



PRODUÇÃO DE MEMBRANAS POLIMÉRICAS TROCADORAS DE PRÓTONS PARA CÉLULA A COMBUSTÍVEL À BASE DE POLIBUTADIENO LÍQUIDO HIDROXILADO

Agne Roani de Carvalho¹; Fernando Augusto Ferraz², Angelo Roberto dos Santos Oliveira³, Mauricio Pereira Cantão⁴, Maria Aparecida Ferreira César-Oliveira⁵

RESUMO: As células a combustível são um diferente e recente método de geração de energia sem a necessidade de combustão. Materiais poliméricos são amplamente empregados como eletrólitos em membranas trocadoras de prótons de células a combustível (PEMFC). Para que um polímero funcionalizado possa ser utilizado como tal, é importante que este seja resistente à degradação térmica e oxidativa. Neste trabalho, a estrutura do PBLH foi modificada através da reação de hidrogenação, sendo obtidos posteriormente ésteres poliméricos hidrogenados do tipo metacrilato de HPBLH, os quais foram utilizados na reação de copolimerização com estireno. Este último foi submetido a diferentes métodos de sulfonação. Com isso foram obtidas membranas com propriedades elastoméricas e de boa condutividade iônica, demonstrando a viabilidade da metodologia estudada para a produção de membranas poliméricas sulfonadas para aplicação em células a combustível.

PALAVRAS-CHAVE: Célula a combustível; Membrana polimérica; PEMFC; PBLH.

1 INTRODUÇÃO

Dentre os diferentes métodos de geração de energia, destacam-se as células a combustível. Estes dispositivos eletroquímicos possuem a capacidade de converter a energia química em energia elétrica sem a necessidade de combustão, ao contrário dos combustíveis fósseis que, além de estarem cada vez mais escassos, produzem diversos subprodutos, dentre eles o dióxido de carbono, um dos responsáveis pelo aumento do efeito estufa. Grupos de pesquisa e diversas empresas, inclusive as do setor de petróleo, têm dado grande atenção às células a combustível devido ao seu enorme potencial de aplicação de uso residencial, comercial e industrial, visando à produção de energia elétrica de maneira mais limpa (FERRAZ, 2006; CÉSAR-OLIVEIRA, 1995).

Materiais poliméricos têm sido amplamente empregados como eletrólitos, em membranas trocadoras de prótons de células a combustível (PEMFC). Atualmente, a maioria das PEMFC's é produzida com a membrana Nafion® (DuPont) na sua composição. Este polímero, de matriz perfluor-carbônica contendo grupos sulfônicos, tem

¹ Acadêmica do Curso de Química. Departamento de Química/Universidade Federal do Paraná – UFPR, Curitiba/PR. Estagiária do Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento – LACTEC. Bolsista COPEL. agne@quimica.ufpr.br ² Mestre em Química. Departamento de Química/Universidade Federal do Paraná – UFPR, Curitiba/PR. fernangusto@pop.com.br ³ Mestre em Química. Departamento de Química/Universidade Federal do Paraná – UFPR, Curitiba/PR. Bolsista DTI-CNPq no projeto FINEP 01.06.1208-00. arso@quimica.ufpr.br ⁴ Pesquisador. Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento – LACTEC, Curitiba/PR. cantao@lactec.org.br ⁵ Pesquisadora e docente no Departamento de Química/Universidade Federal do Paraná – UFPR, Curitiba/PR. mafco@quimica.ufpr.br.

apresentado bom desempenho, porém, com um custo muito elevado, o que tem levado diversos grupos de pesquisa a buscarem o desenvolvimento de novos materiais poliméricos que possam ser empregados como PEMFC. A utilização do polibutadieno líquido hidroxilado (PBLH) na composição de PEMFC não é encontrada na literatura. O PBLH é um polímero insaturado hidroxilado. Apesar de apresentar esta variedade de grupos funcionais e de sítios reativos, o uso de PBLH, suas propriedades e reatividade são muito pouco citadas na literatura (TOMALSQUIM, 2003).

