

ESTUDO PRELIMINAR DO USO DE RESINA HIDROCARBÔNICA FUNCIONALIZADA PARA OBTENÇÃO DE MEMBRANAS ELETRÓLITO POLIMÉRICAS

Bianca B. R. da Silva¹, Fábio J. B. Brum^{1*}, Carolina M. Branco¹, Juliana B. Soares¹, Maria Madalena de Camargo Forte¹

¹ Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS, Laboratório de Materiais Poliméricos, Depto. de Engenharia de Materiais- *fjbrum@yahoo.com.br

Um dos desafios no avanço da tecnologia de célula a combustível eletrólito polimérica (PEMFC) está no desenvolvimento de novas membranas que possam ser utilizadas em uma faixa maior de temperatura que as utilizadas atualmente e em condições de baixa ou nenhuma umidade. O uso de membranas dopadas com ácido fosfórico ou outros tipos de ácidos tem sido estudado para esse fim. Este trabalho discute o uso de mistura de resina hidrocarbônica sulfonada e poli(álcool vinílico), com adição de ácido antimônico (AA) e resina hidrocarbônica fosfonada (RHF) para avaliação do seu efeito nas propriedades da membrana. As resinas foram avaliadas por FTIR e as membranas foram caracterizadas por medidas de absorção de água, capacidade de troca iônica (IEC), TGA e impedância eletroquímica. A adição de AA e RHF alterou levemente a estabilidade térmica das membranas, influenciou o inchamento e IEC. Através da comparação dos diagramas de Nyquist obtidos a partir da análise de impedância eletroquímica, foi observado que a presença de RHF não influenciou o perfil da curva, como ocorreu com a adição de AA.

Palavras-chave: PEMFC, polímero sulfonado, membrana polieletrólito, funcionalização, compósito condutor iônico

Preliminary Study of the Functionalized Hydrocarbon Resin to Obtain Polymer Electrolyte Membranes

One of the key challenges in advancing the polymer electrolyte membrane fuel cell technology lies presently in the development of new membranes that allow operation in a broad temperature window, at low humidification with water vapor or with no humidification at all. Membranes doped with phosphoric acid or other acids have perhaps been extensively studied in this respect. This work discusses the use of sulfonated hydrocarbon resins and poly(vinyl alcohol) blends with addition of antimonic acid (AA) and phosphonated hydrocarbon resins (RHF) to evaluate its effect on the membrane properties. The functionalized resins were characterized by FTIR spectroscopy and the membranes were characterized by water uptake measurements, ionic exchange capacity, thermogravimetric analysis and the conductivity were assessed by impedance spectroscopy. The addition of AA and RHF shows to affect softly the thermal behavior, the membranes water uptake and the IEC values. Through to the Nyquist plots was observed that RHF not influenced the plot profile, as occurred with the AA addition.

Keywords: PEMFC, sulfonated polymer, polyelectrolyte membrane, functionalized resins, ionic conductor composite

Introdução

O desenvolvimento do uso de energia sustentável é um interesse de aspecto político, econômico e ambiental devido à redução do consumo de combustíveis fósseis e a possibilidade de redução da poluição. A utilização de célula combustível eletrólito polimérica (PEMFC) tem sido considerada uma alternativa promissora uma vez que gera energia de forma menos poluente [1].

As membranas atualmente utilizadas para PEMFC são obtidas a partir de polímeros fluorados sendo utilizadas em temperatura próxima a 80°C. A condutividade protônica destas membranas atualmente está baseada em polímeros com grupos ácido sulfônicos hidratados e seu desempenho é adequado somente em condições úmidas. Vários esforços têm sido feitos para substituir a água por um composto condutor menos volátil e membranas dopadas com ácido

fosfórico têm sido estudadas para este propósito [2-4]. Além disso, também é de interesse o desenvolvimento de membranas de custo reduzido e com estabilidade térmica para uso em temperaturas maiores às utilizadas atualmente.

Dentre as alternativas possíveis para a substituição das membranas perfluoradas, encontram-se os polímeros de cadeia hidrocarbônica, pois possuem custo menor ao dos polímeros perfluorados e podem adquirir propriedades condutoras pela inserção de grupamentos transportadores de prótons ao longo da cadeia. Polímeros como o poli(p-sulfeto de fenileno) (PES), poli(éter-éter-cetona) (PEEK) [5], polisulfona (PSU) [6,7], poli(óxido de fenileno) (PPO) e polibenzimidazol (PBI) [8-10] têm sido utilizados como precursores para obtenção de eletrólitos poliméricos.

