



# PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE MEMBRANAS DE POLIPROPILENO PARA USO EM CÉLULA A COMBUSTÍVEL

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

<sup>1</sup> Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), Centro de Química e Meio Ambiente (CQMA), Av Prof Lineu Prestes, 2242, 05508-900, São Paulo, Brasil – [helozen@ipen.br](mailto:helozen@ipen.br)

## *Preparation and characterization of polypropylene membranes for polymer electrolyte fuel cells*

Grafting of styrene onto PP films and subsequent sulfonation was investigated in this work. The grafting reaction was carried out under inert atmosphere and using the simultaneous radiation process. The PP samples were submitted to radiation at 20 and 100 kGy doses. In the period of 0 to 28 days after radiation it was observed the variation in the degree of grafting. After these periods the sulfonation process was done. TGA, DSC, FTIR techniques was used to characterize the samples and the ion exchange capacity was calculated. The best membrane was obtained after 28 days of post radiation at 100 kGy dose and has presented performance with higher IEC.

## **Introdução**

A membrana de troca protônica (PEM) é um dos principais componentes da célula a combustível de membrana trocadora de prótons (PEMFC) que opera a baixa temperatura. Esta membrana é o eletrólito da célula e além de transportar os prótons do anodo para o catodo na PEMFC também tem como funções prevenir a condução eletrônica e separar os gases de alimentação. Atualmente a membrana utilizada na célula é um polímero fluorado, sendo o mais utilizado o Nafion<sup>®</sup> (produzido pela DuPont), o qual possui as vantagens de apresentar estabilidade química e estar disponível comercialmente. Porém essas membranas têm um custo elevado representando um obstáculo na comercialização da PEMFC.

Por esse motivo vários estudos com diferentes polímeros têm sido realizados para a obtenção de membranas estáveis quimicamente com custo reduzido. Gubler L. e col modificaram filmes de poli(tetrafluoroetileno-*co*-hexafluoropropileno) (FEP) pelo processo de enxertia induzido pela radiação com feixe de elétrons para uso em célula a combustível<sup>(1)</sup>. Lee H. C. e col estudaram o processo de sulfonação de poli(arilenoeter)s fluorado e testaram em PEMFC<sup>(2)</sup>. Bae B. e col modificaram, pelo processo de enxertia e posterior sulfonação, membranas microporosas de polipropileno e testaram em célula a metanol<sup>(3)</sup>.

O polipropileno (PP) é um dos polímeros mais utilizados industrialmente devido ao seu baixo custo, por sua elevada resistência química e a solventes, por possuir alta resistência à fratura sob flexão ou fadiga e estabilidade térmica. Porém na presença de luz ultravioleta e de agentes oxidantes degrada mais facilmente.

O PP é hidrofóbico e não possui grupos funcionais reativos em sua estrutura molecular assim, alguns problemas podem surgir em certas aplicações. A modificação do PP pelo processo de enxertia do monômero reativo é considerada um dos principais processos para superar esses problemas. A reação de polimerização por enxertia é geralmente realizada por processos químicos, fotoquímicos ou por radiação. As técnicas de radiação mais utilizadas são: feixe de elétrons <sup>(3)</sup>, feixe de prótons <sup>(4)</sup>, raios gama <sup>(5)</sup>, luz ultravioleta e polimerização por plasma <sup>(6)</sup>. Essas técnicas permitem a criação rápida e uniforme de sítios ativos ao longo da cadeia polimérica sem a contaminação por agentes químicos.

O processo de radiação de polímeros é uma técnica bem estabelecida e eficaz na modificação de propriedades de polímeros. A interação da radiação gama com materiais poliméricos produz radicais livres ao longo da estrutura molecular do polímero tanto em sua região amorfa quanto em sua região cristalina. Os principais efeitos desse processo são reticulação, degradação e cisão da cadeia polimérica. Geralmente ocorrem os três efeitos durante o processo e o predominante dependerá de fatores como estrutura química e morfológica do polímero, o meio em que ocorre a radiação (atmosfera inerte ou não, presença de monômeros funcionais e etc.) entre outros.

