



# PREPARAÇÃO DE MEMBRANAS DE PVDF E PTFE ENXERTADAS E SULFONADAS PARA USO EM CÉLULA A COMBUSTÍVEL

Adriana N. Geraldes <sup>1\*</sup>, Heloísa A. Zen <sup>1</sup>, Henrique P. Ferreira <sup>1</sup>, Duclerc F. Parra <sup>1</sup>, Ademar B. Lugão <sup>1</sup>, Marcelo Linardi <sup>1</sup>

<sup>1</sup>Instituto 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](mailto:angeral@ipen.br)

## *Preparation of PVDF and PTFE membranes for fuel cell use*

Grafting of styrene onto polyvinylidene fluoride (PVDF), polytetrafluoroethylene (PTFE) was studied using styrene/toluene solutions. First, PTFE and PVDF films were prepared and the process was conducted by radiation-induced graft polymerization of styrene, by a Co<sup>60</sup> source. Films of PTFE and PVDF were immersed in styrene/toluene at 1:1 (v/v) concentration and then submitted to gamma radiation at 20 kGy dose. After irradiation, the samples were evaluated at the period of 21 days at room temperature in order to observe the grafting degree. Chemical changes in the PVDF and PTFE films after styrene grafting were monitored and the results were evaluated by FTIR, DSC, TGA and degree of grafting (DOG). The ion exchange capacity (IEC) after sulfonation of 1, 2 and 24 hours were also determined.

## **Introdução**

As membranas de troca iônica baseadas em polímeros fluorados têm seu uso difundido em células a combustível. 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<sup>®</sup>, que é permeável aos prótons, mas não conduz elétrons. A célula a combustível de membrana de troca protônica (PEMFC) é um dispositivo que converte a energia química diretamente em combustível. Por haver a combinação do gás hidrogênio (combustível) e do oxigênio, o produto do processo é a água. Sendo assim, a célula é um dispositivo gerador de energia ambientalmente limpa, que poderá substituir os motores a combustível fóssil e baterias recarregáveis. 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 podem ser feitos por enxertia de estireno em membranas de polímeros fluorados.

Os polímeros contendo ligações C-F têm demonstrado alta estabilidade térmica e química. Há vários trabalhos publicados internacionalmente, que fizeram uso do processo de enxertia para aplicação em membranas. Scherer et. al, estudaram filmes de FEP (tetrafluoroetileno-hexafluoropropileno) adaptados a células a combustível [1,2]. Os filmes de FEP foram irradiados e em seguida os grupos estireno são enxertados. A condutividade protônica é introduzida pela sulfonação dos grupos arilo. O

fluoreto de polivinilideno (PVDF) tem sido estudado enxertando-se grupos estireno [3]. A combinação entre boa estabilidade física e resistência química do PVDF aliada à boa condutividade decorrente da sulfonação do mesmo parece dar alta permeação a água [4] e alta condutividade protônica [5].

Li et. al. estudaram PTFE-*g*-PS (enxertia do poliestireno) e PTFE-*g*-AMS/STY (enxertia do *a*-metil estireno/estireno) ou PTFE-*g*-S/DVB (estireno/divinil benzeno) em membranas de PTFE reticuladas (RX-PTFE) e posteriormente sulfonadas [6]. Enxertia por irradiação de monômeros de estireno em membranas de tetrafluoroetileno-*co*-hexafluoropropileno, PTFE/FEP, são estudadas, por exemplo, por Asano et. al. usando feixe de elétron (EB) a temperatura ambiente [7]. Membranas de PVDF foram preparadas também por Mokrini et. al. com blendas estireno-(etileno-butileno) [8]. Kallio e colaboradores estudaram membranas de PVDF de diferentes espessuras enxertadas com estireno via radiação comparando-as ao Nafion<sup>®</sup> [9].

Entre as propriedades necessárias para uma boa membrana, a estabilidade térmica é uma das mais importantes, pois determina a temperatura de operação na célula eletroquímica. A análise térmica (TGA) e a calorimetria exploratória diferencial (DSC) vêm sendo utilizadas em vários trabalhos com PTFE [10] e PVDF [11], a temperatura ambiente e sob atmosfera inerte.