Além do uso de diferentes polímeros, a utilização de materiais compósitos para formação de membranas contendo heteropoliácidos tem sido avaliado com o intuito de aumentar a condutividade [11]. O ácido antimônico possui condutividade iônica a temperatura ambiente na faixa de 10^{-5} a 10^{-3} S cm^{-1} , dependendo da umidade relativa. Estruturalmente assume a forma de $[\text{Sb}_2\text{O}_6]^{2-}$ numa rede com cavidades interconectadas que podem ser ocupadas por prótons e moléculas de água, promovendo uma maior condutividade [4].

Este trabalho discute o uso alternativo de resina hidrocarbônica sulfonada (RHS), para obtenção de precursores polieletrólitos. As resinas sulfonadas foram misturadas com álcool polivinílico (PVA), sendo feita adição de ácido antimônico (AA) e resina hidrocarbônica fosfonada (RHF) para avaliação dos seus efeitos na condutividade e estabilidade térmica. O PVA, um polímero solúvel em água, foi reticulado com glutaraldeído e as membranas foram obtidas com diferentes quantidades de AA e RHF.

A caracterização da estrutura química dos precursores polieletrólitos foi feita por FTIR e a avaliação do comportamento térmico foi feita a partir de TGA. As membranas RHS/PVA/RHF e RHS/PVA/AA foram caracterizadas por medidas de absorção de água, capacidade de troca iônica, análise termogravimétrica (TGA) e a propriedade de condução foi avaliada por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS).

Experimental

Materials

Neste trabalho foi utilizada uma resina hidrocarbônica ($M_w = 1400$ Dalton), cedida pela Quattor S/A. Para as reações de funcionalização foram utilizados 1,2-dicloroetano (Synth), anidrido acético (Synth), ácido sulfúrico (Nuclear 95-98%), tribrometo de fósforo 97% (PBr_3) (Sigma-Aldrich), tribrometo de alumínio 98% (AlBr_3) (Sigma-Aldrich), trióxido de antimônio (Sb_2O_3) (Synth), peróxido de hidrogênio 29% (Synth).

Para a obtenção das membranas foram utilizados poli(álcool vinílico) (PVA) ($M_w = 10^5$ Dalton, grau de hidrólise= 86,5-89,5%) (Vetec), glutaraldeído (Merck, 25%), etanol (F.Maia) e ácido antimônico (AA) sintetizado em laboratório conforme literatura [4].

Sulfonação da resina hidrocarbônica

A sulfonação da resina foi realizada conforme método já desenvolvido [12,13] utilizando acetil sulfato como agente de sulfonação, obtido através de reação de ácido sulfúrico com uma mistura de 1,2-dicloroetano/anidrido acético sob atmosfera inerte e banho de gelo. Após a obtenção do agente de sulfonação, este é adicionado à solução da resina e a reação ocorre a 60°C durante 2 h. Para finalização da reação, adiciona-se etanol e o produto é precipitado com hexano e água. A obtenção do produto seco ocorre após evaporação e secagem em estufa a aproximadamente 60°C.

Fosfonação da resina hidrocarbônica

A fosfonação da resina hidrocarbônica foi realizada segundo o método descrito na literatura [14,15], no qual a resina reage com PBr_3 em temperatura ambiente e após 1 h, é feita a adição do catalisador $AlBr_3$ e o sistema é mantido a 73 °C durante 4 h. Após resfriamento até temperatura ambiente, o produto é isolado por filtração e submetido à hidrólise com 500 mL de hidróxido de sódio 1M a 0 °C. Após é feita a filtração, lavagem com água destilada, hidróxido de sódio e ácido clorídrico 1M. O produto é então filtrado e lavado até pH próximo a 7 e seco em estufa a 40 °C.

Síntese do ácido antimônico

O ácido antimônico foi sintetizado segundo procedimento descrito na literatura [4] através de reação entre óxido de antimônio e peróxido de hidrogênio 29%, sob agitação e aquecimento a 65 °C durante 30 h. O sólido resultante é separado por centrifugação, lavado com água destilada até pH neutro e seco sob pressão reduzida a 40 °C.