Após a enxertia por radiação é realizada a sulfonação que é um tratamento químico que incorpora ácido sulfônico no polímero tornando-o hidrofílico e possibilitando a condutividade iônica.

Neste trabalho foram modificados filmes de polipropileno pelo processo de enxertia com estireno induzida pela radiação gama e seguida da sulfonação destes filmes. As técnicas de caracterização utilizadas foram cálculo gravimétrico do grau de enxertia (DOG), da capacidade de troca iônica (IEC), TGA, DSC e FTIR.

## **Experimental**

### *Preparação das membranas*

O filme de polipropileno de espessura 100µm foi fornecido pela Goodfellow Cambridge. O monômero de estireno (Huntsman) foi misturado com tolueno (Merck) na proporção 1:1 (v/v).

O PP foi enxertado pelo processo de radiação simultânea, sob atmosfera de nitrogênio à temperatura ambiente, usando uma fonte de raios gama de Cobalto-60 operando a uma taxa de 5 kGy h<sup>-1</sup>.

Os filmes de PP foram imersos na solução do monômero onde foi borbulhado nitrogênio por 15 minutos para garantir atmosfera livre de oxigênio. Foram então submetidos à radiação nas doses 20 e 100 kGy. Após a irradiação, os filmes foram mantidos a temperatura ambiente e sob nitrogênio por 0, 7, 14, 21 e 28 dias para avaliar a variação do DOG.

Ao final de cada período foi realizado tratamento térmico em estufa à vácuo por 8h a 70 °C. Em seguida foi efetuado o processo de extração com acetona em sistema Soxhlet. Esta extração é realizada para a remoção de homopolímeros formados durante o processo de enxertia e do

monômero que não reagiu. Após a extração os filmes foram secos em estufa a vácuo a 70 °C, para eliminação do solvente residual e das impurezas nas amostras, até peso constante.

Os filmes de PP enxertados foram submetidos ao processo de sulfonação em solução de ácido clorosulfônico (Acros Organic) e 1,2-dicloroetano (Dinâmica) na temperatura ambiente por 15 minutos. Em seguida estes filmes foram lavados com água destilada até pH neutro.

### *Caracterização*

#### *Grau de enxertia (DOG) e capacidade de troca iônica (IEC)*

O grau de enxertia (DOG, %) foi determinado em todas as amostras após atingirem o peso constante conforme a equação (A):

$$\text{DOG} = [(m_f - m_i) / m_i] \times 100 \quad (\text{A})$$

sendo  $m_i$  e  $m_f$  são as massas das amostras do PP antes e depois da enxertia, respectivamente.

Para o cálculo da capacidade de troca iônica (IEC, meq g<sup>-1</sup>) da membrana foi efetuada a titulação mergulhando-se as membranas na forma ácida em uma solução 3M de NaCl por 15h a temperatura ambiente. Os íons H<sup>+</sup> liberados na solução foram titulados com solução padrão de NaOH 0,05M até pH neutro. A equação abaixo (B) descreve o cálculo utilizado:

$$\text{IEC}_{\text{calc}} = (V_{\text{NaOH}} \times C_{\text{NaOH}}) / m_f \quad (\text{B})$$

sendo  $V_{\text{NaOH}}$  é o volume gasto na titulação e  $C_{\text{NaOH}}$  é a concentração da solução de NaOH utilizada.

#### *Análise térmica*

A Análise Termogravimétrica (TGA) foi realizada em um equipamento Mettler-Toledo TGA / SDTA 851 com termobalança sob atmosfera de nitrogênio a uma vazão de 50 ml min<sup>-1</sup>, variando a temperatura de 25 até 700 °C com taxa de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup>. As amostras de aproximadamente 8 mg foram analisadas em cadinhos de alumina.

