

DESENVOLVIMENTO DE MEMBRANAS PARA CÉLULA A COMBUSTÍVEL POR ENXERTIA DE ESTIRENO VIA RADIAÇÃO EM FILMES DE ETFE

Adriana N. Geraldes^{1*}, Heloísa A. Zen¹, Geise Ribeiro¹, Camila P. Souza¹, Henrique P. Ferreira¹, Duclerc F. Parra¹, Ademar B. Lugão¹

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

A enxertia de estireno induzida pela radiação gama no poli(etileno-*co*-tetrafluoroetileno) (ETFE) foi realizada pelo método simultâneo de irradiação utilizando uma fonte de cobalto-60. Os filmes fluorados foram imersos em soluções de estireno/tolueno, (1:1, v/v) sob atmosfera inerte e temperatura ambiente e, então, submetidos a doses de 20 a 100 kGy. Após a reação de enxertia os filmes foram mantidos à temperatura ambiente, e ainda sob atmosfera inerte, por 7, 14, 21 e 28 dias para avaliar a variação no grau de enxertia em relação ao tempo de pós-irradiação. Os filmes enxertados foram sulfonados para conferir às membranas fluoradas a propriedade de hidrofiliabilidade. O grau de enxertia (DOG) foi determinado gravimetricamente e as mudanças químicas e morfológicas nos filmes enxertados e sulfonados foram analisadas por espectroscopia no infravermelho, termogravimetria (TG), calorimetria exploratória diferencial (DSC) e capacidade de troca iônica (IEC). Os testes em célula a combustível foram efetuados e obtidas as curvas de polarização.

Palavras-chave: ETFE, estireno, enxertia, sulfonação, curvas de polarização.

DEVELOPMENT OF FUEL CELL MEMBRANES BY RADIATION GRAFTING OF STYRENE ONTO ETFE FILMS.

The radiation-induced graft of styrene onto poly(ethylene-*co*-tetrafluoroethylene) (ETFE) film was carried out by simultaneous irradiation method in a cobalt-60 source. The fluoropolymer film was immersed in solution of styrene/toluene, (1:1, v/v) under inert atmosphere and at room temperature and then submitted to 20 to 100 kGy. After grafting reaction the films were kept at room temperature under inert atmosphere for periods of 7, 14, 21 and 28 days in order to evaluate the degree of grafting. At the end of each period, the films were sulfonated to provide the hydrophilic property to fluoropolymer membranes. The degree of grafting (DOG) was gravimetrically determined and the chemical changes in the grafted and sulfonated films were characterized by infrared spectroscopy, thermogravimetric measurements (TG), differential scanning calorimetry (DSC), and ion exchange capacity (IEC) was calculate. Single fuel cell measurements of ETFE membranes were performed.

Keywords: ETFE, styrene, grafting, sulfonation, polarization curves.

Introdução

A célula a combustível de baixa temperatura é hoje uma das principais fontes de pesquisa mundial em energia alternativa, destacando-se por seu caráter ambiental e sua alta eficiência energética. Uma das tecnologias mais pesquisadas atualmente é a célula a combustível de membrana trocadora de prótons (PEMFC do inglês *proton exchange membrane fuel cell*) [1]. Na célula a combustível do tipo PEM o eletrólito é uma fina membrana sólida de polímero orgânico poli (ácido perfluorsulfônico), geralmente o Nafion[®], que é permeável aos prótons e não conduz elétrons. O Nafion[®] é produzido pela Dupont e possui alta estabilidade química e mecânica, porém, seu

processo de preparação é longo e de custo elevado o que motivou estudos para obtenção de novos tipos de membranas trocadoras de prótons.

A enxertia induzida por radiação é um método eficiente para a modificação de polímeros tanto que, fluoropolímeros que são altamente resistentes podem ser facilmente modificados pelo uso da radiação podendo-se produzir membranas trocadoras de prótons [1].