Obtenção das membranas

Para obtenção das membranas, a resina hidrocarbônica sulfonada (RHS) com grau de sulfonação de 48%, foi dissolvida em água, a temperatura ambiente em banho de ultrassom.

Após a dissolução completa da RHS, foi adicionada a quantidade requerida de resina fosfonada (RHF) ou de ácido antimônico (AA) e após homogeneização adicionou-se à solução aquosa 10% de PVA. Quando a solução apresentou homogeneidade, foi feita a adição do agente reticulante (glutaraldeído) e manteve-se agitação e ultrassom a temperatura ambiente durante 20

min. A solução resultante foi vertida em uma placa e colocada em estufa a 45°C durante 48 h para evaporação do solvente e reticulação do PVA, suas espessuras finais foram em torno de 1 mm. A Tabela 1 mostra a composição das membranas desenvolvidas.

Tabela 1: Composição das membranas desenvolvidas

Membrana*	Ácido antimônico (wt%)	Resina fosfonada (wt%)
PVA/RHS	-	-
PVA/RHS-10AA	10	-
PVA/RHS-20AA	20	-
PVA/RHS-30AA	30	-
PVA/RHS-40AA	40	-
PVA/RHS-10RHF	-	10
PVA/RHS-20RHF	-	20
PVA/RHS-30RHF	-	30
PVA/RHS-40RHF	-	40

*A relação entre PVA/RS foi de ½ em massa e a quantidade de glutaraldeído foi de 0,2 mmol

Caracterização das resinas funcionalizadas e das membranas

As resinas sulfonada e fosfonada foram analisadas por espectroscopia de infravermelho (FTIR) para comprovação de sua estrutura química e por análise termogravimétrica (TGA).

A capacidade de absorção de água das membranas foi avaliada por teste de inchamento que consiste em colocar uma quantidade conhecida de amostra, previamente seca em estufa, em imersão em água durante 24 h. O valor percentual de inchamento é obtido através da relação entre a massa da amostra seca e a massa da amostra após 24 h em água.

Para a determinação da capacidade de troca iônica uma quantidade conhecida de amostra foi colocada em solução de NaCl 1M durante 24h. Após os íons H⁺ terem sido substituídos por Na⁺, o conteúdo de H⁺ na solução foi determinado por titulação com NaOH 0,05 M e utilizando a equação abaixo, foram encontrados os valores de capacidade de troca iônica.

$$IEC = \frac{V_{NaOH} \times M_{NaOH}}{m_{amostra}}$$

Onde:

IEC = capacidade de troca iônica (mEq/g)

V_{NaOH} = volume de NaOH consumido na titulação (mL)

M_{NaOH} = concentração molar do NaOH titulante

$m_{amostra}$ = massa de membrana seca utilizada na análise (g)

As membranas foram analisadas por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) em condição anidra, a temperatura ambiente, para avaliação do seu comportamento quanto à condutividade.

Resultados e Discussão

A resina hidrocarbônica utilizada é um copolímero estirênico. Após a sulfonação e fosfonação, apresentou grau de funcionalização de 48% e 33% respectivamente.

Na Figura 1 estão mostrados os espectros de infravermelho da resina hidrocarbônica, da resina sulfonada (RHS) e da resina fosfonada (RHF) com as principais bandas destacadas. As bandas no espectro da RHS em 1156, 1127, 1034 e 1006 cm^{-1} são características das vibrações de estiramento de grupos sulfônicos, e em 1130 cm^{-1} é relativo ao estiramento do grupo S=O do ácido sulfônico.

As bandas de absorção da RHF em 975 – 960 cm^{-1} correspondem às deformações axiais da ligação P-OH, 1130 – 1125 cm^{-1} correspondem às deformações axiais da ligação P=O [15].

As absorções entre 750 e 700 cm^{-1} correspondem às deformações fora do plano da ligação C-H no anel aromático, tanto na resina sulfonada como na resina fosfonada e pode-se observar a diminuição destas bandas devido à substituição de hidrogênio por grupos sulfônicos e fosfônicos. A banda de absorção superior a 3000 cm^{-1} , presente em ambos espectros RHS e RHF, está associada ao estiramento do grupamento O-H do grupo sulfônico e do grupo fosfônico [15].

