

Sulfonação de Polianilina para Utilização como Membrana Trocadora de Prótons em Células a Combustível

Ana Paula Santiago De Falco¹, Magali Silveira Pinho¹, Luis Cláudio Mendes², Roberto C. Lima¹, Wido H. Schreiner³

¹ Instituto de Pesquisas da Marinha, Rua Ipiru, no. 2, Praia da Bica, Jardim Guanabara, Ilha do Governador, R. J.

² Instituto de Macromoléculas Prof. Eloisa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Centro de Tecnologia, Bloco J, Av. Horácio Macedo, 2030, R. J.

³ Departamento de Física da Universidade Federal do Paraná, PR.

Resumo — Membranas trocadoras de prótons para células a combustível (PEMFCs, *Proton Exchange Membrane Fuel Cells*) são consideradas como alternativas muito promissoras para os motores à combustão de veículos e plataformas militares. A membrana trocadora de prótons (PEM) constitui a parte central no sistema PEMFC e desempenha papel relevante no funcionamento do mesmo. Tentativas no desenvolvimento de PEMs incluem a utilização de polianilinas (PAni), que facilmente incorporam grupos sulfônicos, resultando na obtenção de polianilinas sulfonadas (SPANi). Neste trabalho, a PAni sob a forma de base de esmeraldina (EB) reagiu com ácido sulfúrico, resultando na obtenção de SPANi, para o processamento por extrusão de membranas com PEEK (poli(éter éter cetona)), para utilização em células a etanol. Os graus de protonação e sulfonação de SPANi foram avaliados pela Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios-X (XPS). A reação de sulfonação, confirmada pela Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) aumentou a higroscopicidade de EB, embora tenha ocorrido a protonação dos grupos imínicos.

Palavras-chaves — Polianilina, Sulfonação, Membrana para célula a combustível.

I. INTRODUÇÃO

Membranas trocadoras de prótons (PEMs, *Proton Exchange Membranes*) para células a combustível (PEMFCs, *Proton Exchange Membrane Fuel Cells*) são consideradas como alternativas muito promissoras para os motores à combustão das plataformas navais. A PEM é a parte central do sistema PEMFC e em muito influencia as condições operacionais e de desempenho como um todo. Membranas poliméricas à base de ácido perfluorossulfônico (PFSA) não são adequadas para as PEMs submetidas a altas temperaturas, devido à significativa perda em condutividade de prótons e baixas condições de umidade, decorrente de desidratação das membranas. As primeiras tentativas no desenvolvimento de PEMs resistentes a altas temperaturas incluíram modificação de polímeros à base de PFSA com materiais higroscópicos e a síntese de polímeros, tais como as polianilinas (PAni), que incorporam grupos sulfônicos, aumentando a higroscopicidade [1, 2]. A sulfonação de polianilina é uma reação de substituição eletrofílica de anéis aromáticos, onde o grupamento $-SO_3H$ introduzido na cadeia desempenha um papel importante na dependência da condutividade com o pH [3]. Neste trabalho, as variações químicas decorrentes da reação de sulfonação foram observadas pela Espectroscopia de infra-

vermelho (FTIR) enquanto os graus de dopagem (protonação) e sulfonação foram determinados pela espectroscopia fotoeletrônica de raios-X (XPS). A estabilidade térmica foi avaliada pela análise termogravimétrica (TGA) e pela derivada (DTG). A reação de sulfonação resultou em um aumento do caráter higroscópico de EB, embora a protonação dos grupos imínicos também tenha ocorrido.

II. PARTE EXPERIMENTAL

1) *Síntese de PAni-HCl (pó)*: A anilina (ANI, Merck) foi destilada a vácuo enquanto os demais reagentes foram utilizados como recebidos. O polímero inicialmente obtido com a denominação de cloridrato de esmeraldina (PAni-HCl) foi resultante do acoplamento oxidativo do tipo 1,4- de moléculas monoméricas de anilina (ANI), iniciado pelo emprego de persulfato de amônio (razão molar oxidante/anilina de 1,5), em presença de ácido clorídrico (1,0 M) [4].

2) *Obtenção da base de esmeraldina (EB)*: A PAni-HCl foi convertida na respectiva base de esmeraldina (EB) pela reação de neutralização com solução 0,1M de hidróxido de amônio, sob agitação por 24 h [4].

