

Luiza Gusmão Nunes, Márcia Regina Becker, Roberto F. de Souza.

Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Instituto de Química - Laboratório de Reatividade e Catálise

Introdução

Metodologia

Com a crescente demanda de energia no mundo e a diminuição de combustíveis fósseis disponíveis, a energia gerada pelas células a combustível de hidrogênio é uma alternativa para o futuro devido aos seus produtos serem apenas calor, água e energia. Dentre os vários tipos de células a combustível, a de membrana polimérica condutora de prótons (PEMFC) é particularmente atraente, pois produz energia em níveis de até 50 kW.

A PEMFC produz energia elétrica a partir da oxidação do H_2 no ânodo e da redução do O_2 proveniente do ar no cátodo da célula. As reações de oxiredução utilizam eletrólito sólido: uma membrana polimérica que atua como condutor de íons H e evita a permeação gasosa, evitando o contato direto entre o combustível e o oxigênio. Dentre as membranas trocadoras de prótons disponíveis, a membrana Nafion® é usualmente utilizada em PEMFC. A Nafion® é composta por uma estrutura cristalina que contém domínios hidrofóbicos e hidrofílicos e apresenta elevada condutividade protônica, estabilidade morfológica, além de baixa permeabilidade aos combustíveis.

O objetivo deste trabalho é avaliar a capacidade de troca iônica (IEC) das membranas Nafion® pré-tratadas ou não, por titulação indireta com HCl ou NaOH.

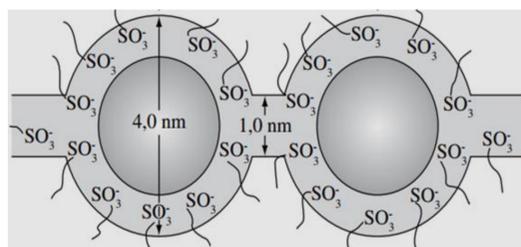
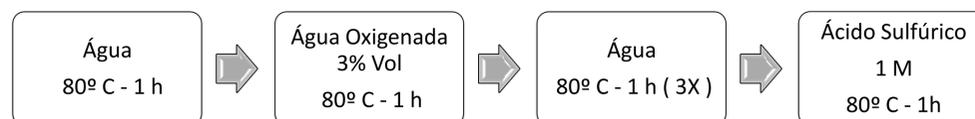


Figura 1: Representação dos clusters Nafion. Ligados a cadeia principal da membrana encontram-se grupos sulfônicos que criam rede de agregados iônicos: os clusters são os responsáveis pela mobilidade protônica e hidratação da membrana.

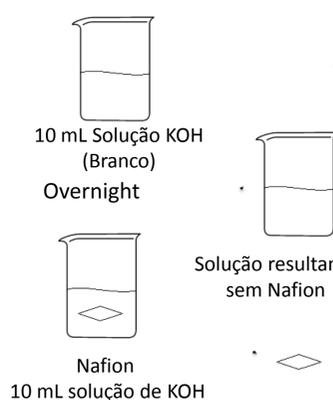
Avaliar a capacidade de troca iônica é a medir o número de mols de prótons por grama de polímero seco. A técnica utilizada para determinar a IEC foi a titulação indireta.

: Pré-tratamento da membrana Nafion (massa $\approx 0,300g$):



Após aplicou-se dois métodos distintos.

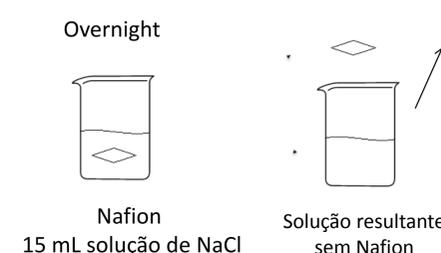
Método 1 - Titulação Indireta utilizando HCl



Titulação: utiliza-se HCl 0,1 M como agente titulante.

1. Titula-se a solução de KOH com HCl até o pH 7, sendo o volume de KOH branco denominado por V_b .
2. Titula-se a solução resultante de KOH e o volume de HCl utilizado HCl até o pH 7, denominado por V .

Método 2 - Titulação Indireta utilizando NaOH



1. Titulação: utiliza-se NaOH 0,01 M como agente titulante.
2. Titula-se a solução resultante de NaCl e o volume de NaOH utilizado até se chegar ao pH 7 é denominado V .

Resultados e Discussão

A IEC é número de mols de prótons por grama de polímero seco. Na titulação com HCl a IEC é calculada a partir da equação:

$$IEC \text{ (mmol g}^{-1}\text{)} = \Delta VM_{HCl}/m$$

onde ΔV é a diferença de volume de HCl (mL) gasto para titular o branco e a amostra ($V_b - V$), M_{HCl} é a concentração molar da solução de HCl (mmol L^{-1}) e m a massa de polímero seco (g).

Na titulação com NaOH a IEC é calculada a partir da equação

$$IEC \text{ (mmol g}^{-1}\text{)} = VM_{NaOH}/m$$

onde V corresponde ao volume de NaOH (mL) gasto, M_{NaOH} é a concentração molar da solução padrão de NaOH (mmol L^{-1}) e m a massa de polímero seco (g).

As análises foram realizadas em duplicata e triplicata, tendo os resultados discutidos a média dos valores de IEC obtidos nos diferentes métodos avaliados. A membrana não tratada apresentou valores de IEC de $0,8 \pm 0,1 \text{ mmol g}^{-1}$ e $0,92 \pm 0,06 \text{ mmol g}^{-1}$ quando analisada pelo método de titulação indireta com HCl e NaOH, respectivamente. Isso indica que os métodos são precisos e podem ser utilizados, indiscriminadamente, para determinar-se a IEC.

A membrana tratada apresentou valor de IEC de $1,35 \pm 0,01 \text{ mmol g}^{-1}$. Este valor está de acordo com o dado fornecido pelo fabricante Dupont, porém é superior àqueles obtidos para a não tratada, indicando que o pré-tratamento da membrana Nafion® é necessário e eficaz, pois faz com que os prótons dos grupamentos sulfônicos fiquem disponíveis para a troca protônica.

Tabela 1 – IEC das membranas de Nafion 117

Amostra	Método	Tratamento prévio	IEC (meq/g)
N117.HCl.N1	HCl	não	$0,7 \pm 0,1$
N117.HCl.N2	HCl	não	$0,9 \pm 0,1$
N117.HCl.S1	HCl	sim	$1,36 \pm 0,01$
N117.HCl.S2	HCl	sim	$1,34 \pm 0,01$
N117.NaOH.N1	NaOH	não	$0,85 \pm 0,06$
N117.NaOH.N2	NaOH	não	$0,96 \pm 0,06$
N117.NaOH.N2	NaOH	não	$0,95 \pm 0,06$

Conclusão

Os métodos de titulação indireta utilizando HCl e NaOH foram eficazes para a determinação do valor da capacidade de troca iônica da membrana Nafion. Além disso, o tratamento prévio da membrana se faz necessário, pois potencializa a condutividade protônica, aumentando o desempenho a célula a combustível de membrana polimérica condutora de prótons.