Devido à estabilidade química necessária, estas membranas são comumente preparadas pelo processo de enxertia de estireno ou seus derivados induzida por radiação ionizante. São vários os polímeros fluorados estudados, tais como poli(tetrafluoroetileno-*co*-hexafluoropropileno) (FEP), poli(etileno-*co*-tetrafluoroetileno) (ETFE), poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF), poli(tetrafluoroetileno-*co*-perfluoro alquil vinil eter) (PFA) e poli(tetrafluoroetileno) (PTFE) [1-6]. Há vários trabalhos publicados internacionalmente, que fizeram uso do processo de enxertia induzida por radiação, para aplicação em membranas. HORSFALL e LOVELL [7] estudaram amplamente uma série de polímeros (polietileno de alta e baixa densidade, ETFE, PFA, FEP, PTFE e PVDF) por diferentes métodos de irradiação, investigando a dose total de radiação, a taxa de dose, a concentração do monômero (20 a 70% v/v de estireno em tolueno), a temperatura (40 a 70 °C) e o tempo de reação (entre 3 e 24 horas). Para os estudos pelo método simultâneo, os parâmetros: dose total, taxa de dose e concentração do monômero são importantes. Nas investigações pelo método da pré irradiação a temperatura da reação é mais significativa.

A influência da temperatura de reação na enxertia de estireno em filmes de ETFE foi estudada por GILMEAU et al. [8]. As temperaturas de reação na enxertia variaram de 50 a 80 °C. Os filmes de ETFE foram pré irradiados na presença de ar e a temperatura ambiente. Posteriormente foi adicionada uma solução de estireno/etanol. Os tubos foram selados e submetidos à variação de temperatura. Foram verificados maiores rendimentos de enxertia à temperatura de 50 °C.

Os processos de enxertia do estireno nos fluoropolímeros são usualmente conduzidos a temperaturas acima de 50 °C [1] e outro estudo relata que enxertias a temperatura ambiente não são observadas [5].

Neste trabalho foi realizado um estudo comparativo da enxertia de estireno a temperatura ambiente após a irradiação simultânea, nas doses de 20 a 100 kGy, e em condições de pós irradiação (ou seja, num período de reação de enxertia de 7 a 28 dias após o processo de irradiação) foi desenvolvido na tentativa de aumentar o grau de enxertia, e como conseqüência, o grau de sulfonação para melhorar a condutividade protônica. Os filmes de ETFE foram enxertados com estireno a temperatura ambiente, via irradiação. O método utilizado para enxertia foi o da irradiação simultânea em uma fonte de cobalto-60. Posteriormente os filmes enxertados foram sulfonados. Os filmes puros,

enxertados e sulfonados foram caracterizados pelas técnicas de termogravimetria (TG), calorimetria exploratória diferencial (DSC), espectroscopia no infravermelho (MID-FTIR), além do cálculo do grau de enxertia (DOG do inglês *degree of grafting*) por gravimetria. A capacidade de troca iônica (IEC do inglês *ion exchange capacity*) das membranas preparadas foi também determinada.

Experimental

O filme utilizado foi o ETFE com espessura de 0,125 mm fornecido pela Goodfellow.

Para a enxertia, os filmes estudados foram cortados em tamanho 3 cm x 6 cm, pesados, colocados em frascos de vidro que continha a solução de monômero de estireno diluído com tolueno na proporção de 1:1, v/v. Após esta etapa foi borbulhado nitrogênio (N₂) por cerca de 15 minutos, então os frascos foram vedados e enviados para irradiar sempre a temperatura ambiente (método de irradiação simultânea).

Os filmes foram irradiados à temperatura ambiente num irradiador com fonte de ⁶⁰Co nas doses de 20, 40, 80 e 100 kGy a uma taxa de 5 kGy por hora. Ao término do processo de enxertia, que no presente trabalho foi monitorado nos períodos de 7, 14, 21 e 28 dias de pós-irradiação, os filmes foram submetidos a um tratamento térmico (4 horas a 70 °C sob vácuo). Em seguida, os filmes enxertados foram lavados com tolueno a quente em extrator Soxhlet por um período de 12 horas e secos a 70 °C em estufa a vácuo até peso constante. Os experimentos foram efetuados em triplicata. Para converter os filmes enxertados em membranas, estes foram imersos em uma solução de ácido clorosulfônico em 1,2-dicloroetano na proporção de 2:98 (v/v) por 4 horas a temperatura ambiente. Após o final de cada período de reação, as membranas foram lavadas em água destilada até pH neutro.

Caracterização dos filmes e membranas

Grau de enxertia

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

$$\% \text{ DOG} = [(m_f - m_i) / m_i] \times 100 \quad \text{eq.(1)}$$

na qual m_i é a massa inicial, m_f a massa final após o enxerto ambas em gramas.

