



POLÍMEROS DE ALTA PERFORMANCE APLICADOS A CÉLULA A COMBUSTÍVEL

Adriana N. Geraldes^{1*}, Duclerc F. Parra¹, Ademar B. Lugão¹, Marcelo Linardi¹

¹Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares –IPEN - Centro de Química e Meio Ambiente, Av Lineu Prestes, 2242, 05508-900 Butantã, São Paulo, SP - angeral@ipen.br

High Performance Polymers for Fuel Cell

In this work, were prepared poly(vinylidene fluoride), PVDF and poly(tetrafluoroethylene), PTFE films followed by styrene graft polymerization using a Co⁶⁰ source. Were prepared films irradiations occurred by 100 kGy dosis. The chemical changes in the PVDF and PTFE films after styrene grafting were monitored by IR spectroscopic analysis, differential scanning calorimetric (DSC) analysis and TGA analysis. The degree of grafting (DOG) was also determined.

Introdução

A tecnologia de célula a combustível utiliza principalmente o hidrogênio e o oxigênio para gerar eletricidade com alta eficiência, e também vapor d'água quente resultante do processo eletroquímico. A importância da célula está na sua alta eficiência e na ausência de emissão de poluentes quando se utiliza o hidrogênio puro, além de ser silenciosa. O seu principal combustível, o hidrogênio, pode ser obtido a partir de diversas fontes renováveis (e também a partir de recursos fósseis) portanto com muito menor impacto ambiental. É muito promissora para a geração de energia no próprio local de consumo, desde uma indústria, residência, centros comerciais, além de sua utilização em automóveis, aviões, motos, ônibus e equipamentos portáteis, tal como o telefone celular e os *laptops*. [1] Pesquisas de desenvolvimento de Células a Combustível estão sendo realizadas em todo o mundo com o objetivo de diminuir os custos, as dimensões, aumentar a eficiência dos equipamentos e, para muitos países, diminuir a dependência de combustíveis fósseis, como o petróleo. Uma das tecnologias mais pesquisadas atualmente é a de Membrana de Troca de Prótons (PEMFC). Numa célula a combustível do tipo PEMFC, o eletrólito é uma fina membrana sólida de polímero orgânico poli(ácido perfluorsulfônico), geralmente o Nafion, que é permeável aos prótons, mas não conduz elétrons. O tratamento de superfícies sólidas por radiação para enxertia em membranas tem sido muito utilizado em células a combustíveis. Membranas trocadoras de íons e filmes separadores de célula a combustível podem ser feitos por enxertia de estireno em membranas de polímeros fluorados. Este trabalho tem por objetivo apresentar duas novas membranas que poderão ser substituídas ao Nafion, a membrana de politetrafluoroetileno (PTFE) e a membrana de

fluoreto de polivinilideno (PVDF) enxertadas com estireno via radiação química. Os filmes enxertados foram caracterizados pelas técnicas de TGA, DSC, Infravermelho além do cálculo do grau de enxertia.

Experimental

Obtenção dos filmes

Foi utilizado PTFE na forma de filme de espessura 0,2 mm, fornecido pela ULTRAHI PLÁSTICOS. O PVDF foi fornecido na forma de pelotas pela ARKEMA GROUP. As pelotas de PVDF foram prensadas entre duas placas de aço inox finamente polidas. Por este processo, foram obtidos filmes de PVDF de 0,12mm.

Preparo dos filmes

Os filmes de PTFE e PVDF foram pesados e imersos no monômero de estireno (Merck) por um período de 24 horas. Após este período os filmes foram acondicionados em sacos plásticos de nylon e vedados sob atmosfera de N₂ e enviados para irradiar. Após a irradiação os filmes foram lavados com tolueno (Merck) em extrator soxhlet por um período de 8 horas e secos a 70 °C em estufa a vácuo até peso constante.

Irradiações

Os filmes foram irradiados num irradiador com fonte de ⁶⁰Co a uma dose de 100 kGy e taxa de 5 kGy por hora.

Cálculo do grau de enxertia (DOG)

O grau de enxertia foi calculado segundo a equação (1) descrita abaixo.

$$\% \text{DOG} = [(mf-mi)/mi] \times 100 \quad \text{equação (1)}$$

onde mi é a massa inicial, mf a massa final após o enxerto ambos em gramas

Experimental

As curvas termogravimétricas foram obtidas a partir da termobalança TGA / SDTA 851 da Mettler-Toledo utilizando-se razões de aquecimento a taxas variáveis em atmosfera estática e dinâmica, de 25 a 750 °C a 5 °C/min sob atmosfera inerte.

As medidas de DSC foram obtidas no DSC 822 Mettler-Toledo, sob atmosfera de nitrogênio, com programa de aquecimento de 25 a 240 °C à velocidade de 10 °C min⁻¹, de 240 a -25 °C a 5 °C /min, mantendo-se a -25 °C por 5 minutos e finalmente de -25 a 300 °C a 10 °C min⁻¹.

Os espectros de infravermelho foram obtidos num Nexus 670 FTIR da Thermo Nicolet em pastilha de KBr.

