absorção de PA foi bem mais elevada que na presente pesquisa (acima de 200%) e a proporção da MOF MIL-101 (Cr) também foi mais elevada (40%).

O autor Berber (2020) estudou o ABPBI e avaliou o efeito da massa molar do polímero na capacidade de condutividade de prótons do polímero. O autor encontrou o valor máximo de condutividade de 0,055 S cm⁻¹ para o ABPBI com menor peso molecular (20.000 g mol⁻¹) e 0,080 S cm⁻¹ para o ABPBI com maior peso molecular (113.000 g mol⁻¹), na temperatura de 140 °C e sem umidade. Segundo o autor, o valor mais elevado em 45% na

condutividade é devido à massa molar mais elevada que dispõe de melhores caminhos de passagem para suavizar a condutividade de prótons.

Apesar de as membranas apresentarem elevação na condutividade com a elevação da temperatura, os valores de condutividade encontrados foram menores que os disponibilizados na literatura. De todas as membranas produzidas, somente a membrana de PBI/MIL-101-10 apresentou valores de condutividade maiores que a de PBI puro. A massa molar do PBI utilizado, pode ter relação com os menores valores de condutividade encontrados.

5.11 DESEMPENHO NA CÉLULA A COMBUSTÍVEL

A fim de avaliar o desempenho da membrana com os eletrodos, na PEMFC, a sua condutividade foi medida no conjunto membrana/eletrodo (MEA). Foram preparados MEAs com as membranas PBI, PBI/MIL-101-10 e PBI/ST-DVB/MIL-101-5, fosfonadas, por serem aquelas com os melhores valores de condutividade longitudinal. Os MEAs preparados conforme item 4.5 ficaram com as membranas quebradiças (Figura 28) e as suas medidas de densidade de corrente em potencial de circuito aberto (OCP) não produziram valores significativos. Esse comportamento foi um indicativo de que mesmo a membrana sendo condutora ela precisa ser maleável para produzir MEAs de qualidade.

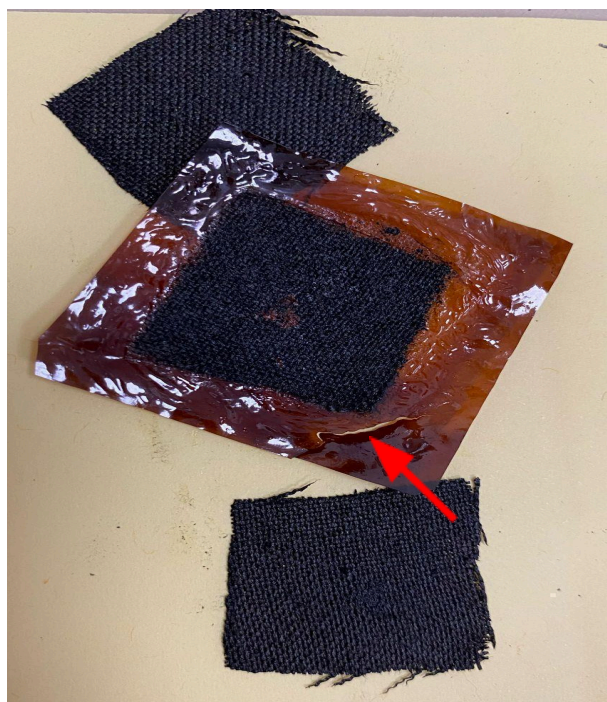


Figura 28 - MEA com membrana de PBI/MIL-101-10 com fratura.
Fonte: Autoria própria.

Também foram produzidos MEAs com as membranas PBI/MIL-101-1, PBI/MIL-101-3 e PBI/ST-DVB/MIL-101-3, fosfonadas, por serem mais maleáveis. Foram produzidos MEAs com a membrana PBI comercial fosfonada ou Nafion, para comparação. Os seus espectros de impedância e as suas medidas de condutividades podem ser vistos na Figura 29 e Tabela 10, respectivamente.

