



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

ESCOLA DE ENGENHARIA

ENGENHARIA DE MATERIAIS



ENG 02298 TRABALHO DE DIPLOMAÇÃO

AVALIAÇÃO DA DEGRADAÇÃO POR ULTRASSOM DE POLÍMEROS
PERFLUORSULFONADOS UTILIZADOS COMO MEMBRANA EM CÉLULAS
A COMBUSTÍVEL DO TIPO PEMFC

Maria Luísa Fasolo Klein

Matrícula: 00151386

Orientadora: Prof. Dra. Maria Madalena de C. Forte

Porto Alegre, Junho de 2014

AGRADECIMENTOS

A professora Maria Madalena pela orientação e disponibilidade durante o desenvolvimento deste trabalho, além de me abrir a oportunidade de maior contato com a área dos polímeros.

Aos alunos de mestrado e doutorado do LAPOL de que me auxiliaram em diversas situações.

A equipe do LACER pela possibilidade da realização das análises de FTIR, assim como pelo o convívio de anos.

Aos amigos da Eng. de Materiais presentes em todos os momentos.

Aos meus pais e irmãos, minhas referências na engenharia e na vida.

Ao Guilherme, por tudo.

Sumário

1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	2
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
3.1- INTRODUÇÃO A CÉLULAS A COMBUSTÍVEL	3
3.1.1.- <i>Histórico e tipos de células a combustível</i>	3
3.1.2. <i>Funcionamento das células a combustível do tipo PEM</i>	5
3.1.3. <i>Modos de falha das células a combustível</i>	8
3.2. MEMBRANAS TROCADORAS DE PRÓTONS	9
3.3. NAFION	9
3.4. MECANISMOS DE DEGRADAÇÃO DE MEMBRANAS POLIMÉRICAS	11
3.4.1. <i>Degradação química</i>	12
3.4.2. <i>Degradação mecânica</i>	13
3.4.3. <i>Degradação térmica</i>	14
3.5. CARACTERIZAÇÃO DA DEGRADAÇÃO DAS MEMBRANAS POLIMÉRICAS	16
3.5.1. <i>Teste Fenton</i>	16
3.5.2. <i>Taxa de liberação de Fluoreto (FRR)</i>	17
3.5.3. <i>Voltagem de Circuito- Aberto (OCV)</i>	17
3.6. ULTRASSOM	17
3.6.1. <i>Transmissão acústica</i>	18
3.6.2. <i>Cavitação acústica</i>	18
3.6.3. <i>Fatores que influenciam na cavitação acústica</i>	20
3.7. SONOQUÍMICA NA DEGRADAÇÃO DE POLÍMEROS	21
4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	23
4.1. <i>Materiais</i>	23
4.2. <i>Determinação da potência absorvida pelo solvente</i>	23
4.3. <i>Preparação das soluções poliméricas e irradiação com ultrasom</i>	25
4.4. <i>Caracterização das amostras</i>	25
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	28
5.1. POTÊNCIA ABSORVIDA PELO SOLVENTE.....	28
5.2. VARIAÇÃO DA VISCOSIDADE DAS SOLUÇÕES POLIMÉRICAS	30
5.3. AVALIAÇÃO DA DEGRADAÇÃO DO POLÍMERO ELETRÓLITO.....	34
5.4. AVALIAÇÃO DA MODIFICAÇÃO QUÍMICA DAS AMOSTRAS POR FTIR	38
6. CONCLUSÕES	40
7. TRABALHOS FUTUROS	41
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	42