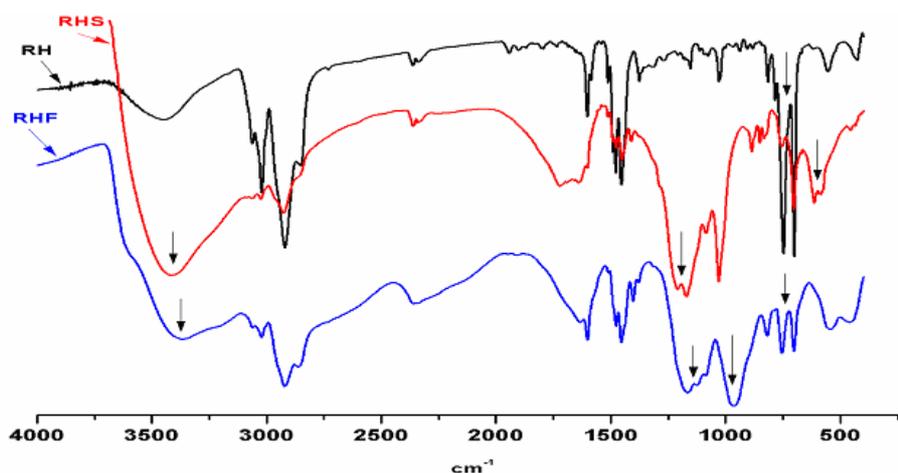


Figura 1: Espectros de FTIR da resina, da resina sulfonada e da resina fosfonada.

O comportamento térmico das membranas foi avaliado através de TGA e a Figura 2 mostra os termogramas das membranas PVA/RHS, PVA/RHS-40RHF e PVA/RHS-40AA. Conforme pode ser visto, a presença de ácido antimônico e resina fosfonada causou pequeno deslocamento das

temperaturas de perda de massa. Em relação à membrana PVA/RHS-40RHF este fato pode ser atribuído à presença de ligações carbono-fósforo que são ligações fortes, e com isso colaboram com o aumento da estabilidade térmica [16]. Na membrana PVA/RHS-40AA, além das interações por pontes de hidrogênio da resina com o PVA, o ácido antimônico também contribui para a estabilidade térmica, pois possui energias de ligação elevadas.

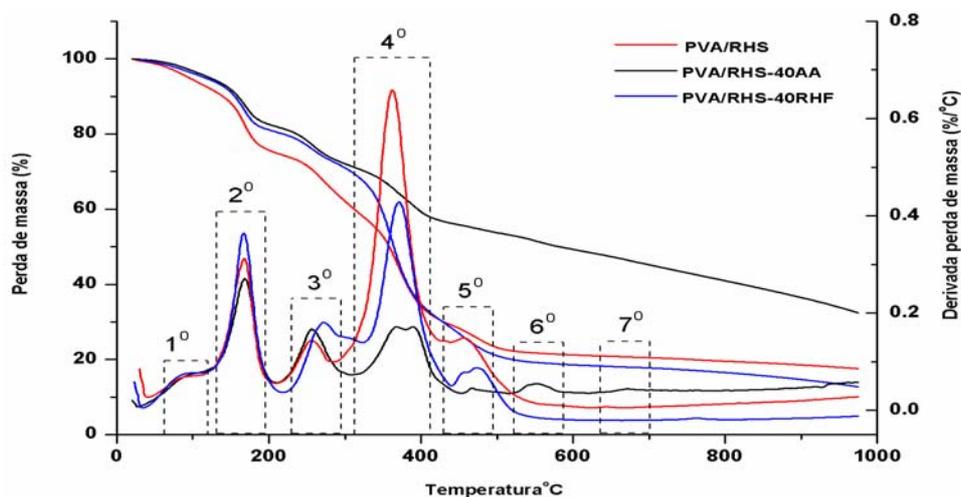


Figura 2: Termogramas das membranas PVA/RHS, PVA/RHS-40RHF e PVA/RHS-40AA.

A Tabela 2 apresenta as temperaturas nos picos de derivada de perda de massa dos eventos observados para a membrana PVA/RHS e PVA/RHS-40RHF e PVA/RHS-40AA. As perdas de massa no primeiro evento são atribuídas à perda de água da membrana, uma vez que a presença dos grupos sulfônicos torna a membrana hidrofílica. As perdas de massa no segundo no terceiro eventos podem ser atribuídas à degradação dos grupos sulfônicos e fosfônicos [17] e também à perda de água da decomposição do ácido antimônico [4]. As perdas de massa relativas aos eventos 4 a 5 são devido à degradação das cadeias poliméricas e aquelas acima de 500°C, são referentes à degradação do ácido antimônio.