Espectroscopia no Infravermelho

Os espectros de absorção na região do infravermelho dos filmes prístino e enxertados foram obtidos em um aparelho Nexus 670 FTIR da Thermo Nicolet na região de 400 a 4000 cm⁻¹. Os filmes foram colocados diretamente no porta amostra e inseridos no aparelho para a obtenção do espectro.

Termogravimetria (TG)

As curvas termogravimétricas foram obtidas utilizando-se uma termobalança TGA / SDTA 851 da Mettler-Toledo em atmosfera dinâmica, de 25 a 750 °C com taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ e sob atmosfera inerte. As amostras foram pesadas entre 5 e 5,5 mg e acondicionadas em cadinho de alumina.

Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

As medidas de DSC foram obtidas no DSC 822 Mettler-Toledo sob atmosfera de nitrogênio na faixa de temperatura de 30 a 400 °C, a 10 °C min⁻¹. As amostras foram pesadas com 10 +/- 0,2 mg e acondicionadas em cadinhos de alumínio.

Cálculo da capacidade de troca iônica (IEC)

Após a sulfonação foi obtida a capacidade de troca iônica das membranas pelo método da titulação de neutralização. A capacidade de troca iônica (IEC) foi determinada mergulhando as membranas na forma ácida em uma solução 3 mol L⁻¹ de NaCl por 15 h a temperatura ambiente. Os íons H⁺ liberados na solução foram titulados com solução padrão de NaOH 0,05 mol L⁻¹ até pH 7. A partir do volume de NaOH consumido na titulação foi calculado o IEC por unidade de massa (mmol g⁻¹) da membrana seca.

Após a sulfonação, os grupos sulfônicos ligados ao estireno enxertado atuam como um condutor de prótons. Teoricamente, quando ocorre a reação de sulfonação, uma unidade de estireno deve conter um grupo sulfônico. Devido a isto, o valor do DOG tem relação direta com os valores da IEC. Esta relação é calculada pela equação (3)

$$IEC_T = (1000 \times DOG / M_{est}) / (100 + DOG + [(DOG / M_{est}) \times M_{sulf}]) \text{ meq g}^{-1} \quad \text{eq. (2)}$$

onde a M_{est} é a massa molar do estireno (104 g mol⁻¹), M_{sulf} é a massa molar do grupo sulfônico (80 g mol⁻¹). Simplificando a equação (3) temos a equação (4) que expressa o valor teórico da capacidade de troca iônica.

$$IEC_T = (9,62 \times DOG) / (100 + [1,77 \times DOG]) \text{ meq g}^{-1} \quad \text{eq. (3)}$$

Desempenho em célula

Os testes de desempenho da membrana foram efetuados e obtivemos as curvas de polarização do MEA (conjunto eletrodo-membrana). Para verificar a durabilidade da membrana foram obtidas

curvas de polarização em estado estacionário em célula a combustível unitária mantendo-se a célula a 80 °C e utilizando-se oxigênio seco a temperatura ambiente e hidrogênio saturado em água ultra-pura a 80 °C.

Resultados e Discussão

Na figura 1 podem ser observados os histogramas com os valores de grau de enxertia em relação ao tempo de reação para os filmes de ETFE nas doses de 20, 40, 80 e 100 kGy. O grau de enxertia dos filmes de ETFE enxertados foi calculado pela equação 1. Pelos gráficos dos filmes de ETFE enxertados observa-se que a enxertia é favorecida quando o filme é irradiado na dose de 100 kGy.

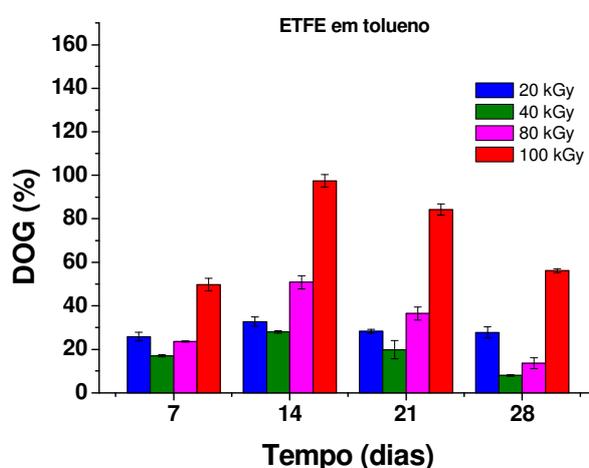


Figura 1: Grau de enxertia (DOG) para os filmes de ETFE enxertados nas doses 20, 40, 80 e 100 kGy..