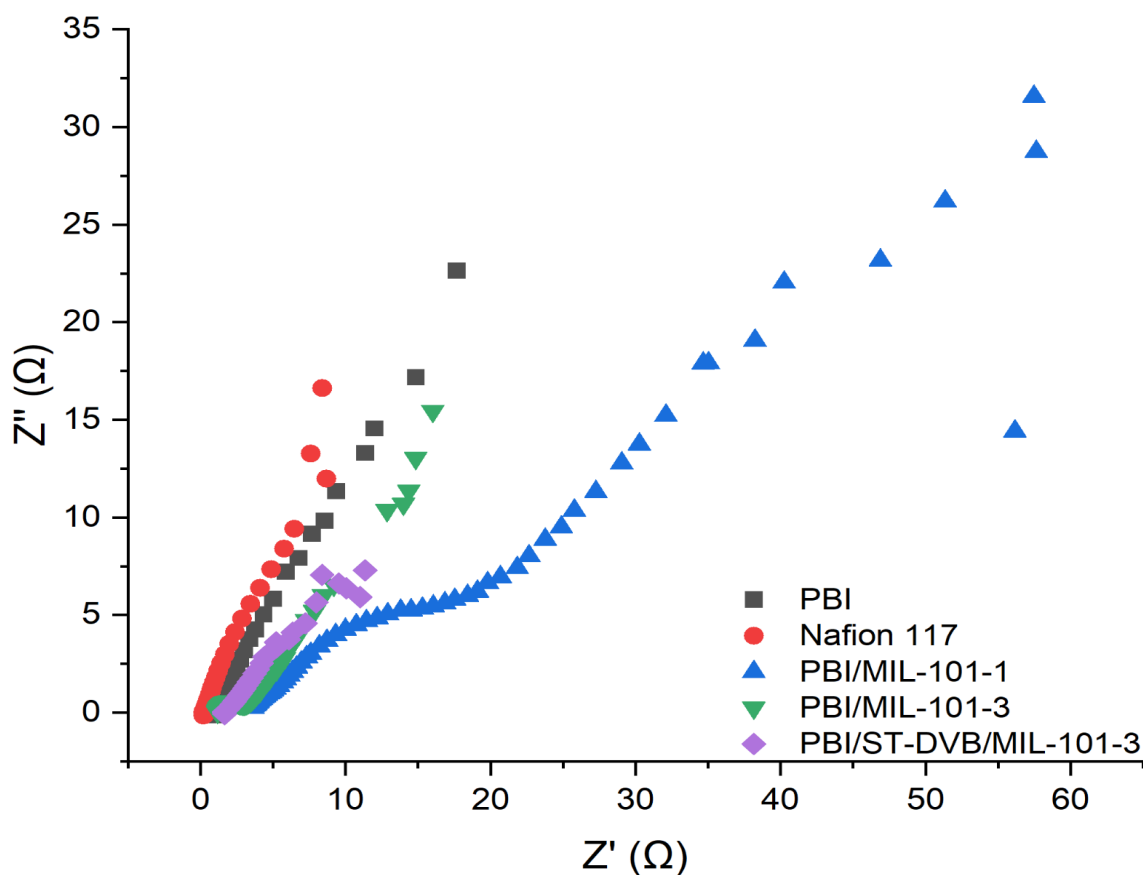


Figura 29 - Diagrama de Nyquist das membranas de PBI comercial, Nafion 117, PBI/MIL-101-1, PBI/MIL-101-3 e PBI/ST-DVB/MIL-101-3, fosfonadas e em potencial $E = 0,6$ V.
Fonte: Autoria própria.

Tabela 10 - Valores de condutividade das membranas de PBI comercial, Nafion 117, PBI/MIL-101-1, PBI/MIL-101-3 e PBI/ST-DVB/MIL-101-3.

Membrana	Resistência(Ω)	Espessura (cm)	Condutividade (σ) (S cm^{-2})
PBI Comercial fosfonado	1,18	0,0055	$8,0 \times 10^{-4}$
PBI/MIL-101-1	3,32	0,0064	$3,3 \times 10^{-4}$
PBI/MIL-101-3	1,14	0,0084	$1,27 \times 10^{-3}$
PBI/ST-DVB/MIL-101-3	1,65	0,0040	$4,2 \times 10^{-4}$
Nafion 117	0,245	0,0183	$1,3 \times 10^{-2}$

Fonte: Autoria Própria.

O MEA com a membrana Nafion 117 apresentou valor de condutividade de $1,3 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-2}$ e a de PBI de $8,0 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-2}$. A presença da MOF MIL-101 na membrana favoreceu a condutividade, em percentual de 3%, alcançando o valor de $1,27 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-2}$. Esse incremento na condutividade pode ser atribuído aos canais da MOF que favoreceram a passagem dos prótons. Por outro lado, presença do copolímero estirênico na membrana com mesmo percentual de MOF, 3%, parece ter restringido o acesso dos prótons aos grupos imidazóis e desfavorecendo o transporte dos prótons.

As curvas de polarização dos MEAs podem ser visualizadas na Figura 30.