Neste trabalho foram estudados os filmes de politetrafluoroetileno (PTFE) e fluoreto de polivinilideno (PVDF) enxertados com estireno via radiação química. Posteriormente os filmes foram sulfonados. Os filmes puros, enxertados e sulfonados foram caracterizados pelas técnicas de TGA, DSC, espectroscopia no infravermelho além do cálculo do grau de enxertia (DOG). A capacidade de troca iônica (IEC) das membranas preparadas foi também determinada.

## **Experimental**

### *Obtenção dos filmes*

Foi utilizado PTFE na forma de filme com 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 com espessura de 0,12mm.

### *Preparo dos filmes*

Os filmes de PTFE e PVDF foram pesados e imersos numa mistura de estireno (Maxepoxi Ind. Com.) e tolueno (Merck), 1:1 (v/v), vedados sob atmosfera de nitrogênio e irradiados a 20 kGy. As irradiações aconteceram num irradiador com fonte de Co<sup>60</sup> (taxa de dose 10 kGy h<sup>-1</sup>) em temperatura ambiente. Na seqüência, foi efetuado um tratamento térmico em estufa à vácuo a 70 °C por 8h. Os

filmes foram então lavados com tolueno (Merck) em extrator soxhlet por um período de 8 horas e secos a 70 °C em estufa à vácuo até peso constante. Após 21 dias aconteceu a maior taxa de enxertia. O aumento de massa nas amostras foi determinado pelo grau de enxertia (degree of grafting, DOG) de acordo com a equação (1)

$$\text{DOG (\%)} = [(m_g - m_o) / m_o] \times 100 \quad (1)$$

onde  $m_o$  e  $m_g$  são as massas em gramas dos filmes antes e após a enxertia, respectivamente. Todos os valores de DOG são uma média de três experimentos diferentes.

Numa segunda etapa, os filmes enxertados foram sulfonados usando uma mistura de ácido clorosulfônico (Acros organic) e dicloroetano (Dinâmica) 1:4 (v/v) a temperatura ambiente por 1, 2 e 24h. Após a sulfonação as membranas foram lavadas com água destilada até pH 7.

#### *Análise térmica*

As curvas termogravimétricas foram obtidas em termobalança TGA / SDTA 851 da Mettler-Toledo utilizando-se razões de aquecimento a taxas variáveis em atmosfera dinâmica, de 25 a 750 °C a 10 °C min<sup>-1</sup> sob atmosfera inerte.

As medidas de DSC foram obtidas no DSC 822 Mettler-Toledo, sob atmosfera de nitrogênio, com programa de aquecimento para o PTFE de 0 a 400 °C a 20 °C min<sup>-1</sup>; mantendo-se a 400 °C por 3 minutos; de 400 a 0 °C a -50 °C min<sup>-1</sup>; mantendo-se a 0 °C por 3 minutos e reaquecimento de 0 a 400 °C, a 10 °C min<sup>-1</sup>. Para o PVDF, o programa foi de -25 to 240 °C a 10 °C min<sup>-1</sup>; de 240 a -25 °C a 5 °C min<sup>-1</sup>; mantendo-se a -25 °C por 5 minutos e reaquecimento de -25 a 300 °C a 10 °C min<sup>-1</sup>.

#### *Infravermelho*

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

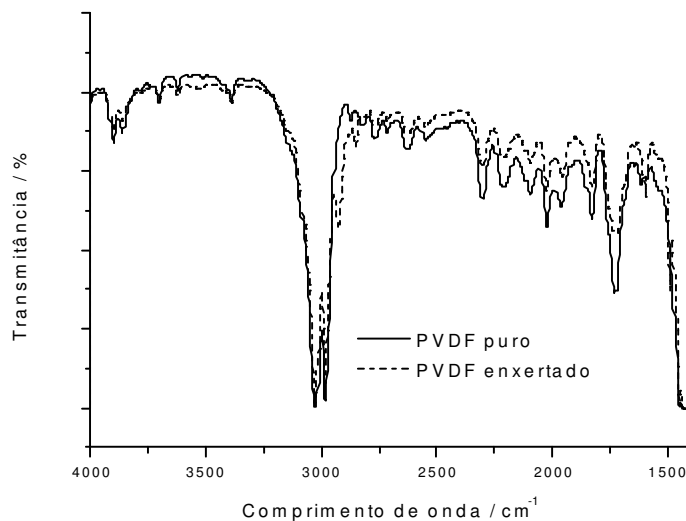
#### *Capacidade de troca iônica (IEC)*

A capacidade de troca iônica (IEC) foi determinada mergulhando-se as membranas na forma ácida em uma solução 3M de NaCl (Merck) por 15 h à temperatura ambiente. Os íons H<sup>+</sup> liberados na solução foram titulados com solução padrão de NaOH (Merck) 0,05M até pH 7. A partir do volume de NaOH consumido na titulação foi calculado o IEC por unidade de massa (meq g<sup>-1</sup>) da membrana seca.