3) *Obtenção de polianilina sulfonada (SPANi)*: A rota sintética para a obtenção de SPANi consistiu da adição de 40 ml de ácido sulfúrico fumegante a 5 °C, contendo 20 % de SO_3 , a 0,5 g de EB. O sistema foi mantido em banho de gelo por 15 min, sob agitação magnética. Em seguida, retirou-se o banho de gelo e a solução foi mantida sob agitação por 1 h, na temperatura ambiente. A solução foi vazada em metanol a frio para precipitar o polímero modificado (SPANi). O produto foi filtrado e lavado com água destilada até obtenção de pH neutro, para o filtrado. Por fim, o precipitado foi seco em estufa, até peso constante. O pó de SPANi foi caracterizado por FTIR, XPS, TGA e DTG.

4) *Análises de XPS*: Os espectros de XPS foram fornecidos pelos espectrômetros fotoeletrônicos de raios-X, modelos XSAM-800 da Kratos Analytical Instruments para a amostra de EB e VGX900 ASCIIP da VG Microtech para a SPANi, ambos com fonte Mg K α de raios-X (1253,6 eV) [4, 5].

5) *Espectrometria de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)*: Os espectros de infravermelho foram obtidos pela utilização do espectrômetro Varian 3100. As amostras foram analisadas sob a forma de pastilhas de KBr [4].

6) *Análises Térmicas (TGA e DTG)*: As análises termogravimétricas (*Thermogravimetry e Derivative Thermogravimetry Analyses*) foram realizadas no modelo Q500 da TA Instrument Thermogravimetric Analyzer, para a faixa de temperatura de 30 a 700 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C/min.

III. RESULTADOS

De acordo com a literatura, a base de esmeraldina (EB) (razão amina/imina de 1/1, isto é, grau de oxidação de 0,5) corresponde à forma de oxidação mais estável das polianilinas e por este motivo torna-se mais difícil a redução para a base de leucoesmeraldina (100% função amina) e a oxidação para a base de pernigranilina (100 % função imina). Pelo exposto, a reação de sulfonação ocorreu na EB [4-6].

A Figura 1 ilustra o espectro de XPS de nitrogênio (N1s) para a EB e a Tabela 1 apresenta os dados fornecidos pela deconvolução do espectro.

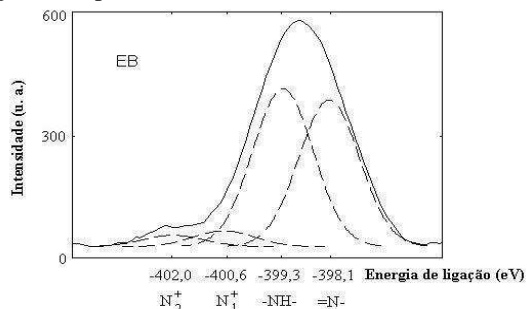


Figura 1- Espectro de N1s da EB.

A Figura 1 apresenta a deconvolução do espectro de XPS de N1s para a EB, indicando a presença de dois picos principais com energias de ligação em 398,1 e 399,3 eV, correspondentes aos nitrogênios imínicos (-N=) e amínicos (-NH-) semelhantes em intensidades, consistentes com o grau de oxidação de 0,50. A presença residual de unidades protonadas (N_1^+ e N_2^+), ilustradas sob a forma de caudas com elevada energia de ligação (BE, *binding energy*), indica uma desprotonação incompleta da PANi-HCl, confirmada na Tabela 1 pela presença de Cl (0,5 %).

Tabela 1- Análise elementar por XPS da amostra de EB.

Composição superficial (% atômico)								
Amostra	C	O	N	=N-	-NH-	N_1^+	N_2^+	Cl
EB	85	3,5	11	41	51	6	0,2	0,5

Os espectros de XPS para SPAni são apresentados nas Figuras 2 e 3 para N1s e S2p, enquanto a Tabela 2 apresenta os valores das energias de ligação (BE em eV) e, entre parêntesis, das áreas (%) e das larguras das bandas a meia altura, em eV (FWHM, *Full Widths at Half Maximum*).

