OBTENÇÃO DE ELETRÓLITOS POLIMÉRICOS RENOVÁVEIS PARA APLICAÇÃO EM CÉLULAS A COMBUSTIVEIS

Marco Antonio Voinarovicz (PROVIC), Alex Vieira Pedroso, Andressa Rodrigues,Jarem Raul Garcia (Orientador): jarem.garcia@gmail.com
Universidade Estadual de Ponta Grossa/Departamento de Química.

Química, Química Orgânica, Síntese Orgânica.

Palavras-chave: Célula combustível, Porfirana, Eletrólito polimérico, Hidrogel.

Resumo

Com base no aumento das discussões em torno questões ambientais como poluição atmosférica, aquecimento global e contaminação de ecossistemas, verifica-se o crescimento das pesquisas em torno de alternativas que possibilitem a redução dos impactos gerados pelo ser humano ao ambiente. Além disso, outra linha de pesquisa que se relaciona com esse tema e que tem evoluído com intensidade nos últimos anos é o desenvolvimento de tecnologias que possibilitem a obtenção de energia através de fontes alternativas aos derivados do petróleo, sendo que como exemplos podem-se citar: a energia solar, energia eólica, biomassa, geotérmica, hidráulica, combustíveis alternativos, entre outras.

Logo, este trabalho será baseado na modificação química de polímeros derivados das porfiranas reticuladas, sendo estes caracterizados e avaliados quanto a sua aplicabilidade como membrana trocadora de prótons em células combustível.

Introdução

Atualmente, a substituição das fontes de energia de origem fóssil pelas renováveis encontra-se entre as principais questões da agenda internacional das políticas públicas como, por exemplo, nos documentos gerados pela Organização das Nações Unidas (ONU), pelo Banco Mundial (BM), pela Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Econômico (OCDE), pela Agência Internacional de Energia (AIE), pelo Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas (IPCC), e de tantas outras instituições públicas dedicadas à análise e proposição de políticas voltadas para o desenvolvimento [1].

Células combustível funcionam como baterias, mas com a vantagem de que não precisam ser recarregadas, enquanto o combustível é fornecido essas células produzem calor e energia, e consistem da seguinte forma: dois eletrodos, um negativo (anodo) e outro positivo (catodo), o combustível (hidrogênio) é alimentado no anodo e o ar é alimentado no catodo [2]. Reações catalíticas de oxidação do hidrogênio ocorrem no ânodo e a redução de oxigênio no cátodo, isso produz uma diferença de potencial elétrico entre eletrodos. No lado anódico, o catalisador produz a dissociação de moléculas de hidrogênio em prótons (H^+) e elétrons (e^-). Os prótons atravessam o polímero da membrana, enquanto os elétrons são forçados para a rede elétrica externa. Na superfície do cátodo as moléculas de oxigênio reagem com os elétrons do circuito externo e os prótons da membrana para produzir água. No processo, o único subproduto é água, em fase de vapor e líquida. A membrana deve ser adequadamente umidificada, porque a sua condutividade protônica depende diretamente do seu teor de água, para isso, os gases de entrada são previamente umidificados [3]. Essas membranas podem ser utilizadas para aplicações biológicas, para recuperação de metais, para dessalinização da água do mar, entre outros [4].

Material e Métodos

Extração e Obtenção do polímero Porfirana (PRF)

A metodologia consistiu em extrair o polímero, da alga Nori. Após a alga estar cortada foi adicionado água destilada e deixado sob agitação e temperatura constante. Após esse período a alga foi centrifugada e isolado o sobrenadante. Após a precipitação total, a solução foi filtrada para a retirada do polímero e então, ressolubilizado com o mínimo de água possível e em seguida, dialisado.

Modificação Química da Porfirana
A modificação dos polissacarídeos foi feita com metacrilato de glicidila (GMA) segundo o procedimento de Reis et al. (2009), adicionou-se água destilada até completa solubilização. Em seguida o pH foi ajustado até 3,5 com solução de ácido acético e 2mL de GMA. Em seguida, manteve-se sob agitação magnética por 24horas a 60ºC.

Preparo do Hidrogel
Uma massa conhecida do polissacarídeo modificado foi adicionado à 6mL de água destilada e logo em seguida foi adicionado, acrilato de sódio (NaAAC) e N,N-dimetil acrilamida (DMAAm) sob agitação a temperatura de 60ºC, até ficar uma solução homogênea. Então foram adicionados persulfato de potássio para reticulação.