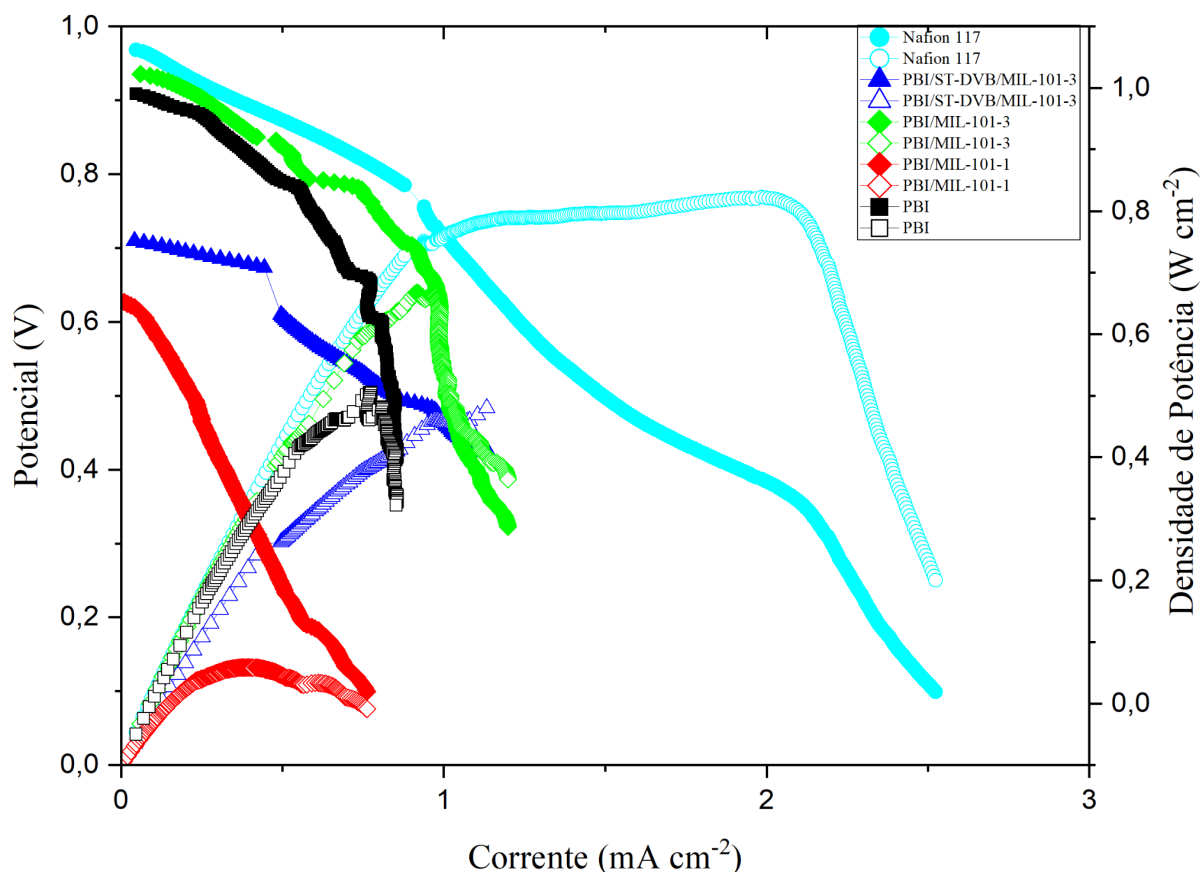


Figura 30 - curvas de potencial e densidade de potência em função da densidade de corrente do PBI comercial após fosforilação, Nafion 117, PBI/MIL-101-1, PBI/MIL-101-3 e PBI/ST-DVB/MIL-101-3 após fosforilação. Fonte: Autoria própria.

Os resultados de potencial de circuito aberto (OCP), corrente máxima durante a

descarga da célula e potência máxima, obtidos pela análise das curvas de polarização e de densidade de potência, são apresentados na Tabela 11.

Tabela 11 - OCP, densidade de corrente máxima e densidade de potência máxima das membranas PBI comercial, Nafion 117, PBI/MIL-101-1, PBI/MIL-101-3 e PBI/ST-DVB/MIL-101-3.

Membrana	OCP (V)	i_{max} (mA cm ⁻²)	Pmax (W cm ⁻²)
PBI Comercial fosfonado	0,91	0,85	0,505
PBI/MIL-101-1	0,63	0,76	0,132
PBI/MIL-101-3	0,93	1,2	0,639
PBI/ST-DVB/MIL-101-3	0,71	1,13	0,483
Nafion 117	0,97	2,52	0,769

Fonte: Autoria Própria.