Tabela 2: Temperaturas nos picos da derivada de perda de massa ($T_{d_{máx}}$) das membranas PVA/RHS obtidas por TGA

Membrana	$T_{d_{máx}}$ (°C)/Evento						
	1°	2°	3°	4°	5°	6°	7°
PVA/RHS	83	166	272	371	473	-	-
PVA/RHS-40RHF	90	167	255	362	455	-	-
PVA/RHS-40AA	97	168	257	389	468	552	673

A absorção de água é devido à interação intermolecular entre os grupos sulfônicos e as moléculas de água. No caso das membranas modificadas, conforme pode ser visto na Tabela 3, a adição de ácido antimônico ou de resina fosfonada provocou uma redução no grau de inchamento.

Esta redução pode ser devido ao fato de que os sítios ativos dos grupos sulfonados são preferencialmente ocupados pelas moléculas de ácido ou pelos grupos fosfônicos [18,19].

No entanto, comparando os valores de inchamento entre as membranas de mesma formulação e diferentes quantidades de composto modificador, pode-se ver que embora tenha havido uma variação entre os valores, estes encontram-se na faixa de erro. Portanto não é possível afirmar que o comportamento de absorção de água seja alterado pela variação na concentração de AA ou RHF.

Tabela 3: Valores dos resultados dos testes de grau de inchamento das membranas

Membrana	Grau de inchamento (%)
PVA/RHS	352 (\pm 26)
PVA/RHS-10-AA	244 (\pm 30)
PVA/RHS-20-AA	237 (\pm 15)
PVA/RHS-30-AA	219 (\pm 25)
PVA/RHS-40-AA	197 (\pm 19)
PVA/RHS-10RHF	333 (\pm 13)
PVA/RHS-20RHF	332 (\pm 5)
PVA/RHS-30RHF	306 (\pm 15)
PVA/RHS-40RHF	330 (\pm 24)

A Figura 3 mostra a relação entre os resultados dos testes de IEC e as concentrações de ácido antimônico e resina fosfonada na membrana além dos valores individuais de IEC das resinas sulfonada e fosfonada. Conforme pode ser visto para as membranas PVA/RHS-RHF, a capacidade de troca iônica dos filmes foi reduzida pelo aumento da concentração de resina fosfonada. Esta redução pode estar relacionada à interação entre os grupos fosfônicos e sulfônicos através de pontes de hidrogênio, reduzindo a liberação de H^+ para a solução de NaCl. Já na comparação entre as membranas contendo ácido antimônico, observa-se que a quantidade de AA não interferiu na capacidade de troca iônica da membrana. Os valores de IEC das resinas foi superior aos valores das membranas uma vez que, estas estão na forma livre.

A Figura 4 mostra os diagramas de Nyquist das membranas com ácido antimônico. A partir deste diagrama é possível fazer uma previsão da diferença das condutividades dos filmes pela comparação do semicírculo formado, na região de altas frequências, na curva de cada membrana. O diâmetro do semicírculo está diretamente relacionado com a resistência do material. Se a curva tende a formar um semicírculo de diâmetro menor, significa que sua resistência é menor e, portanto possui maior condutividade.

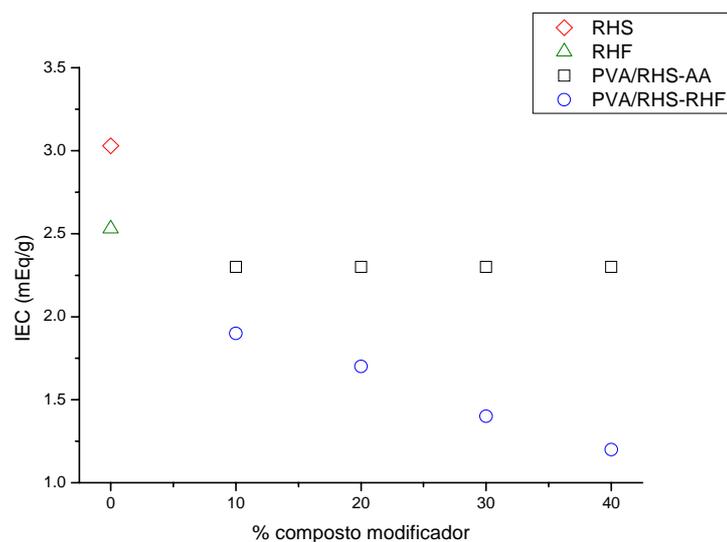


Figura 3: Comparação entre valores de IEC da RHS (\diamond), RHF (\triangle) e das membranas com diferentes concentrações de (\square) ácido antimônico e (\circ) resina fosfonada.