A análise Calorimetria de Varredura Diferencial (DSC) foi realizada sob atmosfera de nitrogênio na vazão de 50 ml min<sup>-1</sup> com programa de aquecimento de -50 a 280 °C a razão de 10 °C min<sup>-1</sup>; mantendo-se em 280 °C por 5 minutos; resfriando-se de 280 até -50 °C min<sup>-1</sup> na razão de -50 °C min<sup>-1</sup>; e reaquecendo de -50 até 280°C na razão de 10 °C min<sup>-1</sup>. As amostras foram pesadas (entre 2 e 4mg) e acondicionadas em cadinho de alumínio.

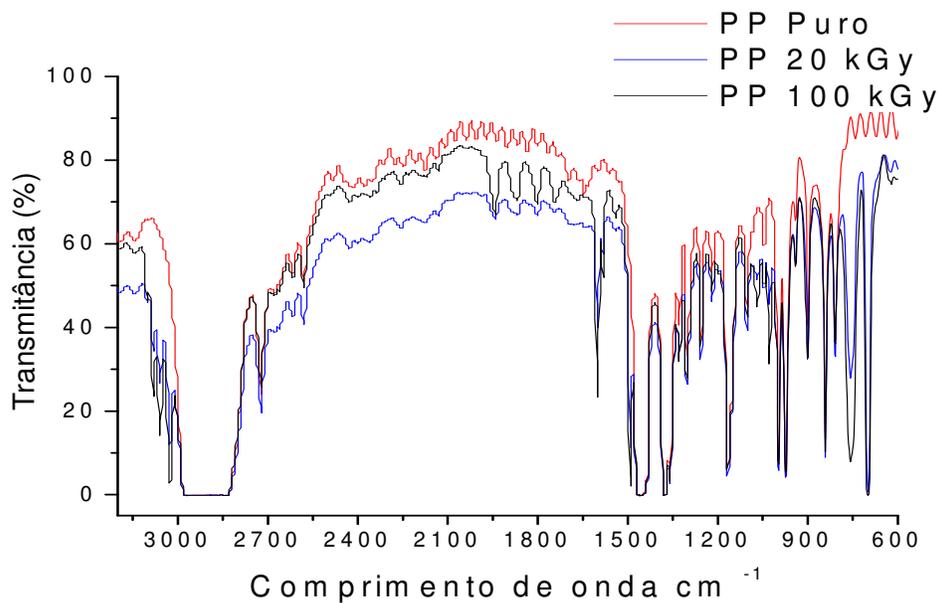
#### *Espectroscopia no Infravermelho por transformada de Fourier*

Espectroscopia no Infravermelho (FTIR) foi realizada em um aparelho Nexus 670 FTIR da Thermo Nicolet S.A com amostras dos filmes cortadas em pedaços pequenos e analisadas. Os espectros de amostras não enxertadas e enxertadas foram registrados.

## Resultados e Discussão

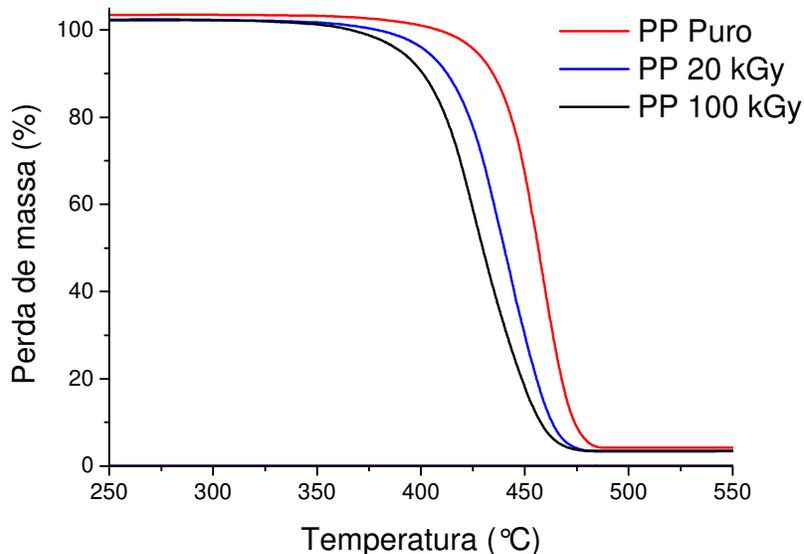
Para o filme de 100µm o DOG de maior valor foi obtido após 28 dias depois da radiação simultânea. O material irradiado a 20 kGy apresentou 10,8% de enxertia e a 100 kGy 46,1% de DOG. Neste trabalho discutem-se os resultados das amostras com o maior grau de enxertia e subsequente sulfonação.

