



2º CONGRESSO BRASILEIRO DE P&D EM PETRÓLEO & GÁS

OBTENÇÃO DE MATERIAL ZEOLÍTICO A SER APLICADO EM ANODOS PARA PILHAS A COMBUSTÍVEL DO TIPO PEM

Felipe Pereira Fleming¹, Claudio José Araújo Mota², Ana Maria Rocco³

¹Bolsista de graduação ANP, ²Departamento de Química Orgânica, IQ-UFRJ,

³Departamento de Química Inorgânica, IQ-UFRJ, amrocco@iq.ufrj.br

Resumo – Neste trabalho, obteve-se um nanocompósito de zeólita Y com polianilina. Este material foi preparado pela oxidação do monômero anilínio presente nos canais da zeólita utilizando-se uma solução aquosa de persulfato de amônio a 0 °C. O anilínio foi introduzido nesses canais por troca iônica, veiculando-se o cátion em questão por meio do sal cloreto de anilínio. Este sal foi sintetizado pela reação de ácido clorídrico anidro com anilina tridestilada em meio etéreo, obtendo-se um precipitado branco caracterizado por seu espectro vibracional infravermelho. O nanocompósito foi identificado por espectroscopia vibracional na região do infravermelho pela existência de uma banda em 1506 cm⁻¹ atribuída ao estiramento do grupo N-anel aromático-N da polianilina e outra em 1593 cm⁻¹, característica do estiramento do grupo N-anel quinolínico-N.

Palavras-Chave: Zeólita; Polímero condutor, nanocompósito, Pilha de células a combustível

Abstract – A nanocomposite of zeolite Y and polyaniline was prepared. This material was obtained by oxidation of the anilinium monomer already present in the zeolite channels using an aqueous solution of ammonium persulfate at 0 °C. The anilinium was introduced into the pores by ionic exchange, the cation being introduced as its hydrochloride. This salt was prepared by the reaction between anhydrous hydrochloric acid with tri-distilled aniline in ether solution, resulting in a white precipitate, which was characterized by its infrared spectrum. The nanocomposite was identified from its infrared spectrum by the presence of a band at 1506 cm⁻¹, assigned to the stretching of the N (aromatic ring) -N (polyaniline) and a second band at 1593 cm⁻¹, attributed to the C=N stretching (quinoline ring).

Keywords: Zeolite, Conducting polymer, Nanocomposite, Fuel cell

1. Introdução

O estado do Rio de Janeiro possui boa reserva de gás natural e a política atual de grandes empresas da indústria de petróleo e gás é diversificar a aplicação de gás em poucos anos, utilizando-o como combustível em Pilhas a Combustível (Figura 1). Considerando-se que as reservas de petróleo conhecidas tenderão a esgotar-se em meados do século XXI, o estudo de Pilhas a Combustível e, em especial, de novos materiais para sua concepção de modo a produzir energia com custos razoáveis para aplicações veiculares e estacionárias tem sido a mola propulsora dos projetos desenvolvidos na área.

É necessário avançar rapidamente no estudo de novos materiais inorgânicos e orgânicos com propriedades adequadas à aplicação. Para tanto, é necessário o conhecimento e domínio, em escala microscópica e nanométrica, dos fenômenos que definem as propriedades observadas a nível macroscópico, isoladamente e durante o funcionamento da pilha de célula a combustível. Apesar dos últimos avanços na área, produto do esforço de inúmeros pesquisadores nas décadas passadas, ainda resta muita pesquisa a ser feita na área de catalisadores anódicos, reforma catalítica de metanol, eletrólitos sólidos, estrutura de eletrodos e da engenharia da pilha a combustível.

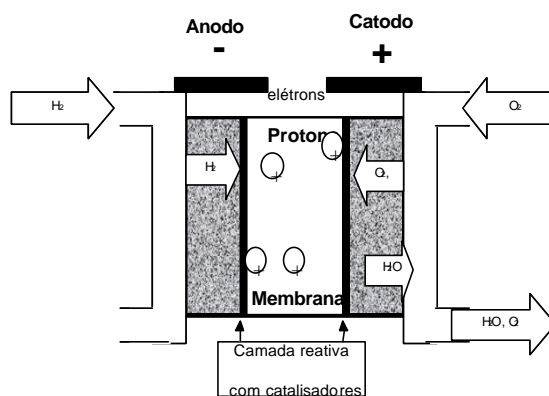


Figura 1. Pilha de célula a combustível.

Avanços em síntese química permitem a obtenção de sólidos bem definidos em nanoescala e de alta reprodutibilidade. Esta família de materiais nanoestruturados compreende sólidos microporosos, dentre eles, as zeólitas, que consistem de estruturas periódicas formadas por canais micro ou mesoporosos de extensão nanométrica. Estes poros tornam os materiais acessíveis para várias moléculas, tornando-os importantes para diversas aplicações em catálise, sensores químicos, processos de separação e eletrólitos. Concomitantemente exibem condutividade iônica devido a cátions móveis localizados dentro das estruturas dos canais. A mobilidade dos cátions eletrostaticamente ligados pode ser afetada por várias moléculas inseridas em seus canais, o que fornece a base para a sua aplicação como materiais de eletrodo e eletrólitos sólidos.