Conforme pode ser visto, as curvas dos diagramas das membranas PVA/RHS e PVA/RHS-10AA apresentaram tendência retilínea, sem a formação de semicírculo, o que pode indicar que sua resistência tende ao infinito. Já nas curvas das membranas com teor de AA entre 20 e 40% foi possível observar uma inclinação para formação do semicírculo, o que mostra que a presença do ácido antimônico reduziu a resistência das membranas, ou seja, aumentou sua condutividade.

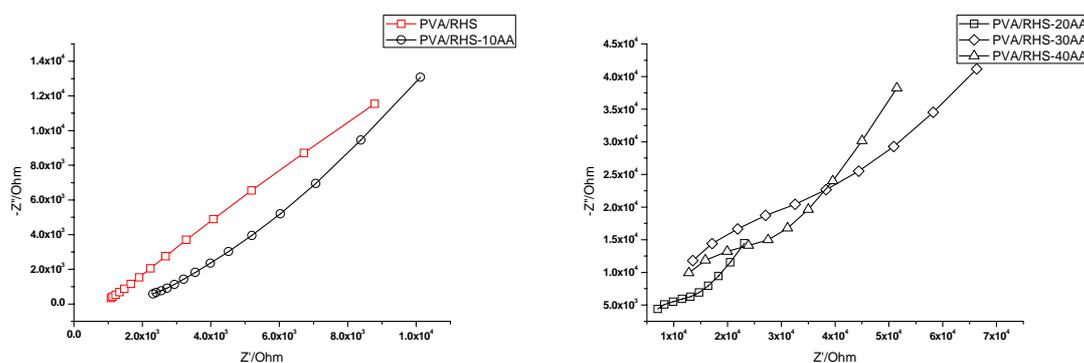


Figura 4: Diagramas de Nyquist das membranas contendo ácido antimônico.

Na Figura 5 estão mostrados os diagramas de Nyquist das membranas PVA/RHS-RHF e com base no perfil das curvas houve um aumento nos valores de Z' , componente real do gráfico. Este fato pode ser devido a um teor de grupos fosfônicos insuficientes na amostra (33%) que não foram adequados para melhorar as propriedades condutoras. Apesar do valor de grau de funcionalização próximo ao da RHS, os grupos fosfônicos apresentam maior número de interações

por ponte de hidrogênio, diminuindo assim o número de prótons livres no sistema membrana. Esta afirmação está relacionada aos resultados de IEC (Figura 3), os quais foram inferiores conforme aumento na concentração de RHF na membrana.

Os resultados referentes às membranas PVA/RHS-RHF estão de acordo com os encontrados na literatura por Parcero e colab. [20], onde os autores compararam valores de condutividade de polímeros sulfonado e fosfonado e observaram que os polímeros fosfonados apresentaram condução inferior.

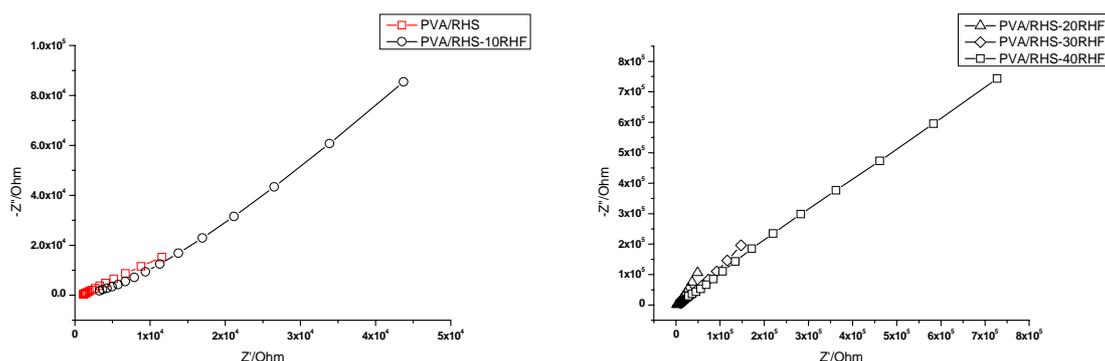


Figura 5: Diagramas de Nyquist das membranas contendo resina hidrocarbônica fosfonada.