Os filmes de ETFE enxertados no período de 14 dias foram analisados por TG e DSC. Os dados das análises térmicas efetuadas nos filmes de ETFE prístino e enxertados são mostrados na figura 2. Pela análise de TG observa-se que as degradações, em geral, ocorrem em duas etapas. A primeira etapa é atribuída à decomposição do poliestireno enxertado e a segunda pode ser atribuída à decomposição da matriz polimérica.

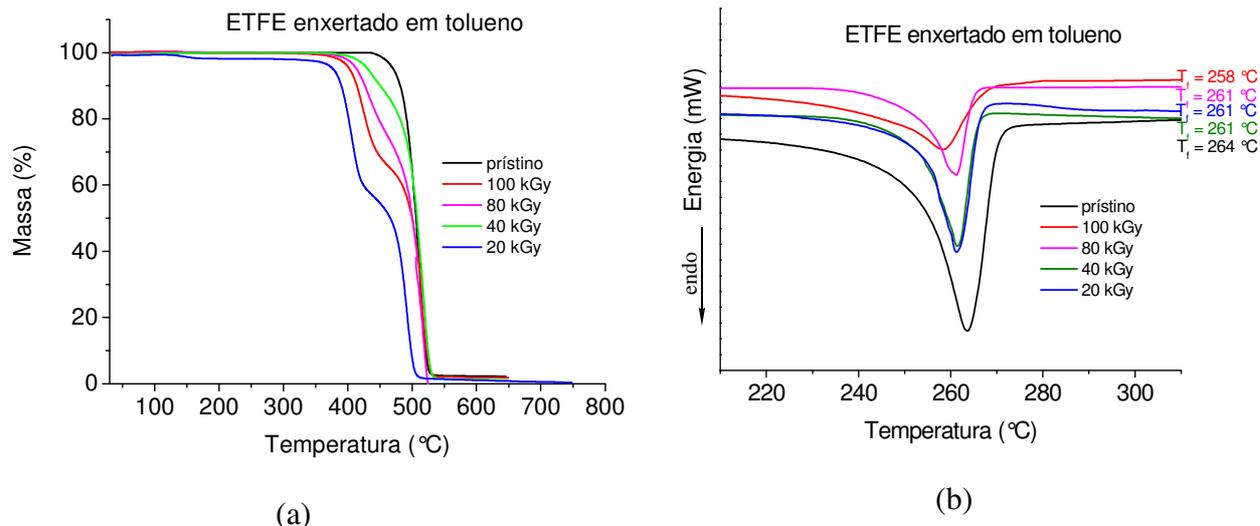


Figura 2: Curvas termogravimétricas (a) e de DSC (b) do ETFE prístino e enxertado no período de 14 dias, nas doses 20, 40, 80 e 100 kGy.

As duas etapas observadas nas curvas TG sugerem que os enxertos de poliestireno são imiscíveis com a matriz polimérica formando fase separada na enxertia dos filmes fluorados [9]. A T_{onset} (temperatura de início da decomposição térmica) do ETFE prístino foi 477 °C. Nos filmes enxertados (Figura 1a) a T_{onset} referente à primeira etapa de decomposição foi entre 393 e 416 °C; e a segunda etapa referente à matriz polimérica ocorreu entre 492 e 504 °C, sugerindo que a matriz está protegida pelos enxertos. Nas curvas de temperatura de fusão (T_f) obtidas no primeiro aquecimento (Figura 1b) pode-se observar que em todos os filmes enxertados houve pequena variação na T_f . A literatura relata que a formação de poliestireno enxertado na matriz polimérica não provoca variação na T_f [9] tendo em vista que as reações de enxertia ocorrem nas regiões amorfas.