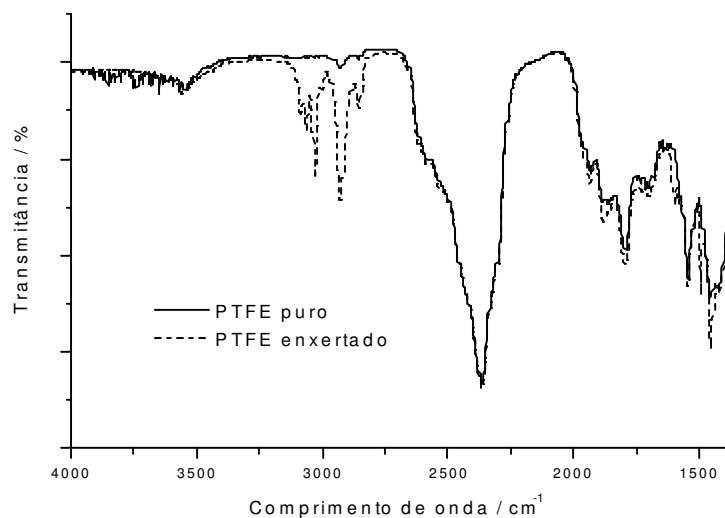
### **Resultados e Discussão**

Os filmes de PTFE e PVDF foram caracterizados antes e após a irradiação bem como após a sulfonação. Os filmes irradiados à temperatura ambiente tiveram o grau de enxertia (DOG), calculado segundo a equação (1), 8,0 % para os de PTFE e 18,6 % para os de PVDF.

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  $\text{cm}^{-1}$ , devido à deformação C-H do anel aromático; entre 2975 - 2840  $\text{cm}^{-1}$ , devido à deformação C-H alifático e entre 1601-1500  $\text{cm}^{-1}$ , devido à deformação C=C do anel aromático (figura 1); compatíveis com os estudos de Flint e colaboradores [12]. Para os filmes de PTFE, as bandas que comprovam a enxertia do estireno aconteceram entre 3100 a 3000  $\text{cm}^{-1}$ , devido à vibração da deformação do =C-H do estireno enxertado; em 2920  $\text{cm}^{-1}$ , devido à deformação assimétrica do  $\text{CH}_2$  alifático do estireno enxertado; em 2850  $\text{cm}^{-1}$ , devido à deformação simétrica do  $\text{CH}_2$  alifático do estireno enxertado; entre 1490 e 1460  $\text{cm}^{-1}$ , devido à deformação no plano do esqueleto C=C do estireno enxertado e em 1600  $\text{cm}^{-1}$ , devido à deformação do esqueleto C=C (figura 2), compatíveis com os resultados obtidos por Li e colaboradores [13].



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



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

Os dados das análises térmicas efetuadas nos filmes puro, enxertado e sulfonado são mostrados na tabela 1.

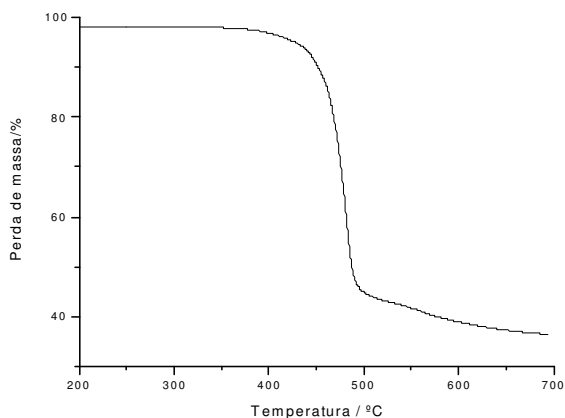
**Tabela 1:** Dados de análise térmica para os filmes de PTFE e PVDF puro, enxertado e sulfonado a um período de 24 horas.