Conclusões

As reações de funcionalização da resina foram eficientes e comprovadas pela análise de FTIR. A presença dos compostos modificadores, resina fosfonada ou ácido antimônico, contribuíram para a estabilidade térmica das membranas, porém não de forma acentuada. Foi possível observar que houve uma redução no grau de inchamento das membranas com a adição de RHF e AA, o que pode ser devido ao fato de que os sítios ativos dos grupos sulfonados são preferencialmente ocupados pelas moléculas de ácido ou pelos grupos fosfônicos. Os grupos fosfônicos reduziram a capacidade de troca iônica enquanto os grupos do ácido antimônico não mostraram influenciar neste comportamento.

Através dos diagramas de Nyquist foi observado que as membranas PVA/RHS-AA apresentaram mudança de comportamento com uma tendência à formação de um semicírculo. As membranas aditivadas com RHF apresentaram valores de Z' superiores ao da membrana PVA/RHS, indicando um aumento da resistência, este fato pode ser atribuído ao baixo grau de funcionalização da RHF.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq (Universal 2007), a CAPES (PROCAD 2007) pelo apoio financeiro ao projeto e a QUATTOR S/A por ter gentilmente fornecido a resina hidrocarbônica para o presente estudo.

Referências Bibliográficas

- 1 I. Honma; M. Yamada *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 2007, 80 (11), 2110.
- 2 Q. Li; R. He; J.O. Jensen; N.J. Bjerrum *Chem. Mat.*, 2003, 15(26) 4896.
- 3 J. Rozière, D.J. Jones *Ann. Rev. Mater. Res.*, 2003, 33, 503.
- 4 J.M. Amarilla, R.M. Rojas, J.M. Rojo, M.J. Cubillo, A. Linares, J.L. Costa *Solid State Ion.*, 2000, 127, 133.
- 5 J. Chen; M. Asano; Y. Maekawa; M. Yoshida *J. Membr. Sci.*, 2008, 319, 1.
- 6 J. Parvole; P. Jannasch *Macromolecules*, 2008, 41, 3893.
- 7 D. S. Kim; P. Robertson; M. D. Guiver *Macromolecules*, 2008, 41, 2126
- 8 J. Lobato; P. Canizares; M. A. Rodrigo *J. Membr. Sci.*, 2007, 306, 47.
- 9 J.L. Zhang; Y.H. Tang; C.J. Song *J. Power Sources*, 2007, 172, 163.
- 10 H. Hou; G. Sun; R. He; Z. Wu; B. Sun *J. Power Sources*, 2008, 182, 95.
- 11 F. Celso, Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2007.
- 12 C. M. Becker, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2007.
- 13 F. Celso; F.O.V. Cunha; D.H.R. Melo; R. F. Dalla Costa; M.M.C. Forte in anais do 4º Congresso Ibero-americano em Ciência e Tecnologia de Membranas (4º CITEM), Florianópolis, 2003.
- 14 S.D.Alexandratos; D.L. Wilson ; M.A. Strand; D.R. Quillen; *Macromolecules*, 1985, 18, 829.
- 15 A.W. Trochimczuk, *Reactive and Functional Polymers*, 2000. 44,.9.
- 16 S.H. Pezzin; N. Stock; S. Shishatskiy; S.P. Nunes *J. Membr. Sci.*, 2008, 325, 559.
- 17 B. Smitha; S. Sridhar; A.A. Khan *J. Membr. Sci.*, 2003, 225, 63.
- 18 Q. Li; J.O. Jensen; R.F. Savinell; N.J. Bjerrum *Prog. Polym. Sci.*, 2009, 34, 449.
- 19 Q. Li; R. He; R.W. Berg; H.A. Hjuler; N.J. Bjerrum *Solid State Ion.*, 2004, 168, 177.
- 20 E. Parcerro; R. Herrera; S.P. Nunes *J. Membr. Sci.*, 2006, 285, 206.