Para confirmar a presença de poliestireno enxertado foi também utilizada a técnica de espectroscopia no infravermelho. A Figura 3 mostra os espectros do filme de ETFE nas doses de 20, 40, 80 e 100 kGy. Os filmes enxertados apresentaram novas bandas características do estireno enxertado entre 3100 - 3000 cm^{-1} , devido ao estiramento C-H do anel aromático. Em 2920 cm^{-1} , encontra-se uma banda referente ao estiramento assimétrico do CH_2 alifático do estireno enxertado e em 2850 cm^{-1} , devido ao estiramento simétrico do CH_2 alifático do estireno enxertado. As bandas entre 1490 e 1460 cm^{-1} , são atribuídas à deformação no plano do esqueleto C=C do estireno enxertado e em 1600 cm^{-1} , atribuídas à deformação do esqueleto C=C, bandas harmônicas e de combinação atribuídas ao C-H fora do plano são encontradas em torno de 1660-2000 cm^{-1} , compatíveis com os resultados encontrados na literatura [10, 11].

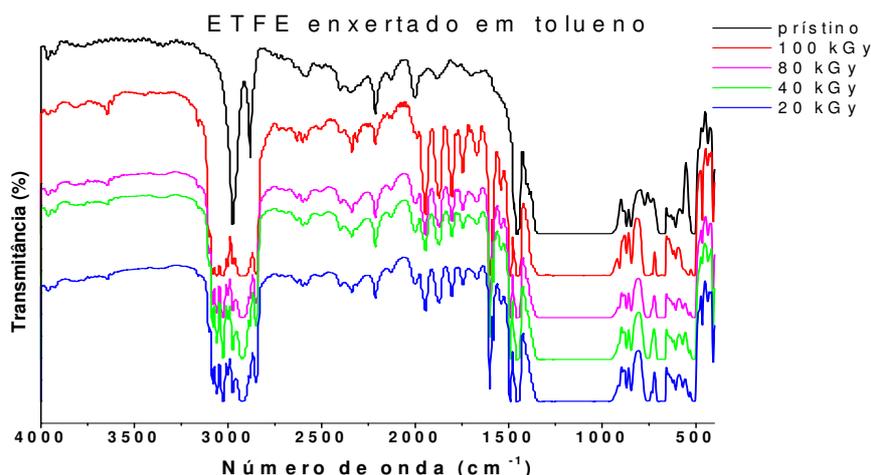


Figura 3: Espectros dos filmes de ETFE prístino e enxertados nas doses de 20 a 100 kGy.

A introdução de grupos ácidos no grupo estirênico enxertado na membrana gera hidrofiliabilidade no polímero. A Tabela 1 descreve os valores experimentais obtidos da IEC após a sulfonação dos filmes de ETFE, quando expostos à mistura de clorosulfônico/dicloroetano no tempo de 4 horas. A IEC teórica calculada pela equação (3) também é apresentada. A porcentagem de sulfonação da camada enxertada (S) foi calculada por uma regra de três. Sendo a capacidade de troca iônica teórica equivalente a 100 % de sulfonação. Os dados experimentais para todos os filmes reportados na Tabela 1 quando comparados aos valores teóricos calculados mostram que os grupos estirênicos enxertados não foram totalmente sulfonados (coluna S – rendimento da sulfonação). Tais resultados revelam a necessidade de se ajustar a concentração de ácido clorosulfônico para que mais grupos enxertados sejam sulfonados. A literatura sugere que a inabilidade do dicloroetano em intumescer a superfície do material enxertado é provavelmente o maior obstáculo e melhores rendimentos de sulfonação podem ser conseguidos a temperaturas acima de 50 °C [5]. A solução de sulfonação utilizada intumescer pouco as membranas, mostrando que a penetração dos grupos sulfônicos é inadequada para atingir o estireno enxertado nas camadas mais internas.

Tabela 1: Capacidade de troca iônica (IEC) experimental e teórica para as membranas de ETFE no tempo de sulfonação de 4 horas. Doses de 20 a 100 kGy.

Amostra/Solvente	Dose (kGy)	DOG(%)	IEC _t (mmol g ⁻¹)	IEC _{exp} (mmol g ⁻¹)	S (%)
ETFE/tolueno	20	30,7 ± 2,1	1,8	0,74	41
	40	28,0 ± 0,5	1,8	1,0	55
	80	50,8 ± 3,0	2,6	1,3	50
	100	97,4 ± 2,9	3,3	2,2	67

DOG: grau de enxertia IEC_t: capacidade de troca iônica teórica; IEC_{exp}: capacidade de troca iônica experimental; S: rendimento de sulfonação da camada enxertada.