RESUMO

A utilização de células a combustível como uma alternativa de geração de energia limpa, frente ao emprego de combustíveis fósseis, vem tornando-se cada vez mais uma realidade. Dentre diferentes possibilidades, o uso de membranas do tipo PEM (*Proton Exchange Membrane*), a base de polímeros sólidos firma-se como a melhor tecnologia para uso em bens móveis, como veículos automotivos, bem como em aplicações estacionárias, pela alta eficiência energética. Atualmente, os polímeros perfluorsulfonados, como o usado para fabricação da membrana Nafion®, tem sido os mais empregados, devido à alta estabilidade eletroquímica e possibilitar alta troca protônica. Busca-se portanto um maior rendimento, maior durabilidade e redução de custos na fabricação destes materiais. Alguns testes têm sido empregados na caracterização da degradação destas membranas, porém nem todos reproduzem o ambiente de operação de uma PEMFC. A técnica de sonoquímica, que estuda o efeito de ondas ultrassônicas, tem sido investigada para avaliação da degradabilidade de polímeros, uma vez que as ondas de alta energia quebram ligações covalentes, devido ao efeito da cavitação acústica. Assim, com o uso de ultrassom é possível ter-se redução da massa molar do polímero, bem como estreitamento da curva de distribuição destas, e conseqüentemente da viscosidade em solução. Neste trabalho, avaliou-se o uso do ultrassom na degradação do polímero perfluorsulfonado, base da membrana Nafion®, utilizando-se um equipamento com ponteira, com o objetivo de avaliar o potencial uso deste no desenvolvimento de método que permita estimar a resistência química de polímeros eletrólitos para confecção de membranas. Para tanto, foram preparadas soluções poliméricas contendo 0,5; 2,0, 5,0 e 7,5% do polímero precursor da membrana Nafion. As soluções foram submetidas a irradiação com ultrassom em equipamento do tipo sonda, utilizando-se amplitude de onda de 20 e 40%, durante 30 e 60 min. Os polímeros foram caracterizados por viscosimetria, análise termogravimétrica (TGA), calorimetria diferencial de varredura (DSC) e espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). Verificou-se que o uso de ultrassom foi eficiente na degradação do polímero, na maioria das soluções irradiadas, mostrando ser uma alternativa viável para uso em metodologia de avaliação da estabilidade química de polímeros eletrólitos e outros. Observa-se que a concentração da solução tem efeito significativo na degradação do polímero. Técnicas usuais de caracterização de materiais não foram suficientes para o completo entendimento do produto formado na degradação do Nafion pela sonoquímica.

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1: ESQUEMA SIMPLIFICADO DO FUNCIONAMENTO DE UMA PEMFC (ADAPTADO [12])	7
FIGURA 2: ESQUEMA DOS COMPONENTES DE UMA PEMFC UNITÁRIA	7
FIGURA 3: QUEDA DE POTENCIAL DE UMA CÉLULA A COMBUSTÍVEL EM OPERAÇÃO (ADAPTADO [8])	8
FIGURA 4: ESTRUTURA QUÍMICA DO NAFION® (ADAPTADO [15]).....	10
FIGURA 5: REPRESENTAÇÃO DA ESTRUTURA FÍSICA DA MEMBRANA NAFION® COM (A) BAIXO TEOR DE ÁGUA E (B) ALTO TEOR DE ÁGUA; (ADAPTADO DE 9).....	11
FIGURA 6: CICLO DE FORMAÇÃO DE BOLHAS DURANTE A CAVITAÇÃO (ADAPTADO 14).....	19
FIGURA 7- ESQUEMA DA MONTAGEM DO EXPERIMENTO (A); IMAGEM FOTOGRÁFICA DO REATOR DE VIDRO UTILIZADO NOS EXPERIMENTOS (B);.....	23
FIGURA 8- IMAGEM FOTOGRÁFICA DO EQUIPAMENTO DE ULTRASSOM UTILIZADO NOS EXPERIMENTOS	24
FIGURA 9- IMAGEM FOTOGRÁFICA DO SISTEMA PARA MEDIDAS DE VISCOSIMETRIA	26
FIGURA 11- POTÊNCIA ABSORVIDA PELA ÁGUA EM FUNÇÃO DA AMPERAGEM	29
FIGURA 12- VISCOSIDADE RELATIVA DAS SOLUÇÕES COM NAFION 0,5% EM FUNÇÃO DO TEMPO DE IRRADIAÇÃO COM ULTRASSOM	30
FIGURA 13- VISCOSIDADE RELATIVA DAS SOLUÇÕES NAFION 2% EM FUNÇÃO DO TEMPO DE IRRADIAÇÃO COM ULTRASSOM .	31
FIGURA 14- VISCOSIDADE RELATIVA DAS SOLUÇÕES NAFION 5% EM FUNÇÃO DO TEMPO DE IRRADIAÇÃO COM ULTRASSOM .	32
FIGURA 15- VISCOSIDADE RELATIVA DAS SOLUÇÕES NAFION 7,5% EM FUNÇÃO DO TEMPO DE IRRADIAÇÃO COM ULTRASSOM	33
FIGURA 16- CURVAS DE DERIVADA DA ANÁLISE DE TGA DE DIFERENTES SOLUÇÕES DE NAFION	34
FIGURA 17- CURVAS ENDOTÉRMICAS DE DSC DE SOLUÇÕES DE NAFION NÃO DEGRADADO E NAFION 2%	37
FIGURA 18- CURVAS DE ANÁLISE DSC COM OS PICOS RELACIONADOS	37
FIGURA 19- ESPECTRO DE FTIR DE SOLUÇÕES COM NAFION 0,5 E 2%.....	38
FIGURA 20- ESPECTRO DE FTIR DE SOLUÇÕES COM NAFION 5,0 E 7,5%.....	39