Em vista disso, o nosso grupo de pesquisa vem explorando a reatividade destes grupos funcionais para a obtenção de novos produtos, através de modificação química do PBLH. Neste trabalho, foi proposto o desenvolvimento de novos materiais poliméricos para uso em células PEM, buscando características diferenciadas associadas a um bom desempenho. Para isso, faz-se necessário o estudo da modificação química do PBLH para a geração de unidades poliméricas devidamente funcionalizadas que permitam a formação das membranas e o transporte de prótons.

Foram realizadas reações de hidrogenação do PBLH (HPBLH) e transesterificação do HPBLH com metacrilato de metila (HPBLHMMA). Este último foi utilizado em reações de copolimerização com estireno (HPBLHMAS) e a membrana, assim formada, foi submetida à sulfonação. A estrutura química simplificada do material polimérico HPBLHMASS assim como o aspecto físico da membrana formada estão sendo mostrados na Figura 1. Todos os produtos foram caracterizados por espectrometria no infravermelho e de ressonância magnética nuclear. A membrana formada foi submetida às análises termogravimétrica, térmica diferencial, de absorção de água, de microscopia eletrônica de varredura e de condutividade iônica.

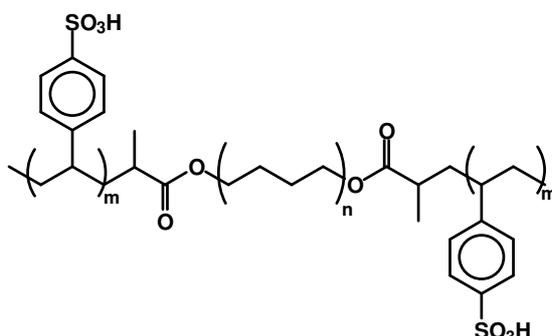


Figura 1. Estrutura simplificada da HPBLHMASS

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Hidrogenação do PBLH (HPBLH)

A redução das ligações olefínicas do PBLH foi feita através da hidrogenação por transferência de hidrogênio com p-toluenosulfonilhidrazida, através da clivagem térmica, gerando *in situ* a espécie diimida. A caracterização estrutural do copolímero obtido foi feita por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), utilizando pastilha de KBr, (32 varreduras e resolução 2 cm⁻¹) e também por ressonância magnética nuclear de hidrogênio (¹H NMR - 200 MHz) utilizando CDCl₃ como solvente.

2.2 Transesterificação do HPBLH (HPBLHMMA)

A inserção de grupamentos éster nas hidroxilas terminais foi feita através da transesterificação do PBLH hidrogenado com metacrilato de metila utilizando ácido p-toluenossulfônico como catalisador. A caracterização estrutural do copolímero obtido foi

feita por FTIR, utilizando-se pastilha de KBr (32 varreduras, resolução 2 cm^{-1}) e também por $^1\text{H NMR}$ (200 MHz, em CDCl_3).

2.3 Copolimerização do HPBLHMMA (HPBLHMAS)

A inserção de grupos aromáticos na cadeia do PBLH foi feita através da copolimerização do HPBLHMMA com estireno, utilizando peróxido de benzoíla como iniciador. A caracterização estrutural do copolímero obtido foi feita por FTIR, utilizando pastilha de KBr, com 32 varreduras e resolução 2 cm^{-1} .

2.4 Sulfonação do HPBLHMAS (HPBLHMSS)

A sulfonação do HPBLHMAS foi realizada através de vários métodos, dentre os quais o mais eficiente foi utilizando solvente, sulfato de acetila como agente sulfonante e aquecimento. A caracterização estrutural do copolímero obtido foi feita por FTIR, utilizando pastilha de KBr (32 varreduras e resolução 2 cm^{-1}).

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A existência de insaturações na cadeia polimérica que, por um lado, representam sítios quimicamente reativos que possibilitam a produção de novos materiais poliméricos através da modificação química, também os tornam suscetíveis à degradação térmica, oxidativa e fotoquímica. A redução do grau de insaturação nesses polímeros, além de modificar suas propriedades químicas, gera significativas mudanças nas suas propriedades físicas (HOLLEBEN, 1999). A reação de hidrogenação do PBLH foi estudada visando à redução do teor de ligações duplas do PBLH para posterior derivatização dos grupamentos hidroxila. A síntese de novos derivados de PBLH hidrogenado (HPBLH) poderia aumentar as possibilidades de aplicação do PBLH assim como poderia aumentar a resistência à oxidação dos produtos desenvolvidos. Foram obtidos produtos com 100% de hidrogenação e elevado rendimento, que foram caracterizados por FTIR, $^1\text{H-RMN}$ e $^{13}\text{C-RMN}$.

