Efeito da concentração de ácido fosfórico na condutividade de membranas de poli(acrilonitrila-co-acrilato de metila)/H₃PO₄.

Adney L. A. da Silva^{1,2} (PG), Iracema Takase² (PQ), Robson P. Pereira³ (PQ), Ana Maria Rocco^{1,*} (PQ)

1. Grupo de Materiais Condutores e Energia, 2. Departamento de Química Analítica, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ. 3. Núcleo de Integração Tecnológica, Rio de Janeiro, RJ; <adneybr@yahoo.com.br>; <amrocco@iq.ufrj.br>

Palavras Chave: poliacrilonitrila, eletrólito sólido, condutividade.

Introdução

A crescente demanda por novas tecnologias de conversão de energia compatíveis com o cenário mundial atual tornou o estudo das células á combustível (CC) uma das áreas de pesquisa mais ativas e promissoras hoje¹. Alguns tipos de CC são a alcalina, a de membrana de troca de próton (PEM), a de óxido sólido, e a de ácido fosfórico, dentre outras².

Dentre as tecnologias de CC, a PEM é uma das mais convenientes em função da sua eficiência para as aplicações de menor potência. Entretanto, as membranas utilizadas nestes dispositivos, como o Nafion®, são de custo elevado, dificultando os avanços na sua comercialização. Faz-se necessário, então, o desenvolvimento de novas matrizes poliméricas que possam ser utilizadas como membranas em CC.

O objetivo deste trabalho é avaliar, em uma primeira abordagem, o comportamento da condutividade de membranas de poli(acrilonitrila-co-acrilato de metila) (P(AN-AM)) dopados com H₃PO₄. O P(AN-AM) apresenta início de decomposição em 261 °C e uma T_g de 76 °C.

Para obtenção das amostras, o polímero foi dissolvido em soluções de H₃PO₄ 1, 2 e 5 % v/v em dimetilformamida e a mistura aquecida a 100 °C sob agitação, por quatro horas. As membranas foram obtidas por *casting* com controle de temperatura de evaporação a 100°C. Em seguida, foram submetidas à análise por impedância eletroquímica em triplicata à temperatura ambiente, secos e em diferentes tempos de imersão em água. A condutividade (σ) foi obtida através da representação de Nyquist do espectro de impedância eletroquímica.

Resultados e Discussão

Os valores de σ obtidos para as membranas são mostrados, juntamente com o desvio padrão de cada medida, nas Tabelas 1, 2 e 3. Observa-se uma tendência de aumento de σ com o aumento da concentração de ácido nas membranas e também do tempo de imersão em água para cada filme, exceto para a amostra 2% v/v H₃PO₄. O P(AN-AM) é um polímero básico e a σ é fortemente dependente da razão ácido:base (H⁺:NC) na matriz polimérica, assim como da concentração de grupos básicos (nitrila) e sua distribuição na cadeia. Os filmes apresentam σ quando secos, o que indica que o grupo nitrila atua no transporte de prótons pelo mecanismo de *hopping*. Entretanto, o tempo de imersão em água mostrou ser um fator importante no aumento da σ , evidenciando

que moléculas de água contribuem para o transporte protônico pelo mecanismo veicular, o qual pode coexistir com o mecanismo de *hopping*.

Tabela 1. Valores de condutividade do polímero P(AN-AM) dopado com 1% v/v H₃PO₄, em diferentes tempos de imersão em água.

Tempo (h)	σ (W ⁻¹ .cm ⁻¹)
Seco	(2,83 ± 0,13) x 10 ⁻⁸
2 h	(4,48 ± 0,62) x 10 ⁻⁷
4 h	(5,83 ± 0,08) x 10 ⁻⁷
6 h	(7,08 ± 0,30) x 10 ⁻⁸
24 h	(2,11 ± 0,40) x 10 ⁻⁶
48 h	(1,25 ± 0,16) x 10 ⁻⁶

Tabela 2. Valores de condutividade do polímero P(AN-AM) dopado com 2% v/v H₃PO₄, em diferentes tempos de imersão em água.

Tempo (h)	σ (W ⁻¹ .cm ⁻¹)
Seco	(2,41 ± 0,04) x 10 ⁻⁶
2 h	(9,01 ± 0,54) x 10 ⁻⁷
4 h	(9,74 ± 0,58) x 10 ⁻⁷
6 h	(9,84 ± 1,29) x 10 ⁻⁷
24 h	(4,52 ± 0,30) x 10 ⁻⁷
48 h	(3,00 ± 0,27) x 10 ⁻⁷

Tabela 3. Valores de condutividade do polímero P(AN-AM) dopado com 5% v/v H₃PO₄, em diferentes tempos de imersão em água.

Tempo (h)	σ (W ⁻¹ .cm ⁻¹)
Seco	(7,60 ± 0,23) x 10 ⁻⁷
2 h	(2,81 ± 0,17) x 10 ⁻⁶
4 h	(2,05 ± 0,15) x 10 ⁻⁶
6 h	(2,08 ± 0,32) x 10 ⁻⁷
24 h	(1,24 ± 0,01) x 10 ⁻⁵
48 h	(1,09 ± 0,03) x 10 ⁻⁵

Conclusões

O P(AN-AM) apresentou valores de σ dependentes da concentração de H₃PO₄ e do tempo de imersão em H₂O, alcançando valores da ordem de 10⁻⁵ O⁻¹.cm⁻¹.

Agradecimentos

À Rede de Células a Combustível e ao CNPq.

¹. Brennstoffzellen-Studien Forschungsvereinigung Verbrennungskraftmaschinen, Heft 657, 1998;

Sociedade Brasileira de Química (SBQ)

². G.J.K. Acres, J.C. Frost, G.A.Hards, R.J.Potter, T.R.Ralph, D. Thompset, G.T.Burtein, G.J. Hutchings, *Catalysis Today*, 38 (1997), 393;