ÍNDICE DE TABELAS

TABELA 1- PRINCIPAIS TIPOS DE CÉLULAS A COMBUSTÍVEL (ADAPTADO [9]).....	4
TABELA 2: REAÇÕES ELETROQUÍMICAS COMPLETAS QUE OCORREM NAS PEMFC (ADAPTADO [11]).....	6
TABELA 3- POTÊNCIA ABSORVIDA E CAPACIDADE CALORÍFICA DOS SOLVENTES E SOLUÇÕES POLIMÉRICAS A 2% DE NAFION...	29
TABELA 4- TEMPERATURA DE DEGRADAÇÃO, PERCENTUAL DE PERDA DE MASSA E RESÍDUOS A 900°C DAS AMOSTRAS DE NAFION	36

1.INTRODUÇÃO

A crescente demanda energética, em função do crescimento populacional e industrial, levou a sociedade a se questionar sobre o impacto sofrido pelo meio ambiente em função do uso dos materiais disponíveis e forma de devolução destes ao meio. Devido a isso, a busca por formas mais eficientes, renováveis e não poluentes de geração de energia passou a ser uma preocupação presente, uma vez que esta é essencial e indispensável em todos os aspectos da vida humana na terra e no espaço. A produção da energia elétrica que em si e o no seu consumo possui o mínimo de impactos negativos na saúde humana, no funcionamento dos ecossistemas e no meio-ambiente global de certa forma é considerada sustentável [1]. No entanto, as formas antigas de geração de energia, a partir do carvão e petróleo, mostram-se cada vez menos viáveis e altamente prejudiciais ao meio ambiente. A substituição gradual de fontes oriundas de combustíveis fósseis por fontes renováveis como solar, eólica, hidráulica, biomassa, geotérmica e o uso de células a combustível tem-se tornado relevante e muito estudada no presente.

As células a combustível (FC) mostram-se uma boa alternativa para produção de energia limpa, principalmente na indústria automotiva, hoje responsável por grande parte da poluição do meio ambiente. Embora ainda estejam em desenvolvimento, as tecnologias de FC tem especial atenção por praticamente não serem poluentes, apresentarem alta eficiência na conversão de energia química em elétrica, por serem equipamentos silenciosos e sem partes móveis [2]. Entre os cinco tipos de células a combustível, as do tipo PEMFC (*Proton Exchange Membrane Fuel Cell* ou *Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell*) se destacam por sua alta eficiência energética, boas condições de operação e possibilidade de uso em aplicações móveis, como veículos automotores, e estacionárias [3]. Apesar do alto custo, as membranas perfluorsulfonadas como a Nafion® são as mais utilizadas comercialmente por ter alta estabilidade química e eletroquímica, assim como excelente condutividade protônica[4]. No entanto, nas condições de operação da FC, estas sofrem ataque químico e tendem em curto prazo a se degradar. Novos polímeros eletrólitos têm sido desenvolvidos com o objetivo de se substituir a membrana Nafion para uso nas FCs em temperaturas superiores, de forma a minimizar a degradação da membrana. Para tal, faz-se necessário o conhecimento da estabilidade química dos polímeros, usando métodos alternativos como forma de investigação, pois no meio em que estas operam existem muitas variáveis a se considerar.

Atualmente, os estudos sobre a degradação da membrana Nafion, e dos MEA (*membrane electrode assembly*), que corresponde a uma justaposição da membrana entre dois eletrólitos, tem sido avaliada pelo Teste de Fenton. No entanto, este é um meio muito

mais agressivo ao polímero, comparativamente ao meio em que a membrana opera, no qual a avaliação da degradação da membrana *in situ* é muito difícil [5]. Por outro lado, o uso da sonoquímica tem surgido como uma alternativa viável, já que esta utiliza a energia de ondas ultrassônicas sobre sistemas químicos, pelo processo físico da cavitação acústica e pode provocar cisão homolítica não aleatória em macromoléculas. A sonoquímica é um processo interessante, pois dependendo da energia ou potência absorvida pelo meio em que é aplicada, pode induzir a ocorrência de uma reação química, bem como causar a cisão de ligações covalentes, e no caso dos polímeros, levar a redução da massa molar.