Resultados e Discussão

Os filmes irradiados à temperatura ambiente tiveram como grau de enxertia, calculado segundo a equação (1) de: 1,70% para o filme de PVDF, e 7,51% para o filme de PTFE. A enxertia do estireno foi comprovada por espectroscopia no infravermelho. Os filmes de PVDF enxertados apresentaram novas bandas características do estireno enxertado entre 3080 - 3010 cm⁻¹, devido à deformação C-H do anel aromático; entre 2975 - 2840 cm⁻¹, devido à deformação C-H alifático e entre 1601-1500 cm⁻¹, devido à deformação C=C do anel aromático (figura 1); compatíveis com os estudos de Flint e colaboradores. [2]. Para os filmes de PTFE, as bandas que comprovam a enxertia do estireno aconteceram entre 3100 a 3000 cm⁻¹, devido à vibração da deformação do C-H do estireno enxertado; em 2920 cm⁻¹, devido a deformação assimétrica do CH₂ alifático do estireno enxertado; em 2850 cm⁻¹, devido a deformação simétrica do CH₂ alifático do estireno enxertado; entre 1490 e 1460 cm⁻¹, devido a deformação no plano do esqueleto C=C do estireno enxertado e em 1600 cm⁻¹, devido a deformação do esqueleto C=C (figura 2), compatíveis com os resultados obtidos por Li e colaboradores. [3]

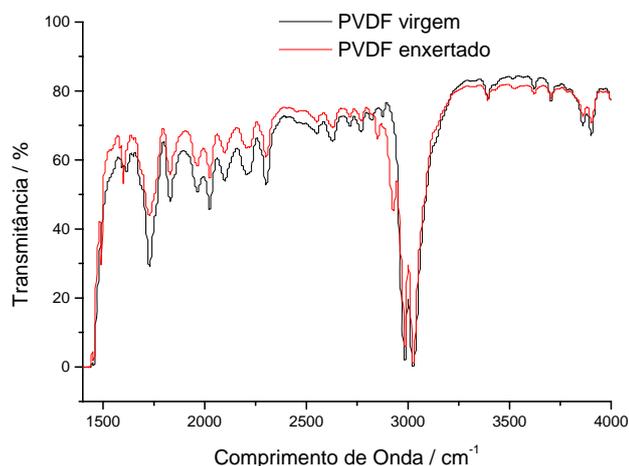


Figura 1: Espectros de infravermelho dos filmes de PVDF virgem e enxertado.

O Tonset (temperatura de início da degradação térmica) do filme de PVDF virgem aconteceu a 436,9 °C enquanto que o filme enxertado apresentou um Tonset a 447,3 °C. O Tonset do filme de PTFE virgem ocorreu a 555,4 °C enquanto que para o filme enxertado o Tonset aconteceu a 540,6 °C.

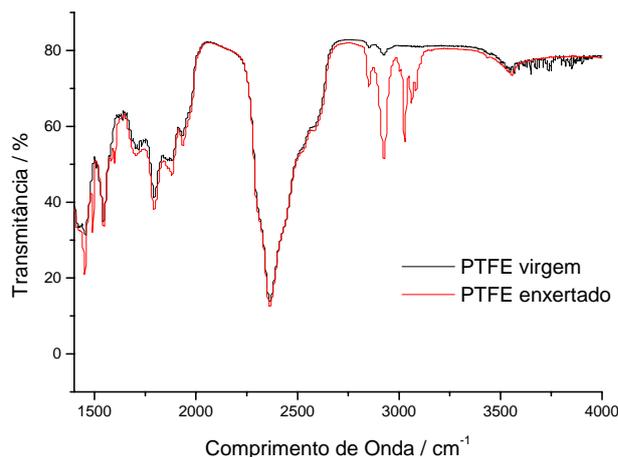


Figura 2: Espectros de infravermelho dos filmes de PTFE virgem e enxertado.

A temperatura de fusão (T_m) do filme de PVDF virgem foi de 172,3 °C com uma diminuição discreta para o filme enxertado que foi de 170,0 °C, compatível com os dados obtidos por Nasef e colaboradores. [4] Para os filmes de PTFE, a temperatura de fusão do filme virgem foi de 324,1 °C e para o enxertado o T_m foi de 325,9, condizentes com a literatura. [5]

Conclusões

Foram obtidos dados preliminares de enxertia obtidos tanto para filmes de PVDF como para os de PTFE que se mostraram bastante satisfatórios, estando também condizentes com os dados encontrados na literatura. O grau de enxertia obtido é ainda pequeno e com isso novas rotas de enxertia deverão ser testadas.

O trabalho aqui apresentado comprova o estabelecimento de nova frente de pesquisa junto ao já bem estabelecido núcleo de tecnologia de polímeros locado no Centro de Química e Meio Ambiente do IPEN.

Agradecimentos

Ao Fábio Paganini da ARKEMA GROUP pelo PVDF, a ULTRAHI PLASTICOS pelos filmes de PTFE e a Patrícia Souza da RUDNIK pelo monômero de estireno. Agradecemos a Fapesp e CNPQ.

Referências Bibliográficas

1. W. Hartmut, M. Gotz, M. Linardi, Química Nova, 2000, 23(4), 538-546.
2. S. D. Flint, R. C. T. Slade, *Solid State Ionic*, 1997, 97, 299-307.
3. J. Li, K. Sato, S. Ichizuri, S. Asano, S. Ikeda, M. Iida, A. Oshima, Y. Tabata, M. Washio, *European Polymer Journal*, 2005, 41, 547-555.
4. M. M. Nasef, R. R. Suppiah, K. Z. M. Dahlan, *Solid State Ionic*, 2004, 171, 243-249.
5. M. M. Nasef, *European Pol. J.*, 2002, 38, 87-95.