filme	$T_{\text{onset}}$	$T_c$	$T_f$
PTFE puro	555,4	301,4	330,3
PTFE enxertado	562,7	299,4	327,8
PTFE sulfonado	563,9	297,4	329,0
PVDF puro	436,9	139,1	170,1
PVDF enxertado	453,9	136,9	169,0
PVDF sulfonado	463,6	113,6	170,2

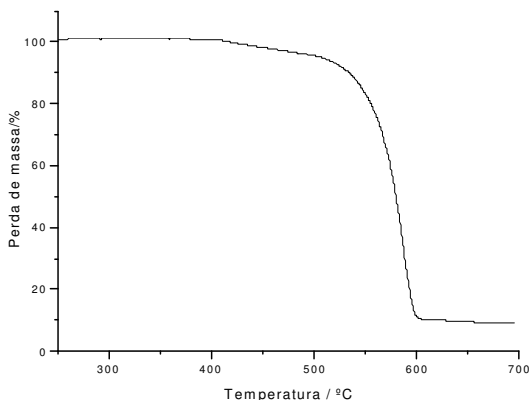
$T_{\text{onset}}$ =temperatura inicial de degradação / °C;  $T_f$  e  $T_c$ = temperaturas de fusão e cristalização / °C.

A  $T_{\text{onset}}$  (temperatura de início da degradação térmica) do filme de PVDF puro aconteceu a 436,9°C enquanto que os filmes enxertados e sulfonados apresentaram  $T_{\text{onset}}$  da matriz polimérica a 453,9 e 463,6 °C, respectivamente. A  $T_{\text{onset}}$  do filme de PTFE puro ocorreu a 555,4 °C enquanto que para os filmes enxertados e sulfonados a  $T_{\text{onset}}$  da matriz polimérica aconteceu a 562,7 e 563,9 °C, respectivamente. As figuras 3 e 4 mostram as curvas TGA dos filmes de PVDF e PTFE após a

sulfonação. As curvas revelam um processo de degradação ocorrendo a partir de 400 °C que é atribuído a degradação dos grupos estirênicos [10,15].



**Figura 3:** Curva TGA para a decomposição térmica do filme de PVDF após a sulfonação.



**Figura 4:** Curva TGA para a decomposição térmica do filme de PTFE após a sulfonação.

A temperatura de fusão ( $T_f$ ) do filme de PVDF puro foi de 170,1 °C e após a enxertia e sulfonação os valores foram 169,0 e 170,2°C, respectivamente, compatível com os dados obtidos por Nasef e colaboradores [14]. Para os filmes de PTFE, a temperatura de fusão do filme puro foi de 330,3 °C e para o enxertado e sulfonado a  $T_f$  foi de 327,8 e 329,0 °C, respectivamente, condizentes com a literatura [15]. Em ambos os filmes estudados, não houve variação significativa no valor da  $T_f$ . A literatura sugere a formação de poliestireno enxertado pouco penetrado na matriz polimérica [16].

A introdução de grupos ácidos no grupo estirênico enxertado na membrana gera um polímero hidrofóbico/hidrofílico. A tabela 2 descreve os valores experimentais obtidos da capacidade de troca iônica (IEC) após a sulfonação dos filmes de PTFE e PVDF quando expostos a mistura de clorosulfônico/dicloroetano nos tempos de 1, 2 e 24 horas.

**Tabela 2:** Dados experimentais de capacidade de troca iônica (IEC) para os tempos de sulfonação de 1, 2 e 24 horas.

$t_{\text{sulf}}$	IEC PTFE	IEC PVDF
1	0,29	0,93
2	0,43	1,21
24	0,56	1,34

$t_{\text{sulf}}$  = tempo de sulfonação em horas; IEC = capacidade de troca iônica / meq g<sup>-1</sup>

Pela tabela 2 é possível observar que os valores de IEC aumentam com o tempo de exposição dos filmes à mistura clorosulfônico/dicloroetano.

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 através da equação (2)

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

Onde a  $M_{\text{est}}$  é a massa molar do estireno (104 g mol<sup>-1</sup>),  $M_{\text{sulf}}$  é a massa molar do grupo sulfônico (80 g mol<sup>-1</sup>) [17]. Simplificando a equação (2) temos a equação (3) que expressa o valor teórico da capacidade de troca iônica.