Após a sulfonação as membranas foram caracterizadas por TG. As curvas termogravimétricas da amostra sulfonada (figura 4), mostram 4 etapas de decomposição.

Etapa 1: a perda de massa que começa em 40 °C e continua até 150 °C refere-se à evaporação da água residual da amostra com o início da perda dos grupos sulfônicos [12].

Etapa 2: a perda de massa entre 240 e 350 °C refere-se à perda dos grupos ácidos sulfônicos [13].

Etapa 3: a perda de massa entre 370 e 450 °C refere-se à perda de massa do estireno enxertado.

Etapa 4: a perda de massa entre 470 e 550 °C refere-se à perda de massa da matriz polimérica.

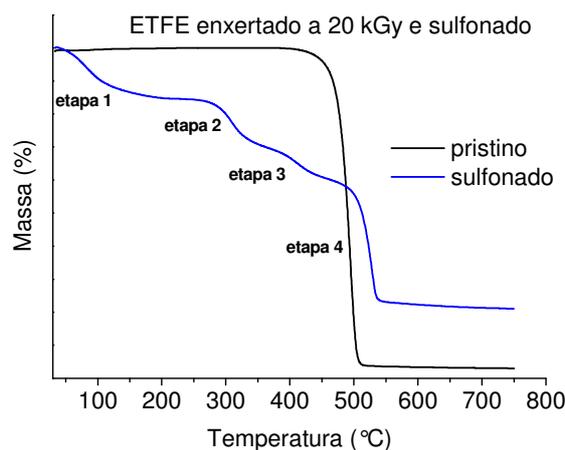


Figura 4: Curvas termogravimétricas do ETFE prístino e enxertado na dose de 20 kGy e, posteriormente, sulfonado.

O desempenho eletroquímico de uma célula a combustível pode ser avaliado pela curva de polarização que consiste nos dados obtidos pelas diferenças de potenciais geradas por uma célula para diferentes valores de corrente. Tais curvas representam as características da corrente e da voltagem das reações eletroquímicas que ocorrem nos MEAs. Os MEAs foram preparados com as membranas de ETFE enxertadas a 20 kGy com IEC de 1,98 mmol g⁻¹.

As curvas de polarização da membrana de ETFE comparadas ao Nafion[®] estão apresentadas na figura 5. O desempenho do Nafion[®] 115 após 2 horas é usado para comparação. O tempo total de operação até a falha dos eletrólitos foi de 28 horas para as membranas de ETFE sendo o desempenho global das membranas inferior ao Nafion[®].

Um desempenho oscilatório é notado. Nos MEAs de ETFE o desempenho tende a decrescer até 12 horas de operação. Após 14 horas de operação um aumento na densidade de potência (figura 5b) é observado e as medidas obtidas nos tempos acima de 18 horas revelam uma diminuição no desempenho. Foi observado, portanto uma perda de desempenho global em função do tempo de polarização, sendo mais significativa após 22 horas de operação contínua. Tal comportamento pode estar relacionado à degradação física ou química da membrana.