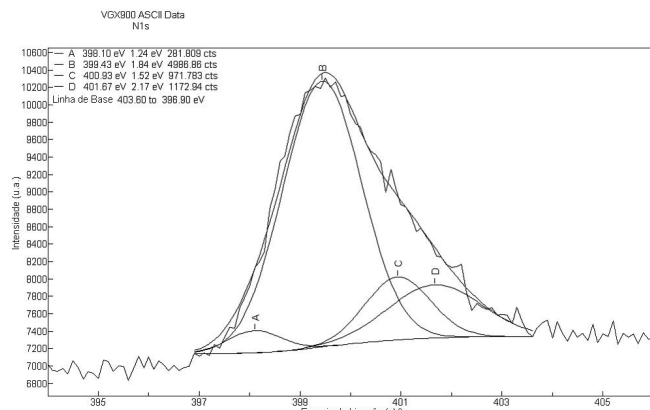


Figura 2 - Espectro de XPS de N1s de SPAni.

De forma análoga à amostra de EB, o espectro de N1s da SPAni na Figura 2 também apresenta os picos com BE em 398,1

e 399,4 eV, porém, com diferentes intensidades. Como a reação de sulfonação ocorreu na EB, uma grande parte dos N imínicos foi protonada, ilustrada pela redução da área percentual do pico A, em comparação com o pico B. Estes resultados estão de acordo com a literatura, uma vez que os nitrogênios imínicos são mais facilmente protonados em relação aos amínicos e que a protonação ocorre, de forma preferencial, em relação à sulfonação para a EB. Os dois picos com energias de ligação em 400,9 e 401,7 eV são atribuídos aos nitrogênios com carga positiva e o valor percentual da área total destes picos, correspondente à 30 %, é atribuído ao grau de protonação (0,30), de acordo com a literatura [5].

Tabela 2 – Energias de ligação (eV) e valores percentuais da área e FWHM (entre parêntesis) dos componentes de XPS dos picos das linhas de N1s e S2p para a amostra de SPAni.

SPAni				
Pico	Comp A	Comp B	Comp C	Comp D
N1s	398,1 eV (3%; 1,2)	399,4 eV (67%; 1,9)	400,9 eV (14%; 1,5)	401,7 eV (16%; 2,2)
S2p	167,3 eV (73%; 1,9)	168,6 eV (27%; 2,0)	–	–

Conforme ilustra a Figura 3, o espectro S2p foi fitado como um doublet simples. A origem do pico com maior intensidade e menor BE pode ser atribuída ao enxofre (S) do ânion (HSO_4^-), que protona preferencialmente o anel imínico, resultando em sítios catiônicos (nitrogênios positivamente carregados). O pico com mais elevada BE pode ser atribuído ao S do $-SO_3H$, ligado ao anel benzênico. A explicação para estas assertivas é que o S nos grupos (HSO_4^-) que protonam, preferencialmente, os nitrogênios imínicos, apresenta uma maior densidade eletrônica em relação aos grupos sulfônicos neutros ($-SO_3H$).

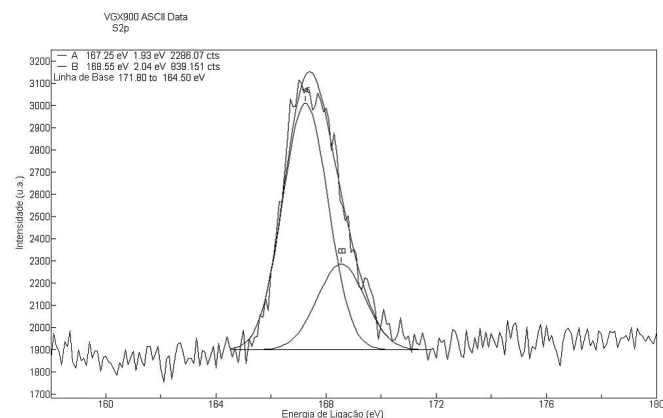


Figura 3 – Espectro de XPS de S2p de SPAni.

A Tabela 3 ilustra os resultados da análise elementar por XPS da amostra de SPAni.

Tabela 3 – Análise elementar por XPS da amostra de SPAni

Amostra	C%	N%	S%	O%	C/N	S/N
SPAni	70,9	8,5	3,5	17,2	8,3	0,41

Os valores teóricos correspondem a 66,6 % para o carbono, 11,1 % para o nitrogênio, 5,6 % para o enxofre e 16,7 % para o oxigênio.