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

O IEC teórico calculado de acordo com a equação (3) para os filmes de PVDF e PTFE foram 1,35 e 0,67 meq g<sup>-1</sup>, respectivamente. Os dados experimentais reportados na tabela 2 referentes ao tempo de 24 horas são comparáveis aos valores teóricos calculados mostrando que os grupos estirênicos enxertados apresentaram grau de sulfonação em torno de 100%.

## Conclusões

Foram obtidos dados de enxertia e sulfonação para os filmes de PVDF e PTFE. Tais dados mostraram-se bastante satisfatórios, estando também condizentes com os dados encontrados na literatura. Embora os filmes tenham sofrido modificações decorrentes do procedimento de preparação da membrana (enxertia e sulfonação) a estabilidade térmica verificada pelo  $T_{\text{onset}}$  aumentou em ambos os filmes. Os resultados de IEC obtidos para a exposição dos filmes de PVDF e PTFE a mistura

clorosulfônico/dicloroetano no período de 24 horas mostraram eficiência de sulfonação em torno de 100% quando comparados ao valor teórico calculado.

## Agradecimentos

Este trabalho é financiado pelo CNPq (Conselho Nacional de Pesquisa e Desenvolvimento) processos número: 507100/2004-2, e 554921/2006-5, IPEN (Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares). Agradecemos também Fábio Paganini da ARKEMA GROUP pelo PVDF e ULTRAHI PLASTICOS fornecedor dos filmes de PTFE.

## Referências Bibliográficas

1. B. Gupta, G. G. Scherer, *J. Appl. Polym. Sci.*, 1993, 50, 2129.
2. B. Gupta, G. G. Scherer, *Chimia*, 1994, 48, 127.
3. S. Hietala, S. L. Maunu, F. Sundholm, *J. Polym. Sci.*, 2000, 38, 3277.
4. S. Hietala, S. Holmberg, M. Karjalainen, J. Nasman, M. Paronen, R. Serimaa, F. Sundholm, *J. Mater. Chem.*, 1997, 7, 721.
5. D. I. Ostrovskii, L. M. Torell, M. Paronen, S. Hietala, F. Sundholm, *Solid State Ionics*, 1997, 97, 315.
6. J. Li, A. Matsuura, T. Kakigi, T. Miura, A. Oshima, M. Washio, *J. Powder Sources*, 2006, 161, 99.
7. S. Asano, F. Mutou, S. Ichizuri, J. Li, T. Miura, A. Oshima, Y. Katsumura, M. Washio, *Nucl. Instrum. Methods. in Phys. Res. B*, 2005, 236, 437.
8. A. Mokriani, M. A. Huneault, *J. Power Sources*, 2006, 154, 51.
9. T. Kallio, M. Lundström, G. Sundholm, N. Walsby, F. Sundholm, *J. Appl. Electrochem.*, 2002, 32, 11.
10. M. M. Nasef, *Polym. Degrad. and Stability*, 2000, 68, 231.
11. S. Homberg, J. H. Nasman, F. Sundholm, *Polym. Adv. Technol.*, 1998, 9, 121.
12. S. D. Flint, R. C. T. Slade, *Solid State Ionic*, 1997, 97, 299.
13. J. Li, K. Sato, S. Ichizuri, S. Asano, S. Ikeda, M. Iida, A. Oshima, Y. Tabata, M. Washio, *Europ. Polym. J.*, 2005, 41, 547.
14. M. M. Nasef, R. R. Suppiah, K. Z. M. Dahlan, *Solid State Ionic*, 2004, 171, 243.
15. M. M. Nasef, *Europ. Polym. J.*, 2002, 38, 87.
16. L. Gubler, N. Beck, S. A. Gürsel, F. Hajbolouri, D. Kramer, A. Reiner, B. Steiger, G. G. Scherer, A. Wokaun, B. Rajesh, K. R. Thampi, *Chimia Int. J. Chem.* 2004, 58, 826.
17. J. Li, K. Sato, S. Ichiduri, S. Asano, S. Ikeda, M. Iida, A. Oshima, Y. tabata, M. Washio, *Europ. Polym. J.*, 2004, 40, 775.