Os ésteres poliméricos foram obtidos em elevados rendimentos (em torno de 80%) através da transesterificação do HPBLH com metacrilato de metila (MMA). O éster HPBLHMMA foi utilizado na reação de copolimerização com estireno, na qual foi obtido um material polimérico com propriedades elastoméricas. A sulfonação da membrana HPBLHMAS foi realizada através de diferentes métodos, variando-se o tipo de agente sulfonante e a temperatura da reação, na presença e ausência de solvente. Nas condições de reação investigadas, o melhor resultado de teor de grupos sulfônicos das HPBLHMSS, determinados pelo índice de acidez, via retrotitulação, foi de $0,45\text{ mmol/g}$, teor este que levou a bons valores de condutividade iônica.

A condutividade iônica foi avaliada através da determinação da resistividade da amostra seca, medida entre dois eletrodos a 50V e 100V. A 50V a membrana apresentou variações entre $1,5$ e $6,0 \times 10^{13}\text{ W.cm}$ e, a 100V, variou entre $2,4$ e $6,0 \times 10^{13}\text{ W.cm}$. Os valores foram considerados satisfatórios comparando-se com a membrana comercial, cujo valor é de $5,0 \times 10^{13}\text{ W.cm}$. O teste de absorção de água foi realizado à temperatura ambiente durante 24 horas, resultando em 2,71% em relação à massa. A análise termogravimétrica (Figura 5) mostra uma elevada estabilidade térmica, pois a membrana não sofre degradação até 125°C , e a perda de massa foi de apenas 2% até 330°C . Este resultado mostra a possibilidade de utilização da membrana sintetizada em temperaturas de trabalho bem superiores às aquelas praticadas com o uso de membranas comerciais. A análise térmica diferencial complementou a caracterização evidenciando a natureza exotérmica do processo. Por microscopia eletrônica de varredura observa-se que a membrana apresenta-se homogênea, com algumas imperfeições, que poderão ser facilmente corrigidas na etapa de formação da membrana.

4 CONCLUSÃO

O método de substituição das duplas se mostrou eficiente, assim como a derivatização dos grupamentos hidroxila, possibilitando a formação da membrana. Em termos de sulfonação da mesma, o método utilizando aquecimento e solvente potencializou a inserção de grupos sulfônicos. Todas as etapas envolvidas na formação da membrana polimérica apresentaram bons resultados. As membranas sintetizadas neste Trabalho apresentaram condutividade iônica comparável à da membrana comercial Nafion® (DuPont) e a elevada estabilidade térmica apresentada pela HPBLHMASS indica que a mesma pode ser utilizada em temperaturas de trabalho bem superiores às normalmente usadas com a membrana comercial. Os resultados obtidos mostram o grande potencial de aplicação das membranas sintetizadas e, sendo assim, serão realizados ensaios mecânicos e outras análises necessárias do material para a conclusão do projeto de pesquisa.

REFERÊNCIAS

FERRAZ, F. A. **Modificação Química do Polibutadieno Líquido Hidroxilado para Aplicação em Membranas Poliméricas para Células a Combustível**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Paraná, 2006.

CÉSAR-OLIVEIRA, M. A. F. **Poli(met)acrilatos: Síntese, Caracterização e Avaliação do Desempenho como Redutores do Ponto de Fluidez de Petróleo Brasileiro**. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio de Janeiro, 1995.

TOMALSQUIM, M. T. **Fontes Renováveis de Energia no Brasil**. Editora Interciência Ltda. 2003.

HOLLEBEN, M. L. A. Métodos para a Hidrogenação de Ligações Olefínicas em Polímeros. **Química Nova**. v. 22, p. 218-228, 1999.