Os valores de OCP das membranas Nafion 117, PBI Comercial e PBI/MIL-101-3 foram de 0,97 V, 0,91 V e 0,93 V, respectivamente, e ficaram relativamente próximos. Tais valores indicam que as membranas conseguem bloquear efetivamente a permeabilidade do gás combustível. Entretanto, as membranas de PBI/MIL-101-1 e PBI/ST-DVB/MIL-101-3 exibiram valores mais baixos de OCP de 0,63 V e 0,71 V, respectivamente, o que indica que pode ter havido comprometimento na permeabilidade do gás combustível devido a buracos e/ou rupturas na estrutura das membranas (ESCORIHUELA *et al.*, 2019).

A densidade de potência máxima do MEA com membranas Nafion 117 atingiu o melhor valor de 0,769 W cm⁻² seguido por aquele com a membrana PBI/MIL-101-3 de 0,639 W cm⁻². Mais uma vez a MOF MIL-101 presente na membrana PBI parece ter contribuído para a transferência de prótons na membrana. Os valores da presente pesquisa foram mais baixos que os encontrados pelos autores Li *et al.* (2023), com valores de densidade de potência de 0,800 W cm⁻² para membranas de Nafion produzidas com 5% da MOF MIL-101 (Cr), porém, os autores trabalharam em temperatura de 60 °C e 100% de umidade.

O valor de densidades de corrente atingido pela Nafion foi de 2,52 mA cm⁻² seguido pela de PBI com 3% de MOF MIL-101 com 1,2 mA cm⁻². Já a medida do MEA com PBI, copolímero estirênico e 3% de MOF MIL-101 atingiu valor próximo, de 1,13 mA cm⁻².

Os autores Berber e Nakashima (2019) verificaram um aumento na densidade de corrente e na densidade de potência com o aumento do peso molecular do PBI. Os autores estudaram o PBI a base de biperidina com diferentes pesos moleculares (48.000 a 141.000 g mol⁻¹) e afirmam, com base nos resultados de densidade de corrente e de potência, a importância da seleção e controle do peso molecular do polímero para uma elevada densidade de potência.

Quando comparados com os valores disponibilizados na literatura, os resultados demonstram um desempenho um pouco inferior das membranas produzidas na presente pesquisa. Entretanto, os valores de OCP de 0,93 V, de condutividade de $1,27 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-2}$ e de densidade de potência de $0,639 \text{ W cm}^{-2}$ para a membrana de PBI/MIL-101-3, são resultados bastante promissores para utilização dessa membrana em uma PEMFC.

Mesmo a membrana de PBI/MIL-101-1 tendo maior absorção de água e condutividade ($7,9 \pm 0,6$ e $1,44 \times 10^{-3}$, respectivamente) que a membrana de PBI/MIL-101-3 (7 ± 2 e $1,02 \times 10^{-3}$, respectivamente), o desempenho na célula a combustível foi melhor para a membrana de PBI/MIL-101-3. A membrana de PBI/ST-DVB/MIL-101-3 mesmo tendo apresentado maior condutividade que a de PBI/MIL-101-3, quando avaliada na célula apresentou resultados inferiores. Isso demonstra a importância de se avaliar o desempenho das membranas na célula a combustível.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Considerando-se os objetivos propostos, a metodologia utilizada e os resultados obtidos através da preparação de membranas de PBI, PBI com a MOF MIL-101, PBI com copolímero e PBI com copolímero e a MOF MIL-101, como potencial utilização em PEMFC, pode-se concluir:

- As membranas preparadas com PBI e de PBI com copoli (estireno/divinil-benzeno), bem como as de PBI e de PBI com copoli (estireno/divinil-benzeno) e a MOF MIL-101 (Cr) exibiram boa homogeneidade e maleabilidade, evidenciando que a metodologia de preparação foi adequada.
- A adição tanto da MOF quanto do copolímero diminuiu as temperaturas de decomposição das membranas de PBI, mas apenas em temperaturas acima de 500 °C, o que não afeta o seu uso em células a combustível.
- A capacidade de absorção do ácido fosfórico (PA) pelas membranas produzidas e os seus níveis de dopagem com ácido fosfórico (ADL) foram avaliados. Os resultados encontrados demonstraram que a presença da MOF MIL-101, nas quantidades utilizadas, não ofereceu maior potencial de absorção do PA. Para as membranas com copolímero, os valores de ADL foram bastantes semelhantes às das membranas sem copolímero, indicando que a presença da rede reticulada afetou pouco a absorção do PA.
- Preparou-se os eletrodos do tipo conjunto eletrodo-membrana (MEA) e as membranas foram testadas na célula a combustível de bancada. Os resultados demonstram que a membrana de PBI/MIL-101-3 teve o melhor desempenho, mostrando boa possibilidade de uso em célula a combustível.