A figura 1 mostra os resultados da análise no infravermelho. Em todas estas figuras é possível identificar as bandas 2700 – 3000  $\text{cm}^{-1}$  característica do polipropileno que aparecem devido ao estiramento do grupo -CH, conforme descrito na literatura <sup>(7)</sup>. Bandas características do estireno entre 3080 – 3010  $\text{cm}^{-1}$  e em 758  $\text{cm}^{-1}$  aparecem nos espectros dos filmes modificados e as bandas entre 1601 – 1500  $\text{cm}^{-1}$  são atribuídas à deformação C=C do anel aromático do estireno enxertado.



**Figura 1:** Espectros de infravermelho das amostras pura e modificadas

A figura 2 mostra as curvas de perda de massa dos filmes após o processo de enxertia. Estas curvas apresentam uma única etapa de degradação indicando que não há impurezas nas amostras, como água, solvente e/ou monômero não reagido.



**Figura 2:** Curvas termogravimétricas das amostras de PP pura e enxertada

O polipropileno é um polímero semi-cristalino e tem sua morfologia alterada quando exposto à radiação. Os filmes de PP modificados apresentam temperatura inicial de degradação (Tabela 1) menor que o filme puro, esta diminuição de temperatura é resultado da degradação que o polímero sofre quando submetido à radiação ionizante.

O valor da entalpia de fusão ( $\Delta H_f$ ) para o PP 100% cristalino é  $209 \text{ J g}^{-1}$  <sup>(8)</sup>. Geralmente devido à degradação química, o grau de cristalinidade ( $X_c$ ) do polímero aumenta <sup>(9)</sup>, mas neste caso provavelmente devido à reação de enxertia, em atmosfera inerte sem a presença de oxigênio, o  $X_c$  dos filmes modificados diminui em relação ao polímero puro.

Na tabela 1 verificamos que os valores experimentais de temperatura de fusão não demonstraram mudança acentuada em relação ao valor teórico, estando próximos do encontrado na literatura  $165 \text{ °C}$  <sup>(8)</sup>.

**Tabela 1:** Resultados da análise térmica

Amostra	$T_{\text{onset}}$ (°C)	$T_f$ (°C)	$T_c$ (°C)	$X_f$ (%)
PP Puro	440,37	166,59	85,32	21,85
PP 20 kGy	417,40	163,94	84,47	19,04
PP 100 kGy	402,63	161,02	75,97	11,69

$T_{\text{onset}}$ : Temperatura inicial de degradação;  $T_f$ : Temperatura de fusão;  $T_c$ : Temperatura de cristalização;  $X_f$ : Grau de cristalinidade.

Após a modificação dos filmes pelo processo de enxertia induzida pela radiação gama foi efetuada a sulfonação com ácido clorosulfônico por 15 minutos e em seguida as membranas foram lavadas com água destilada, para remoção do ácido, até atingir pH neutro.

A sulfonação é uma reação de substituição eletrofílica, na qual um hidrogênio do grupo aromático é substituído pelo  $-SO_3H$ . Neste trabalho o grupo aromático é do estireno que foi enxertado na cadeia do polipropileno e o grupo  $-SO_3H$  é do ácido clorosulfônico.

