

Obtenção de membranas de poli(4-vinilpiridina)/ácidos de Lewis: avaliação das propriedades físico-químicas e condutividade protônica

Paula N. de Oliveira*¹ (PG), Luiza F. Domingos*¹ (IC), José R. Bertolino¹ (PQ) e Alfredo T. N. Pires¹ (PQ). * paula_qmc@yahoo.com.br

¹POLIMAT – Grupo de Estudos em Materiais Poliméricos – UFSC – Dep. de Química - Florianópolis – SC.

Palavras Chave: membrana de troca protônica, ácido de Lewis.

Introdução

Membranas de troca protônica para células a combustível (PEMFC) tem atraído atenção devido a sua promissora aplicação como fonte de energia alternativa. A membrana de troca protônica (PEM) é o componente crítico do sistema de célula a combustível. A membrana comercialmente utilizada é a de Nafion, possuindo algumas limitações como alto custo, baixa condutividade sob reduzida umidade e a permeação ao metanol. Diversos tipos de membranas vêm sendo estudadas na expectativa de minimizar estas limitações. Como por exemplo, membranas de poli(éter éter cetona) sulfonado¹ e as poliimidas². O presente estudo visa obter membranas formadas pelos complexos poli(4-vinilpiridina) e os ácidos de Lewis, FeCl₃.6H₂O e CoCl₂.6H₂O, para utilização como membranas de condução protônica.

Resultados e Discussão

A interação específica entre o polímero e o metal pode ser caracterizada pelo deslocamento de bandas de absorção característica, por exemplo, o estiramento do grupo CN da cadeia polimérica. No poli(4-vinilpiridina) [P4VP] a banda referente a este estiramento encontra-se em 1598 cm⁻¹. Nos complexos polímero/metal ocorre o deslocamento desta banda para número de onda maior. Utilizando Fe(III) o deslocamento observado foi de 34 cm⁻¹ e com Co(II) foi de 39 cm⁻¹.

O polímero P4VP apresenta o valor da T_g em 154°C. As membranas obtidas com P4VP/ácido de Lewis, nas proporções 4/1, 2/1 e 1/1 (mol da unidade monomérica/mol do ácido), mostraram uma redução no valor da T_g, em relação ao polímero puro, como apresentado na tabela a seguir. Essa redução pode ser devido ao afastamento das cadeias poliméricas com a formação dos complexos polímero/ácidos de Lewis.

Tabela - Valores de T_g das membranas polímero/ácidos de Lewis e do polímero puro.

Membranas (polímero/ác de Lewis)	Valores de T _g (°C)	
	FeCl ₃	CoCl ₂
4/1	152	125
2/1	146	123
1/1	148	123

A análise térmica do polímero puro apresenta um único estágio de degradação. A estabilidade térmica das membranas foi influenciada pelos íons Fe(III) e Co(II), apresentando temperatura de decomposição inferior a do polímero puro e mais estágios de degradação, sugerindo uma mudança no mecanismo de degradação.

A condutividade elétrica, determinada pelo método de duas pontas, foi da ordem de 10⁻⁹ S.cm⁻¹ para as membranas com Co(II) e da ordem de 10⁻⁸ S.cm⁻¹ para as com Fe(III). Esses valores de condutividade caracterizam as membranas como materiais isolantes.

As membranas com cloreto de ferro são parcialmente solúveis em solução de ácido sulfúrico 1 mol L⁻¹ e as com cloreto de cobalto são totalmente solúveis nesta mesma solução. Devido a esta diferença, a condutividade protônica das membranas com Fe(III) foi realizada em solução ácido sulfúrico 1 mol L⁻¹ em meio etanol/água (80/20, v/v). Já nas membranas com Co(II) foi realizada em solução de ácido sulfúrico 1 mol L⁻¹ em meio etanólico. Os valores de condutividade protônica, da ordem de 10⁻³ e 10⁻⁵ S.cm⁻¹, para as membranas com Fe(III) e com Co(II), respectivamente, evidenciam a potencialidade das membranas atuarem como condutoras protônicas.

Conclusões

Os complexos polímero/metal obtidos são estáveis, com significativa interação entre o metal e os grupos piridínicos da cadeia polimérica. As membranas apresentaram estabilidade térmica e o baixo valor de condutividade elétrica e os valores de condução protônica indicam aplicabilidade das membranas como materiais para condução protônica. As diferenças nos valores de T_g e de condução protônica entre as membranas formadas pelos ácidos de Lewis analisadas pode ser devido a força dos ácidos utilizados na formação dos complexos.

Agradecimentos

Ao CNPq e a UFSC.

¹ Conceição, T. F.; Barra, G. M. O.; Bertolino, J. R.; Pires, A. T. N. *Mat. Sci. Eng.* **2009**. (accepted)

² Pu, H-T; Qiao, L; Yang, Z-L. *Europ. Pol. J.* **2005**, *41*, 2505.