O PBI tem características interessantes para o seu uso em célula a combustível. Quando se acrescenta materiais como as MOFs as características do polímero podem ser melhoradas. Para trabalhos futuros, utilizar um PBI com maior peso molecular, bem como adicionar algum ácido à MOF previamente podem ser interessantes para melhorar as características do eletrólito de PBI e, especialmente, elevar a sua capacidade de condutividade protônica. Além disso, realizar análises de estabilidade mecânica pode fornecer dados relevantes sobre o efeito da adição da MOF ou de outro material nas membranas produzidas.

REFERÊNCIAS

AHMADIAN-ALAM, L. MAHDAVI, H. A novel polysulfone-based ternary nanocomposite membrane consisting of metalorganic framework and silica nanoparticles: as proton exchange membrane for polymer electrolyte fuel cells. **Renewable Energy**, v. 126, p. 630-639, 2018.

AILI, D. *et al.* From polybenzimidazoles to polybenzimidazoliums and polybenzimidazolides. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 8, n. 26, p. 12854–12886, 2020.

ALDABÓ, R. **Célula combustível a hidrogênio: fonte de energia da nova era**. São Paulo: Artliber Editora, 2004.

ANAHIDZADE, N. *et al.* Metal-organic framework anchored sulfonated poly(ether sulfone) as a high temperature proton exchange membrane for fuel cells. **Journal of Membrane Science**, v. 565, p. 281-292, 2018.

ANDRADE, T. N. de. LORENZI, B. R. Política energética e agentes científicos: o caso das pesquisas em células a combustível no Brasil. **Revista Sociedade e Estado**, v. 30, n. 3, p.727-747, 2015.

ARAYA, S. S. *et al.* A comprehensive review of PBI-based high temperature PEM fuel cells. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, n. 46, p. 21310–21344, 2016.

ARSLAN, F. *et al.* Spatially and temporally resolved monitoring of doping polybenzimidazole membranes with phosphoric acid. **Journal of Membrane Science**, v. 625, p. 1-8, 2021.

ASENSIO, J. A.; SÁNCHEZ, E. M.; ROMERO, P. G. Proton-conducting membranes based on benzimidazole polymers for high-temperature PEM fuel cells. A chemical quest. **Chemical Society Reviews**, v. 39, n. 8, p. 3210–3239, 2010.

BAUDY, M. *et al.* High-temperature PEM Fuel Cell Characterization: an Experimental Study Focused on Potential Degradation due to the Polarization Curve. **E3S Web of Conferences**, v. 334, n. 04017, 2022.

BAI, Z. *et al.* High proton conductivity of MOFs-polymer composite membranes by phosphoric acid impregnation. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 292, p. 109763, 2020.

BERBER, M. R. Molecular weight impact of poly(2,5-benzimidazole) polymer on film conductivity, ion exchange capacity, acid retention capability, an oxidative stability. **Frontiers in Energy Research**, v. 8, p. 1-11, 2020.

BERBER, M. R. NAKASHIMA, N. Bipyridine-based polybenzimidazole membranes with outstanding hydrogen fuel cell performance at high temperature and non-humidifying conditions. **Journal of Membrane Science**, v. 591, p. 1-10, 2019.

CHANG, W. Q. *et al.* Protic ionic liquid-containing silica-based ionogels for nonhumidified PEMFC applications. **Ionics**, v. 24, n. 2, p. 469–481, 2018.

CHEN, Y. Feasibility of using thin polybenzimidazole electrolytes in high-temperature proton exchange membrane fuel cells. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 47, p. 28615-28625, 2022.

DEVIRIM, Y. COLPAN, O. Assessment of polybenzimidazole/MOF composite membranes for the improvement of high-temperature PEM fuel cell performance. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 58, p. 470-478, 2024.

ESCORIHUELA, J. *et al.* Phosphoric Acid Doped Polybenzimidazole (PBI)/Zeolitic Imidazolate Framework Composite Membranes with Significantly Enhanced Proton Conductivity under Low Humidity Conditions. **Nanomaterials**, v. 8, n. 775, p. 1-13, 2018.