Grau de inchamento
A absorção de água nas membranas foi avaliada pelo teste do grau de inchamento em diferentes tempos e diferentes temperaturas, foi determinado pela diferença de massa entre as membranas seca e membrana completamente hidratada

Capacidade de troca iônica(IEC)
As membranas foram pesadas previamente e mergulhadas numa solução de 50mL NaOH 0,01M durante 12horas à temperatura ambiente. Após esse tempo foi retirada uma alíquota de 10mL desta solução e titulada com uma solução de HCL 0,01M, utilizando vermelho de metila como indicador. A IEC foi calculada a partir da equação(1)

$$IEC = \frac{(B - P)\ X\ 0{,}01\ X\ 5}{m} \quad (1)$$

Espectroscopia de impedância eletroquímica(EIE)
A condutividade dos prótons (σ) das membranas foi determinada como função da temperatura por espectroscopia de impedância eletroquímica(EIE). As análises foram feitas com potencial de circuito aberto, com amplitude 0,01V e na faixa de frequência 10Hz a 100kHz em um potenciostato Autolab PGSTAT100.

Cronopotenciometria
O estudo da mobilidade cationica foi feito através da cronopotenciometria de membrana. Para efeito de cálculos a mesma medida cronopotenciometrica foi realizada sem a presença da membrana, permitindo-se comparar a variação do potencial final e o calculo da mobilidade dos ions por equiparação com a lei de Ohm.

Resultados e Discussão
Grau de inchamento
Realizou-se os testes de grau de inchamento conforme descrito na metodologia, obtendo-se os resultados da tabela 1, onde comparou-se com dados da literatura referente a membranas produzidas a partir de Náfion as quais são as mais utilizadas atualmente

Tabela 1 - Quantidade de absorvida (massa%)

	50ºC	***70ºC***
Porfirana 30min	13,58	15,98
Porfirana 60min	5,7	8,9
Nafion 30min	9,22	14,87
Nafion 90min	5,50	8,98

Segundo a literatura membranas de célula combustível, necessitam de um grau suficiente de hidratação para que ocorra uma troca iônica eficiente

ISSN 1676-0093

Capacidade de troca iônica (IEC)

A capacidade de troca iônica (IEC) fornece uma indicação dos grupos de troca de íons presentes na espinha dorsal do polímero os quais são responsáveis pela condução de prótons, sendo uma aproximação indireta e confiável da condutividade de prótons [5-6]. Na tabela 2, apresenta-se os dados referentes aos testes de troca iônica da membrana de porfirana comparativamente com a membrana de Náfion.

Tabela 2 - Capacidade de troca iônica das membranas de Nafion e Porfirana.

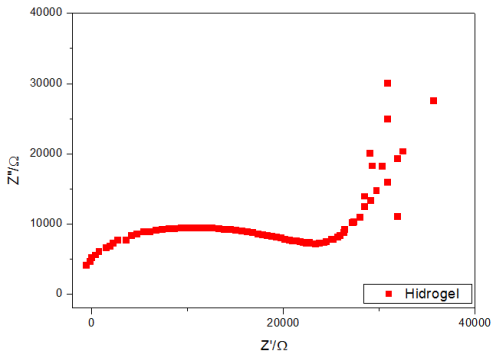
Membrana	**IEC[meq.g^{-1}]**
Nafion	1,35
Porfirana	0,51

De acordo com os dados da tabela acima podemos perceber que a porfirana apresenta um índice de capacidade de troca iônica inferior ao do Náfion

Espectroscopia de impedância eletroquímica(EIE)

Geralmente, os mecanismos que descrevem a difusão do próton através da membrana, são o Veicular e o Grotthus. É possível que a água ligada a membrana participe da transferência protônica pelo mecanismo de Grotthus, enquanto a água livre participe pelo mecanismo Veicular [7]. Na figura 1 apresenta-se o gráfico de impedância eletroquímica da membrana de porfirana.