A amostra de SPAni apresentou valor mais elevado para C/N e mais baixo para S/N em relação aos valores teóricos de 6,0 e 0,50, respectivamente. O valor mais baixo de S/N correspondente a 0,41, vem corroborar a protonação dos N

imínicos. O excesso de C e O pode ser atribuído à contaminação superficial por hidratos de carbono, de acordo com a literatura [5].

Na Figura 4 são apresentados os espectros de FTIR da EB e SPAni.

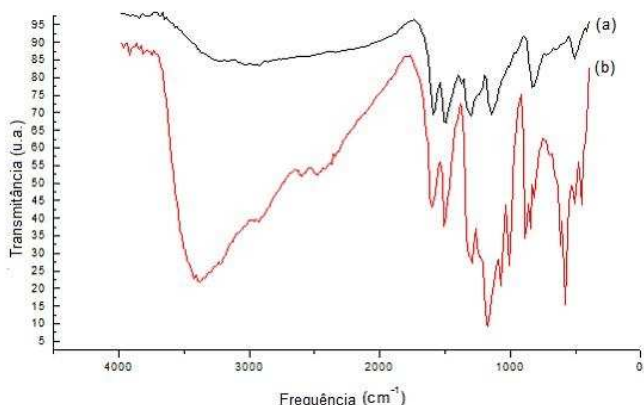


Figura 4 – Espectros de FTIR de (a) EB e (b) SPAni.

Conforme ilustra a Figura 4, podem ser observadas diferenças significativas decorrentes da reação de sulfonação, tais como a presença das bandas em 1075 cm^{-1} , 1007 cm^{-1} e 610 cm^{-1} , que podem ser atribuídas ao estiramento vibracional de S ligado ao anel aromático. A ocorrência destas duas bandas principais, entre 1100 e 100 cm^{-1} são indicativas da ligação de grupos (SO_3^-) ao anel benzênico. O ombro em aproximadamente 1420 cm^{-1} pode ser atribuído à protonação pelos íons (HSO_4^-) [4, 7, 8].

O aumento significativo da banda de absorção na faixa de ($3400\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$) indica a maior absorção de umidade pela amostra de SPAni.

As curvas de TGA e DTG para a amostra de EB, ilustradas na Figura 5 apresentam duas etapas de degradação. A primeira na faixa de 40 a 100 °C , corresponde à perda de água. A segunda com início em aproximadamente 350 °C corresponde à degradação do polímero (EB). De forma análoga, o estudo de estabilidade térmica da amostra de SPAni na Figura 6 apresentou duas etapas de degradação. A presença dos grupos sulfônicos resultou em redução da estabilidade térmica do polímero, que para a EB foi de 586 °C e para a SPAni de 279 °C , correspondentes às temperaturas de taxa máxima de decomposição [6].

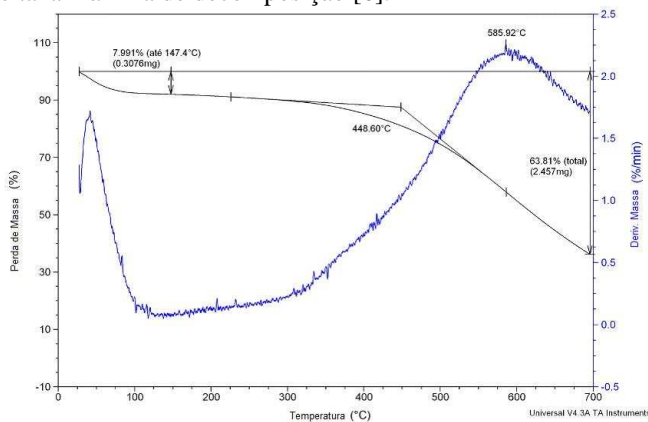


Figura 5 – Curvas de TGA/DTG da amostra EB.

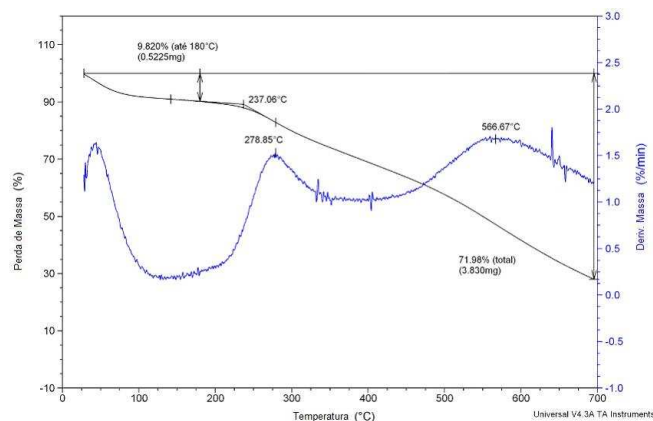


Figura 6 - Curvas de TGA/DTG da amostra de SPAni.