ESCORIHUELA, J. *et al.* Proton Conductivity of Composite Polyelectrolyte Membranes with Metal-Organic Frameworks for Fuel Cell Applications. **Advanced Materials Interfaces**, v. 6, n. 2, p. 1–30, 2019.

EREN, E. O. ÖZKAN, N. DEVIRIM, Y. Preparation of polybenzimidazole/ZIF-8 and polybenzimidazole UiO-66 composite membranes with enhanced proton conductivity. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 47, p. 19690-19701, 2022.

FISHEL, K. J. *et al.* Solution polymerization of polybenzimidazole. **Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry**, v. 54, n. 12, p. 1795–1802, 2016.

GALVÃO, D. F. ELLAKKIS, S. BECKER, M. R. Preparation of PBI membranes with controlled thickness for use in PEMFCs and the impact on water and phosphoric acid uptake. **Polymers Advanced Technologies**, n. 35, p. 1-8, 2024.

GHOSH, P. *et al.* Enhanced power generation, faster transient response and longer durability of HT-PEMFC using composite polybenzimidazole electrolyte membrane with optimum rGO loading. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 45, n. 33, p. 16708–16723, 2020.

GIFFIN, J. CONTI, F. KORTE, C. Electrical Conductivity and Water Effects in Phosphoric Acid Solutions for Doping of Membranes in Polymer Electrolyte Fuel Cells. **Environmental and Climate Technologies**, v. 25, n. 1, p. 467-478, 2021.

GUO, J. *et al.* Protic ionic liquid-grafted polybenzimidazole as proton conducting catalyst binder for high-temperature proton exchange membrane fuel cells. **Polymer Testing**, v. 96, n. 107066, 2021.

HARILAL, H. *et al.* Cross-Linked Polybenzimidazole Membrane for PEM Fuel Cells. **ACS Applied Polymer Materials**, v. 2, n. 8, p. 3161–3170, 2020.

HE, D. *et al.* Alkali-free quaternized polybenzimidazole membranes with high phosphoric acid retention ability for high temperature proton exchange membrane fuel cells. **Journal of Membrane Science**, v. 650, p. 1-9, 2022.

HE, R. *et al.* Doping phosphoric acid in polybenzimidazole membranes for high temperature proton exchange membrane fuel cells. **Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry**, v. 45, p. 2989-2997, 2007.

HE, X. *et al.* Highly conductive and robust composite anion exchange membranes by incorporating quaternized MIL-101(Cr). **Science Bulletin**, v. 62, p. 266-276, 2017.

HOOSHYARI, K.; JAVANBAKHT, M.; ADIBI, M. Novel composite membranes based on PBI and dicationic ionic liquids for high temperature polymer electrolyte membrane fuel cells. **Electrochimica Acta**, v. 205, p. 142–152, 2016.

HORIKE, S. UMEYAMA, D. KITAGAWA, S. Ion Conductivity and Transport by Porous Coordination Polymers and MetalOrganic Frameworks. **Accounts of Chemical Research**, v. 46, n. 11, p. 2376–2384, 2013.

HU, M. *et al.* Cross-linked polybenzimidazoles containing hyperbranched cross-linkers and quaternary ammoniums as high-temperature proton exchange membranes: Enhanced stability and conductivity. *Journal of Membrane Science*, v. 593, n. May 2019, p. 117435, 2020.

HUANG, H. *et al.* Spindle-like MOFs-derived porous carbon filled sulfonated poly (ether ether ketone): A high performance proton exchange membrane for direct methanol fuel cells. **Journal of Membrane Science**, v. 636, n. 119585, 2021.

KALMUTZKI, M. J. HANIKEL, N. YAGHI, O. M. Secondary building units as the turning point in the development of the reticular chemistry of MOFs. **Science Advanced**, v. 4, n. 10 p. 1-16, 2018.

KAPELEWSKI, M. T *et al.* Record High Hydrogen Storage Capacity in the Metal–Organic Framework Ni₂(m-dobdc) at Near-Ambient Temperatures. **Chemistry of Materials**, v. 30, n. 22, p. 8179-8189, 2018.

KOVALENKO, K. A. *et al.* Luminescence properties of mesoporous chromium(III) terephthalate and inclusion compounds of cluster complexes. **Russian Chemical Bulletin**, v. 59, n. 4, p. 741-744, 2010.

KRISHNAN, N. N. Polybenzimidazole (PBI-OO) based composite membranes using sulfophenylated TiO₂ as both filler and crosslinker, and their use in the HTPEM fuel cell. **Journal of Membrane Science**, v. 560, p. 11-20, 2018.