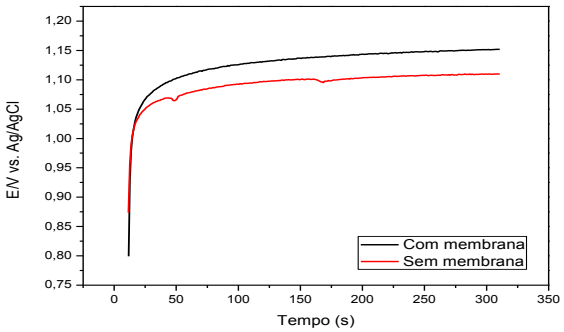
Figura 1 - Gráfico espectroscópico de impedância eletroquímica da porfirana



A transferência de carga da membrana foi em torno de 20.000Ohms enquanto que na literatura a membrana de Nafion apresenta em torno de 5.000Ohms.

Cronopotenciometria

Figura 2 - Gráfico de cronopotenciometria eletroquímica da membrana de porfirana.



A resistência à mobilidade pode ser equiparada com a resistência elétrica apresentada pelo sistema após a utilização da membrana como dielétrico. Para realizar o

cálculo torna-se necessário observar a variação de potencial apresentada entre as medidas e utilizar este valor na lei de Ohm

Medida 1: C/ membrana – E (V) = 1,152V **Medida 2:** S/ membrana – E (V) = 1,109V

Variação do potencial final $\Delta E = 0,043V$

Mobilidade C/ membrana = $0,164cm^3.V^{-1}$ **Mobilidade** S/membrana = $0,167cm^3.V^{-1}$

Lei de Ohm U = R . i

U, potencial ; R, resistência do sistema; i ,corrente aplicada

Como o objetivo do calculo é conhecer a resistência apresentada pelo sistema, após a inserção da membrana como dielétrico, utilizamos a variação de potencial e não somente o potencial no calculo da Lei de Ohm. Lembrando que para isso a corrente aplicada no sistema sempre precisará ser a mesma.

$0,043V = R . 5x10^{-5}A$ R = 860Ω

A resistência elétrica acrescida ao sistema, causada pela limitação pela mobilidade iônica devido a introdução da membrana foi de 860 Ω. Para melhores fatores de comparação podemos relacionar esse valor de resistência à por massa e resistência por volume.

Considerando resistência por massa (seca) **R'** :

R' = 860Ω / 0,04605g → R' = 18.675,35Ω/g

Considerando resistência por massa (úmida) **R''** :

R''= 860Ω/ 0,317g → R''= 2.712,93Ω/g

Considerando resistência por volume **R'''**:

Comprimento da membrana entumecida : **1.5cm**

Sessão transversal interna da membrana entumecida : **0,4cm**

Volume final da membrana entumecida utilizada como dielétrico : **$0,1885cm^3$**

R''' = 860Ω / $0,1885cm^3$ → R''' = $4.562,33Ω/cm^3$

Tabela 3 – Valores de resistência, resistência mássica e volumétrica, obtidas para membrana.

R (Ω)	R' (Ω/g)	R''(Ω/g)	R''' (Ω/ cm^3)
860	18.675,35	2.712,93	4.562,33

Conclusão

Através dos estudos realizados com a membrana de hidrogel, concluímos que a Porfirana apresenta boas características para ser utilizada como uma membrana combustível, apresentando resultados bastante satisfatórios através das caracterizações realizadas, tendo ainda como vantagem que é obtida de uma matéria prima renovável e com custo reduzido em comparação a qual é utilizada atualmente em escala comercial que é o Náfion.

Agradecimentos

Gostaria de agradecer aos órgãos: CAPES, CNPq, Fundação Araucária, UEPG, GGAETS e CLABMU.

Referências

[1] DU, Y. & PARSONS, J. E. **Update on the Cost of Nuclear Power. MIT Center for Energy and Environmental Policy Research.** Working Paper: WP-2009-004.

[2] LARMINE J, DICKS A. **Fuel Cell Systems Explained – Second Edition – Willey** – 2003, 67:69.

[3] FEROLDI D, BASUALDO M. **Description of PEM Fuel Cells System - Green Energy and Technology – 2012 ,** 14:15.

[4] LARMINE J, DICKS A. **Fuel Cell Systems Explained – Second Edition – Willey – 2003**, 14:18.

[5] SALGADO, J.R., **Eletrochim . Acta 2007**, 52, 3766.

[6] RINAUDO, M., **Prog. Polym. Sci. 2006**, 31, 603.

[7] KREUER, K.D.**; Chem. Mater. 1996**, 8, 610.