A Figura 7 ilustra as curvas de TGA/DTG do polímero de engenharia utilizado para produção das membranas com SPAni.

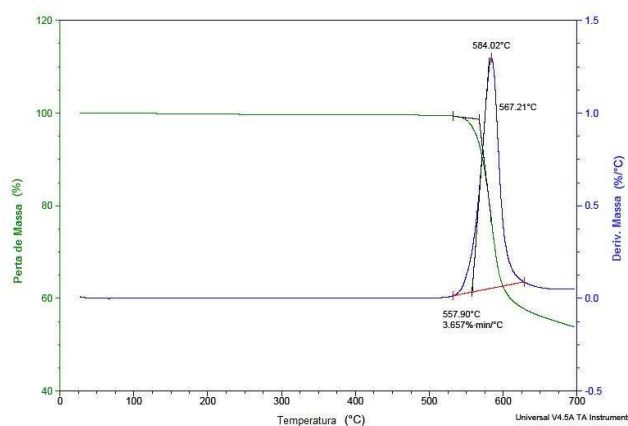


Figura 7 – Curvas de TGA/DTG de PEEK.

Conforme os resultados ilustrados pela Figura 7, pode ser observada a maior estabilidade térmica de PEEK, em relação à amostra de SPAni, tornando-se promissor seu emprego na obtenção dos sistemas PEEK/SPAni, para utilização como membranas trocadoras de prótons.

IV. CONCLUSÕES

O grau de sulfonação de 0,41, determinado por XPS, inferior ao valor teórico de 0,50 pode ser atribuído à protonação, preferencial, dos grupos imínicos, cujo percentual correspondeu a 30%. Pelos resultados de FTIR foi confirmado que ambas a protonação e sulfonação ocorreram e que a sulfonação acarretou no aumento da higroscopicidade de SPAni. A análise térmica evidenciou a menor estabilidade térmica da amostra de SPAni em relação à EB e PEEK. Nas curvas de TGA/DTG da SPAni, a perda de massa na faixa de 237 a 300 °C foi atribuída à decomposição dos grupos sulfônicos.

REFERÊNCIAS

- [1] C. Y. Chen, J. I. G. Rodriguez, M. C. Duke, R. F. D. Costa, A. L. Dicks, J. C. D. "Nafion/polyaniline/silica composite membranes for direct methanol fuel cell application", *Journal of Powder Source*, vol. 166, pp. 324-330, 2006.
- [2] N. D. Sankir, J. B. Mecham, R. M. Goff, W. L. Harrison, R. O. Claus, "Novel ductile polyaniline/sulfonated poly(arylene ether sulfone) composites", *Smart Materials and Structures*, vol. 15, pp 200-203, 2006.
- [3] R. K. Nagarale, G. S. Gohil, V. K. Shahi, "Sulfonated poly(ether ether ketone)/polyaniline composite proton-exchange membrane", *Journal of Membrane Science*, vol. 280, pp. 389-396, 2006.

- [4] M. S. Pinho, *Materiais Absorvedores de Radiação Eletromagnética em Matrizes de Policloropreno*. Centro de Documentação e Informação da Comissão de Relações Exteriores e de Defesa Nacional da Câmara dos Deputados, 2006.
- [5] X. L. Wei, M. Fahlman, A. J. Epstein, "XPS study of highly sulfonated polyaniline". *Macromolecules*, vol. 32, pp 3114-3117, 1999.
- [6] A. P. S. De Falco, M. S. PINHO, L. C. Mendes, "Thermal properties of sulfonated PANi". In: *Proceedings of Polychar 17-World Forum on Advanced Materials*, Rouen, France, 2009, 21.
- [7] W. S. Huang, A. G. MacDiarmid, "Optical properties of polyaniline", *Polymer*, vol. 34, pp. 1833-1845, 1993.
- [8] F. LUX, "Properties of electronically conductive polyaniline: a comparison between well-known literature data and some recent experimental findings", *Polymer*, vol. 35, pp. 2915-2936, 1994.