KUMAR, B. S. *et al.* Metal-organic framework enroutes to mechanically stable and high proton conductive polybenzimidazole membranes. **Polymer**, v. 274, p. 1-10, 2023.

KUYULDAR, S. GENNA, D. T. BURDA, C. On the potential for nanoscale metal-organic frameworks for energy applications. **Journal of Materials Chemistry A**, 38, 7, p. 21545-21576, 2019.

LAI, S. *et al.* Mechanical property enhancement of ultra-thin PBI membrane by electron beam

irradiation for PEM fuel cell. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, n. 22, p. 9556-9562, 2016.

LI, Q. *et al.* Water uptake and acid doping of polybenzimidazoles as electrolyte membranes for fuel cells. **Solid State Ionics**, v. 168, n. 1–2, p. 177–185, 2004.

LI, X. *et al.* Extra highways or proton diffusion in TiO₂@MIL-101-Cr/Naon composite membranes with high single-cell performance. **Journal of Power Sources**, v. 564, p. 1-10, 2023.

LI, X-M. GAO, J. Recent advances of metal-organic frameworks-based proton exchange membranes in fuel cell applications. **SusMat**, v. 2, p. 504-534, 2022.

LI, Z. *et al.* Enhanced proton conductivity of proton exchange membranes by incorporating sulfonated metal-organic frameworks. **Journal of Power Sources**, v. 262, p. 372-379, 2014.

LINDORFER, J.; ROSENFELD, D. C.; BÖHM, H. **Fuel cells: Energy conversion technology**. In: Future Energy, Third Edition. LETCHER, T. M. (eds). Elsevier Ltd, 2020. p. 495-517.

LIU, L. CHEN, W. LI, Y. An overview of the proton conductivity of nafion membranes through a statistical analysis. **Journal of Membrane Science**, v. 504, p. 1-9, 2016.

MUKHOPADHYAY, S. *et al.* Fabricating a MOF Material with Polybenzimidazole into an Efficient Proton Exchange Membrane. **ACS Applied Energy Materials**, v. 3, p. 7964-7977, 2020.

NAYAK, R. *et al.* Doped poly (2, 5-benzimidazole) membranes for high temperature polymer electrolyte fuel cell: influence of various solvents during membrane casting on the fuel cell performance. **European Polymer Journal**, v. 100, p. 111-120, 2018.

OH, K. *et al.* Nafion-sulfonated silica composite membrane for proton exchange membrane fuel cells under operating low humidity condition. **Journal of membrane Science**, v. 583, p. 103-109, 2019.

ÖZDEMİR, Y. ÜREGEN, N. DEVRİM, Y. Polybenzimidazole based nanocomposite membranes with enhanced proton conductivity for high temperature PEM fuel cells. **International Journal of Hydrogen Energy**. N. 42, p. 2648-2657, 2017.

PEIGHAMBARDUST, S. J.; ROWSHANZAMIR, S.; AMJADI, M. Review of the proton exchange membranes for fuel cell applications. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, p. 9349-9384, 2010.

PENG, J. *et al.* Constructing novel cross-linked polybenzimidazole network for high-performance high-temperature proton exchange membrane. **Journal of Membrane Science**, v. 643, n. 120037, 2022.

PINGITORE, A. T. *et al.* Polybenzimidazole Fuel Cell Technology: Theory, Performance, and

Applications. In: Meyers, R. (eds). **Encyclopedia of Sustainability Science and Technology**, New York: Springer, 2018. p. 1-37.

PONOMAREVA, V. G. *et al.* Imparting high proton conductivity to a metaleorganic framework material by controlled acid impregnation. **Journal of the American Chemical Society**, v. 134, p. 15640-15643, 2012.

RAMASWAMY, P. WONG, N. E. SHIMIZU, G. K. H. MOFs as proton conductors - challenges and opportunities. **Chemical Society Reviews**, 43, p. 5913-5932, 2014.

REN, Y. CHIA, G. H. GAO, Z. Metal-organic frameworks in fuel cell technologies. **Nano Today**, 8, p. 577-597, 2013.

RIFKIN, J. **A Economia do Hidrogênio**. São Paulo: M. Books do Brasil Editora Ltda, 2003.

SAFAEI, M. *et al.* A review on metal-organic frameworks: Synthesis and applications. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 118, p. 401-425, 2019.