Conforme descrito por Jingye Li et al<sup>(10)</sup>, o grau de enxertia (DOG) está diretamente relacionado com a capacidade de troca iônica da membrana (IEC), porém sem relação com a morfologia da matriz polimérica (polipropileno), a equação que descreve esta relação é:

$$IEC_{teor} = (1000 \times DOG / M_{est}) / (100 + DOG + [DOG \times M_{sulf} / M_{est}])$$

sendo  $M_{est}$  a massa molar do estireno ( $104 \text{ g mol}^{-1}$ ) e  $M_{sulf}$  a massa molar do grupo sulfônico ( $80 \text{ g mol}^{-1}$ ). Simplificando esta equação obtemos a equação C:

$$IEC_{teor} = 9,62 \times DOG / (100 + 1,77 \times DOG) \quad (C)$$

Os valores obtidos experimentalmente foram comparados aos valores calculados teoricamente (tabela 2) e confirmam a relação de grau de enxertia com IEC. Quanto maior o grau de enxertia maior a capacidade de troca iônica e conseqüentemente maior o grau de sulfonação.

**Tabela 2:** Valores do grau de enxertia e da capacidade de troca iônica

Amostra	DOG (%)	IEC teórico (meq g <sup>-1</sup> )	IEC calculado (meq g <sup>-1</sup> )
PP 20 kGy	10,8	0,87	0,63
PP 100 kGy	46,1	2,44	2,32

## Conclusões

A análise no infravermelho confirmou a enxertia do estireno na cadeia polimérica devido à presença de novas bandas características do estireno e que são identificadas nos espectros das amostras modificadas.

A análise térmica do filme enxertado mostrou que a degradação ocorreu e foi mais acentuada quando a amostra foi submetida à alta dose de radiação (100 kGy) na qual a temperatura inicial de degradação é bem menor do que em relação a amostra pura. O mesmo efeito foi verificado no grau de cristalinidade que diminuiu com o aumento da dose de radiação e conseqüente aumento do DOG. A membrana de PP com grau de enxertia de 46,1% irradiada a 100 kGy foi a que obteve melhor desempenho na capacidade de troca iônica,  $IEC = 2,32 \text{ meq g}^{-1}$ . Este valor é superior ao da membrana comercial Nafion<sup>®</sup> N-115 que possui IEC de 0,95 a 1,01  $\text{meq g}^{-1}$ . Porém o teste na célula a combustível para comprovar a eficiência e a vida útil da nova membrana desenvolvida a base de polipropileno será realizado no prosseguimento deste estudo.

## Agradecimentos

Ao CNPq (processos: 507100/2004-2 e 554921/2006-5), ao CCTM-IPEN e ao Eleosmar Gasparin do CQMA-IPEN.

## Referências Bibliográficas

1. L.Gubler; M. Slaski; A. Wokaun; G. G. Scherer *Eletrochemistry communications* 2006, 8, 1215.
2. H. C. Lee; H. S. Hong; Y.M. Kim; S. H. Choi; M. Z. Hong; H. S. Lee; K. Kim *Eletrochimica Acta* 2004, 49, 2315.
3. B, Bae; D. Kim *Journal of Membrane Science*, 2003, 220, 75.
4. J. Chen; L. Yang; L. Chen; M. Wu; Y. C. Nho; I. Kaetsua 2004. 69, 149.
5. R. Mazzei; D. Tadey; E. Smolko; C. Rocco *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 2003, 208, 411.
6. Y. Izumi; H. Nagaïke; S. Tabuse; Y. Yoshida; S. Tagawa *Radiation Physics and Chemistry*, 2001, 62, 88.
7. D. Lin-Vien, et. al, *The Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules*, Academic Pr , 1991.
8. C. G. Mothé; A. D. Azevedo, *Análise Térmica de Materiais*, Ieditora, São Paulo, 2002
9. H. Otaguro; B. W. H. Artel; D. F. Parra; E. C. L. Cardoso; L. F. C. P. Lima; A B. Lugão *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 2004, 14 n. 2, 99.
10. J. Li; K. Sato; S. Ichiduri; S. asana; S. Ikeda; M. Iida; <sup>a</sup> Oshima; Y. Tabata; M. Washio *European Polymer Journal*, 2004, 40, 775.