

Avaliação da influência da temperatura e grau de sulfonação na condutividade protônica de membranas de poli(estireno-co-acrilonitrila).

Adney L.A. da Silva^{1,3} (PG), Robson Pacheco Pereira² (PQ), Iracema Takase³ (PQ), Ana Maria Rocco¹ (PQ). <amrocco@eq.ufrj.br>

1. Grupo de Materiais Condutores e Energia, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro; 2. Grupo de Materiais Condutores; 3. Departamento de Química Analítica, Instituto de Química, UFRJ.

Palavras Chave: condutividade, membranas sulfonadas, PSAN.

Introdução

Células a combustível (CC) são unidades geradoras de energia baseadas na oxidação de um combustível (hidrogênio¹, gás natural, metanol ou outros), através da reação com o oxigênio.²

As CC de membrana de troca protônica (PEMFC) apresentam possibilidade de aplicação tanto estacionárias quanto veiculares. A obtenção de membranas otimizadas (com desempenho semelhante ou superior ao Nafion®) e com baixo custo motiva várias linhas de pesquisa e é, ainda, um desafio na obtenção de protótipos de CC economicamente viáveis.

O objetivo do presente trabalho é avaliar a influência da temperatura e do grau de sulfonação na condutividade de membranas sulfonadas de poli(estireno-co-acrilonitrila (PSAN-SO₃H).

Parte Experimental

Uma massa de PSAN foi dissolvida em diclorometano e o agente sulfonante (solução de anidrido acético e ácido sulfúrico em diclorometano) adicionado ao meio, sendo a reação interrompida com a adição de metanol. O precipitado foi filtrado e lavado com metanol e água destilada, sendo, em seguida, seco sob vácuo.

Filmes dos polímeros sulfonados (PSAN-SO₃H) foram estudados por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) na faixa entre 1 MHz e 10 mHz utilizando-se um equipamento Autolab PGSTAT 30/FRA e por espectroscopia vibracional no infravermelho (FTIR) em um espectrômetro Nicolet Magna-IR 760 com resolução 1 cm⁻¹ na faixa entre 4000 e 400 cm⁻¹.

Resultados e Discussão

Os valores de condutividade (σ) para as membranas são mostrados na Tabela 1, juntamente com o desvio padrão das medidas realizadas entre as temperaturas de 30 e 80 °C em atmosfera de 100% de umidade relativa. Os valores de σ obtidos para as membranas sulfonadas encontram-se entre 10⁻⁶ e 10⁻³ $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ e são comparáveis àqueles do Nafion® analisado como controle (da ordem de 10⁻³ $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ na mesma faixa de temperatura). Observa-se, para amostras 1:4 e 1:2, uma ligeira diminuição nos valores de σ com o aumento da temperatura.

Tabela 1. Valores de condutividade (σ , em $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$) para o polímero PSAN-SO₃H com diferentes razões de agente sulfonante:estireno em função da temperatura.

T (°C)	1:4	1:2
30	(6,63±1,04) 10 ⁻⁴	(2,17±0,25) 10 ⁻⁵
40	(6,46±0,26) 10 ⁻⁴	(1,41±0,09) 10 ⁻⁵
50	(2,96±0,51) 10 ⁻⁴	(6,94±0,77) 10 ⁻⁶
60	(1,87±0,42) 10 ⁻⁴	(5,77±0,10) 10 ⁻⁶
70	(1,49±0,20) 10 ⁻⁴	(5,70±0,16) 10 ⁻⁶
80	--	(5,83±0,21) 10 ⁻⁶
T (°C)	1:1	2:1
30	(2,90±0,55) 10 ⁻³	(3,83±0,78) 10 ⁻³
40	(2,53±0,37) 10 ⁻³	(5,13±0,69) 10 ⁻³
50	(1,77±0,43) 10 ⁻³	(5,42±1,03) 10 ⁻³
60	(1,85±0,17) 10 ⁻³	(5,29±0,88) 10 ⁻³
70	(2,03±0,77) 10 ⁻³	(9,20±1,07) 10 ⁻³
80	(2,82±0,18) 10 ⁻³	(9,33±0,29) 10 ⁻³

A análise dos espectros FTIR mostrou, além dos picos resultantes dos estiramentos do grupo sulfônico (evidenciando a sulfonação), picos na região de 1700 cm⁻¹ nos polímeros com maior grau de sulfonação (1:1 e 2:1), além do desaparecimento do pico referente ao grupamento nitrila em 2230 cm⁻¹. Isso se deve, provavelmente, à hidrólise de parte dos grupos nitrila em meio ácido, gerando o ácido acrílico³.

Conclusões

Os polímeros sulfonados apresentaram valores de σ fortemente dependente da extensão da sulfonação, com um máximo de 9,33 10⁻³ $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ a 80 °C na proporção 2:1 de agente sulfonante:estireno. Em altas concentrações de agente sulfonante, ocorre a hidrólise de parte dos grupos nitrila, o que pode ter gerado grupos ácidos na cadeia, levando aos valores de σ encontrados.

Agradecimentos

Rede de Células a Combustível (MCT) e CNPq.

¹ Cheng, H.M.; Yang, Q.H.; Liu C.; Carbon; 2001; 39(10); 1447 – 1454;

² Appleby, A. J., Ed. *Fuel Cells: Trends in Research and Applications*; Hemisphere Publishing Corp.: New York, 1987; p.281;

³ Raymond .B. Seymour & Charles E. Carraher Jr.; Polymer Chemistry – An Introduction; 2a ed.; Marcel Dekker Inc.; New York and Basel; pg. 475.