SAFNA HUSSAN, K. P. *et al.* Development of an ionogel membrane PVA/[EMIM] [SCN] with enhanced thermal stability and ionic conductivity for electrochemical application. **Journal of Molecular Liquids**, v. 274, p. 402-413, 2019.

SUN, P. *et al.* Cu powder decorated 3D Mn-MOF with excellent electrochemical properties for supercapacitors. **Inorganica Chimica Acta**, v. 508, n. 119629, p. 1-9, 2020.

SWAGHATHA, A. I. A. K. CINDRELLA, L. Assessment of proton conductivity, dielectric relaxation and other physicochemical properties of LTA zeolite blended chitosan composites for membrane applications. **Reactive and Functional Polymers**, v. 170, p. 1-14, 2022.

TASARIN, S. *et al.* Enhancement of proton conductivity of crosslinked poly(vinyl alcohol) through introduction of zeolitic imidazolate framework-8 and imidazole. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 46, n. 74, p. 36969-36981, 2021.

TICIANELLI, E. A. GONZALEZ, R. **Eletroquímica: Princípios e Aplicações**. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 2. ed., 2013.

TRINDADE, L. G. DA *et al.* The influence of ionic liquids cation on the properties of sulfonated poly (ether ether ketone)/polybenzimidazole blends applied in PEMFC. **Polymer**, v. 179, n. 121723, 2019.

ULLAH, R. *et al.* Synthesis, characterization and evaluation of porous polybenzimidazole materials for CO₂ adsorption at high pressures. **Adsorption**, v. 22, n. 2, p. 247-260, 2016.

WANG, P. *et al.* Construction of highly conductive PBI-based alloy membranes by incorporating PIMs with optimized molecular weights for high-temperature proton exchange membrane fuel cells. **Journal of Membrane Science**, v. 659, p. 1-12, 2022.

WEI, G. *et al.* Are complete metal-organic frameworks really responsible for improving the

performance of high-temperature proton exchange membranes? **Materials Today Chemistry**, v. 27, p. 1-11, 2023.

WU, B. *et al.* A Novel Route for Preparing Highly Proton Conductive Membrane Materials with Metal-Organic Frameworks (MOFs). **Chemicals Communications**, v. 49, n. 2, p. 143-145, 2013.

XIA, X. *et al.* Enhanced Water Adsorption of MIL-101(Cr) by Metal-Organic Polyhedral Encapsulation for Adsorption Cooling. **Nanomaterials**, v. 13, n. 1147, p. 1-12, 2023.

XIAO, Y. *et al.* Facile preparation of polybenzimidazole membrane crosslinked with three-dimensional polyaniline for high-temperature proton exchange membrane. **Journal of Power Sources**, v. 528, p. 1-12, 2022.

XU, C. CAO, Y. KUMAR, R. WU, X. WANG, X. SCOTT, K. A polybenzimidazole/sulfonated graphite oxide composite membrane for high temperature polymer electrolyte membrane fuel cells. **Journal of Materials Chemistry**, v. 21, n. 11359, 2011.

YANG, J. *et al.* Formation and investigation of dual cross-linked high temperature proton exchange membranes based on vinylimidazolium-functionalized poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide) and polystyrene. **Polymer Chemistry**, v. 9, p. 5462–5469, 2018.

YUAN, X-Z. *et al.* **Electrochemical Impedance Spectroscopy in PEM Fuel Cells**. New York: Springer, 2010.

ZANCHET, L. *et al.* Improving Nafion/zeolite nanocomposite with a CF_3SO_3^- based ionic liquid for PEMFC application, **Ionics**, v. 27, n. 5, p. 2027–2036, 2021.

ZHANG, B. *et al.* Proton exchange nanohybrid membranes with high phosphotungstic acid loading within metal-organic frameworks for PEMFC applications. **Electrochimica Acta**, v. 240, p. 186-194, 2017.

ZHANG, X. *et al.* Poly(2,5-benzimidazole)/sulfonated sepiolite composite membranes with low phosphoric acid doping levels for PEMFC applications in a wide temperature range. **Journal of Membrane Science**, v. 574, p. 282-298, 2019.

ZHANG, J. *et al.* Extra Water- and Acid-Stable MOF-801 with High Proton Conductivity and Its Composite Membrane for Proton-Exchange Membrane. **ACS Applied Materials**, v. 10, p. 28656–28663, 2018.

ZHENG, B. *et al.* Mechanically strengthened polybenzimidazole membrane via a two-step crosslinking strategy for high-temperature proton exchange membrane fuel cell. **Journal of Power Sources**, v. 603, p. 1-13, 2024.