Eletrodos para pilhas a combustível do tipo PEM são eletrodos porosos para difusão do gás para garantir o fornecimento de reagentes gasosos para as zonas ativas onde o catalisador metálico está em contato com o condutor eletrônico e iônico. A fabricação do eletrodo de difusão é um procedimento no qual todos os detalhes de estrutura e preparação são importantes. A razão é que os eletrodos fazem mais que catalisar a reação e a função da catálise se dá pelas partículas de catalisador suportado disperso no eletrodo.

O requisito principal para um bom eletrodo é uma fronteira trifásica entre as moléculas de gás fornecidas ao sistema e as partículas de catalisador e o condutor iônico. As partículas devem estar em contato com um condutor eletrônico para assegurar que os elétrons sejam fornecidos e/ou removidos do sítio reacional.

2. Objetivo

O trabalho tem como objetivo a obtenção e caracterização de materiais nanocompósitos de zeólita e polímero condutor polianilina a serem aplicados em anodos de pilhas de células a combustível, com intuito de torná-las mais leves e eficientes.

3. Metodologia

A zeólita utilizada foi a zeólita Y na forma sódica (NaY).

O cloreto de anilínio foi obtido por um método clássico, no qual se obtém o ácido clorídrico pelo gotejamento de ácido sulfúrico concentrado sobre cloreto de amônio. O gás é então borbulhado em ácido sulfúrico concentrado para secá-lo e, em seguida, é borbulhado em uma solução de anilina em éter etílico. A anilina usada deve ser tridestilada sobre zinco metálico em pó, pois se o procedimento mencionado for realizado utilizando-se a anilina oxidada, o cloreto obtido é muito difícil de ser purificado.

O persulfato de amônio foi utilizado sem maiores purificações.

A inserção do monômero na matriz zeolítica foi realizada por troca iônica do íon anilínio veiculado por meio do sal cloreto de anilínio na zeólita Y sódica. A zeólita carregada com anilínio (ZYA) foi então colocada em uma solução contendo persulfato de amônio na proporção 4:1 em relação ao monômero a uma temperatura de 0°C durante 12 horas. O material obtido (Nanocompósito) foi então lavado, seco em um dessecador com P₂O₅ sob vácuo e caracterizado por espectroscopia no infravermelho.

4. Resultados e Discussão

Os espectros obtidos encontram-se na Figura 1. O espectro da NaY (A) assim como da zeólita Y com amônio (NH₄Y) (B) são mostrados como referência, uma vez que são os precursores da zeólita carregada com o íon anilínio, ZYA (C).

As bandas em 1410 e 1452 cm⁻¹ que aparecem no nanocompósito (D) são características da presença de íons amônio dentro da zeólita em dois sítios diferentes, como pode ser comprovado pelo espectro (B). O desaparecimento em (D) do pico em 1492 cm⁻¹, característico do estiramento da ligação N-H do anilínio, que aparece no espectro (C), mostra o consumo do monômero. A banda em 1506 cm⁻¹ é atribuída ao estiramento do grupo N-anel aromático-N da polianilina e a banda em 1593 cm⁻¹ é característica do estiramento do grupo N-anel quinolínico-N, como proposto por Trchová et al. (1999). Essas duas últimas bandas são características da forma desprotonada da Emeraldina, sendo que na forma protonada estas se encontram em 1496 e 1581 cm⁻¹, respectivamente, de acordo com o descrito por Bein e Enzel (1990).

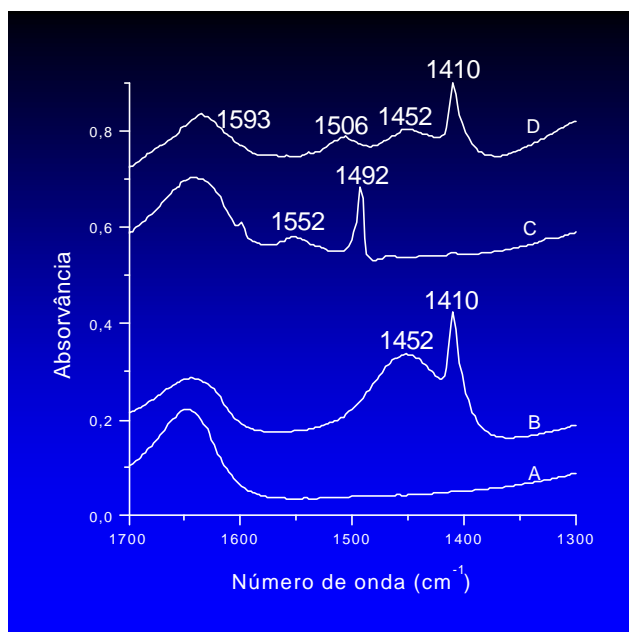


Figura 1. Espectros de infravermelho (A) NaY, (B) NH₄Y, (C) ZYA e (D) Nanocompósito

5. Conclusão

A formação do nanocompósito através da rota de síntese proposta foi comprovada pelo estudo por espectroscopia vibracional no infravermelho. Posteriores análises devem ser realizadas para que as propriedades do material possa ser avaliada e, se não atenderem aos objetivos principais, soluções possam ser propostas.

6. Agradecimentos

Os autores agradecem a Agência Nacional de Petróleo (ANP) pelo apoio financeiro fornecido.

8. Referências

BEIN, T.; ENZEL, P. Inclusion polymerization and doping in zeolite channels – polyaniline. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, v.181, p.315, 1990

TRCHOVÁ, M.; STEJSKAL, J.; PROKES J. Infrared spectroscopy study of solid-state protonation and oxidation of polyaniline. *Synth. Met.*, v. 101, p. 804, 1999.