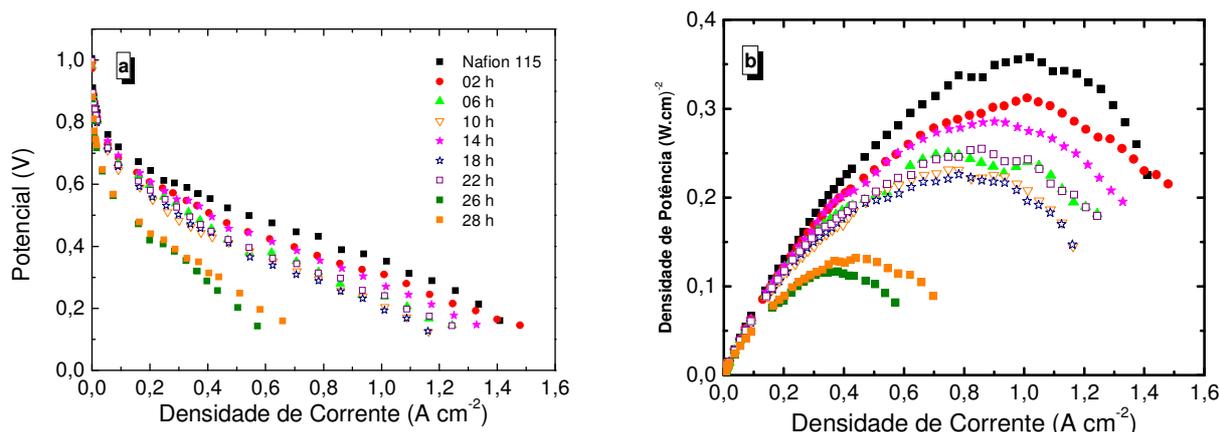


Figura 5: Curvas de polarização (a) e curvas de densidade de potência (b). Eletrólitos: Nafion[®] e ETFE. Temperatura da célula 80 °C, H₂ umidificado a 80 °C e O₂ seco.

As falhas no desempenho dos MEAs podem ser atribuídas à desidratação da membrana, à diferente microestrutura da parte hidrofílica da membrana (tamanho e localização dos enxertos na matriz polimérica) provocando diferença no transporte de água, à interface membrana-eletrodo, que também ocorre nas membranas de Nafion[®], e a buracos ou rasgos que foram observados em alguns experimentos.

Conclusões

A enxertia de estireno em fluoropolímeros à temperatura ambiente é possível, tendo em vista os resultados obtidos. A metodologia de preparo dos filmes mostrou-se eficiente graças ao aumento no grau de enxertia. Pela técnica de espectroscopia no infravermelho foi possível confirmar a presença do estireno nos filmes enxertados.

Os resultados de IEC obtidos para a exposição dos filmes de ETFE à mistura clorosulfônico/dicloroetano no período de 4 horas mostraram eficiência de sulfonação abaixo de 100% quando comparados ao valor teórico calculado.

Os testes em célula unitária das membranas de ETFE apresentaram uma resposta de polarização satisfatória em células a combustível de baixa temperatura quando comparadas à membrana Nafion[®] que é atualmente o estado de arte.

Agradecimentos

CNPq (Conselho Nacional de Pesquisa e Desenvolvimento) processos número: 472340/2006-9 e 554921/2006-5, EMBRARAD/CBE, IPEN (Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares).

Referências Bibliográficas (Times New Roman 12, negrito)

1. L. Gubler; S. A. Gürsel; G. G. Scherer *Fuel Cells* 2005, 5, 317.
2. Q. Li; R. He; J. O. Jensen; N. J. Bjerrum *Chem. Mater.* 2003, 15, 4896.
3. S. Hietala; S. Holmberg; M. Karjalainen; J. Nasman; M. Paronen; R. Serimaa; F. Sundholm *J. Mater. Chem.* 1997, 7, 721.
4. J. Li; A. Matsuura; T. Kakigi; T. Miura; A. Oshima; M. Washio *J. Power Sources* 2006, 161, 99.
5. N. Walsby; M. Paronen; J. Juhanaja; F. Sundholm *J. Polym. Sci.: A* 2000, 38, 1512.
6. A. N. Geraldes; H. A. Zen; D. F. Parra; H. P. Ferreira; A. B. Lugão *e-Polymers*, 2007, 63, 1.
7. J. A. Horsfall; K. V. Lovell *Eur. Polym. J.* 2002, 38, 1671.
8. I. Guilmeau; S. Esnouf; N. Betz; A. Moel *Nucl. Inst. Meth. in Phys. Res. B* 1997, 131, 270.
9. M. M. Nasef; H. Saidi; H. M. Nor; O. M. Foo *J. Appl. Polym. Sci.* 2002, 76, 1.
10. J. Li; S. Ichiduri; S. Asano; F. Mutou; T. Miura; A. Oshima; Y. Tabata; M. Washio *Nucl. Inst. Meth. in Phys. Res. B* 2005, 236, 333.
11. M. M. Nasef; H. Saidi; K. Z. M. Dahlan *Radiat. Phys. Chem.* 2003, 68, 875.
12. Z. Shi; S. Holdcroft *Macromolecules* 2005, 38, 4193.
13. Y. Gao; G. P. Robertson; M. D. Guiver; X. Jian; S. D. Mikhailenko; K. Wang; S. Kaliaguine *J. Memb. Sci.* 2003, 227, 39.