

Desenvolvimento de membranas trocadoras de ânions baseados em polietileno de baixa densidade para a aplicação em células a combustível alcalinas.

Isadora Ferreira Caetano e Elisabete Inácio Santiago
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN)

INTRODUÇÃO

As membranas de troca aniônica (AEMs) são eletrólitos poliméricos sólidos usados em células a combustível alcalina (FC), dispositivos eletroquímicos capazes de gerar eletricidade limpa [1]. As células a combustível de membrana de troca aniônica (AEMFCs) destacam-se pela alta eficiência em geração de energia e não dependência de catalisadores do grupo da platina. As AEMs são sintetizadas por diversas rotas químicas, mas com destaque para o método de enxertia induzida por radiação (RIG), que consiste em expor filmes poliméricos pré-fabricados a doses de radiação (feixe de elétrons) para gerar radicais que são enxertados com monômeros para formar um filme de copolímero [2]. O filme é funcionalizado com grupos amônios quaternários para obter uma AEM capaz de conduzir íons OH⁻. O cloreto de vinilbenzila (VBC) é um monômero ideal para a preparação de AEMs devido aos seus grupos funcionais reativos duplos -CH=CH₂ e -CH₂Cl. Contudo, o VBC é caro e perigoso quando utilizado em grandes quantidades (potencialmente carcinogênico e gravemente tóxico). Portanto, é vital reduzir significativamente a quantidade de monômero utilizado na etapa de enxertia das AEMs.

OBJETIVO

O presente trabalho tem como objetivo analisar os efeitos na diminuição da concentração do monômero cloreto de vinilbenzila (VBC) no processo de enxertia de membranas trocadoras de ânions,

utilizando concentrações de 5% (padrão), 3% e 1% (vol.).].

METODOLOGIA

Para a obtenção de membranas, separaram-se filmes feitos de polietileno de baixa densidade como polímeros-base (LDPE) com 25µm de espessura e 13x8cm de dimensão. Os polímeros passam por irradiação por feixe de elétrons (100kGy) em contato com gelo seco (~ -10°C) e depois são armazenados por 24h em ultrafreezer antes da enxertia. Na etapa de enxertia, adiciona-se em três reatores: 1% de 1-octil-2-pirrolidone como surfactante, as três diferentes concentrações (1%, 3% e 5%) de VBC em cada reator e o restante do volume de água ultrapura (UPW). Borbulha-se N₂ com agulhas na solução lacrada por 30min para remoção do O₂. Depois, retiram-se os filmes irradiados do ultrafreezer, obtêm-se a massa de três filmes que serão colocados em cada reator, retirando rapidamente o lacre e colocando-o novamente para repetir a desoxigenação por mais 30min. Após retirar as agulhas, os reatores são fechados e imergidos em béqueres de 2L aquecidos a 55 °C, em que ficam por 5h sob agitação. Após a reação de enxertia ocorrer, os filmes enxertados são limpos com pequenos maços de algodão imergidos em tolueno e depois com acetona. Os filmes são secos por 12h à vácuo e são medidas novamente suas massas e dimensões. Assim, calcula-se o grau de enxertia (DoG):

$$DoG (\%) = \left(\frac{m_g - m_i}{m_i} \right) \times 100 \quad (1)$$

Sendo m_g a massa após processo de enxertia e m_i a massa inicial. Reserva-se um pedaço pequeno do filme seco e enxertado para fazer a espectroscopia Raman. Ocorre então o processo de aaminação do filme, em que cada triplicata é colocada em reatores novamente, em que contêm solução aquosa de trimetilamina a 50% (v/v). Ficam em temperatura ambiente sob agitação por 24h e depois limpos excessivamente com água ultrapura. Logo depois, há o processo de troca iônica, que consiste em deixar os filmes em solução de NaCl (1M) por 24h. Os filmes são limpos e secos na estufa novamente. As massas, espessuras e dimensões dos filmes antes e depois de secos são medidos, e assim obtêm-se a absorção de água (WU) e intumescimento através do plano (TPS):

$$WU(\%) = \left(\frac{m_h - m_d}{m_d} \right) \times 100 \quad (2)$$

$$TPS(\%) = \left(\frac{A_h - A_d}{A_d} \right) \times 100 \quad (3)$$

Sendo, m_h/A_h , m_d/A_d massas e áreas úmidas e secas, respectivamente. Depois, passam pelo processo de titulação para determinar a capacidade de troca iônica (IEC) e, por fim, células com membranas de cada concentração são montadas, e ocorre o teste de célula.

RESULTADOS

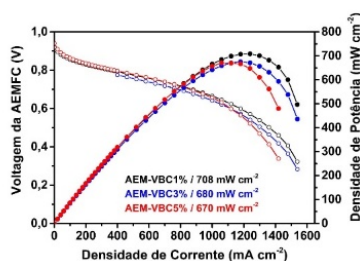


Figura 1. Desempenho AEMFC a 80 °C com fluxo = 1,0 L min⁻¹ de H₂ no ânodo, e fluxo = 1,0 L min⁻¹ de O₂ no cátodo.

TABELA 1. Propriedades Físico-Químicas das AEMs.

Amostra (AEM)	DoG (%)	IEC (mmol/g)	WU (%)	TPS (%)
VBC1%	63	2.36 ± 0.20	67 ± 7	11 ± 1
VBC3%	118	2.96 ± 0.07	108 ± 1	15 ± 1
VBC5%	114	2.92 ± 0.02	99 ± 3	15 ± 1

As propriedades para 3% e AEM-5% são semelhantes. A estrutura molecular dos enxertos é avaliada por espectroscopia Raman. Os testes de desempenho AEMFC H₂/O₂ geraram pico de densidade de potência máximo entre 670 e 708 mW cm⁻².

CONCLUSÕES

Os resultados obtidos mostram que é possível diminuir a concentração de VBC na síntese de AEMs sem comprometer o desempenho de AEMFC.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Wang L, Brink JJ, Liu Y, Herring AM, Ponce-González J, Whelligan DK, et al. Non-fluorinated pre-irradiation-grafted (peroxidated) LDPE-based anion-exchange membranes with high performance and stability. *Energy Environ Sci* 2017;10:2154–67.
- [2] Biancolli ALG, Barbosa AS, Kodama Y, de Sousa RR, Lanfredi AJC, Fonseca FC, et al. Unveiling the influence of radiation-induced grafting methods on the properties of polyethylene-based anion-exchange membranes for alkaline fuel cells. *J Power Sources* 2021;512.
- [3] Wang L, Magliocca E, Cunningham EL, Mustain WE, Poynton SD, Escudero-Cid R, et al. An optimised synthesis of high performance radiation-grafted anion-exchange membranes. *Green Chem* 2017;19:831–43.
- [4] Barbosa, Andrey S, Biancolli, Ana Laura G, Lanfredi, Alexandre J C, Jr Rodrigues, Orlando, Fonseca, Fábio C, Santiago EI. Enhancing the durability and performance of radiation-induced grafted low-density polyethylene-based anion-exchange membranes by controlling irradiation conditions. *J Memb Sci* 2022;659.

APOIO FINANCEIRO AO PROJETO

Conselho Nacional de Desenvolvimento
Científico e Tecnológico (CNPq).