Neste trabalho, foi avaliado o uso do ultrassom e seu efeito na degradação do polímero perfluorsulfonado, utilizado na fabricação da membrana Nafion, com o objetivo de levantar o potencial do uso do mesmo em metodologia de avaliação de polímeros eletrólitos aplicáveis como membrana eletrolítica. Para tal, foram avaliadas a amplitude de onda, o tempo de exposição das amostras e a concentração da solução polimérica.

2.OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho é avaliar o emprego da energia de ultrassom na degradação de polímeros perfluorsulfonados para desenvolvimento de um método alternativo na avaliação da suscetibilidade de polímeros eletrólitos a degradação, quando aplicados para uso em células a combustível como membrana trocadora de prótons. Também visa investigar quais técnicas de caracterização de polímeros serão mais sensíveis em mostrar as modificações ocorridas na estrutura do polímero.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este trabalho apresenta uma breve discussão sobre células a combustível, seu funcionamento e membranas utilizadas nestas, bem como sobre ultrassom.

3.1- INTRODUÇÃO A CÉLULAS A COMBUSTÍVEL

3.1.1.- Histórico e tipos de células a combustível

As primeiras informações sobre as células a combustível são datadas de 1839, quando o britânico William Grove realizou um experimento de eletrólise, utilizando eletrodos de platina, ácido sulfúrico como eletrólito e recipientes contendo hidrogênio e oxigênio. A célula era constituída por 50 monocélulas bidimensionais com eletrodos de platina [6]. Em 1889, Ludwig Mond e seu assistente Carl Langer, descreveram atividades com uma célula a combustível funcionando com hidrogênio e oxigênio; o experimento teria produzido uma corrente elétrica de 6 A [7].

Em 1893, na Alemanha, Friedrich Wilhelm Ostwald, um dos principais contribuidores com teorias sobre as células a combustível, determinou experimentalmente a conexão das várias partes que compõem o equipamento: eletrodos, eletrólito, agentes redutores e oxidantes, assim como os ânions e os cátions que participam das reações eletroquímicas envolvidas.

Com uma potência de 1,5 kW, a primeira célula a combustível com potência suficiente para aplicações, foi desenvolvida em 1896 pelo norte-americano William W. Jacques. Composta por 100 unidades tubulares, trabalhava a temperaturas acima de 400°C, um eletrólito de NaOH fundido e tendo como combustível o ânodo de carbono [8].

A primeira célula a combustível a ser utilizada na prática foi desenvolvida pelo britânico Thomas Francis Bacon, por volta de 1940, baseada em um eletrólito alcalino de hidróxido de potássio, no lugar do ácido sulfúrico. Foi a primeira a converter diretamente hidrogênio e ar em energia elétrica. Durante o período da Segunda Guerra Mundial, também desenvolveu células a combustível alcalinas, com eletrodos de níquel sinterizado (mais porosos do que os de platina, ganhando em área superficial reativa), que foram utilizadas em submarinos da marinha inglesa [7].

A partir de 1945, países como Alemanha, a então União Soviética e Estados Unidos, passaram a fazer enormes investimentos nos estudos sobre células a combustível. Protótipos baseados no sistema desenvolvido por Bacon foram fabricados pela empresa *General Electric Company (GE)* e utilizadas no programa espacial Apollo e Gemini da NASA. As células desenvolvidas utilizavam KOH como eletrólito, produziam 1 kW, tinham carga de platina de 35 mg Pt/cm² e desempenho de 37 mA/cm² à 0,78 V. Estas células utilizavam uma membrana

polimérica obtida pela polimerização de um ácido fenol sulfônico com um formaldeído, porém mais tarde foi substituída por um poli(ácido estireno-sulfônico), na busca por melhor desempenho [9].

A pesquisa em células a combustível iniciou-se no Brasil a partir do final dos anos de 1970, seguida da instalação de unidades experimentais de geração de energia e publicação internacional de pesquisas científicas. Em 2001, a instalação de uma unidade de geração estacionária importada no estado do Paraná, com a capacidade de 200 kW, foi a primeira célula a combustível comercial em operação na América Latina. Já em 2009, na cidade de São Paulo, e também com uma célula importada, o primeiro ônibus movido por tal dispositivo circulou no país, e foi instalado o primeiro posto de abastecimento de hidrogênio [8].

Atualmente, a empresa norte-americana *NexTech Materials*, que fabrica células de óxido sólido suportadas no eletrólito, e a alemã *Smart Fuel Cell Energy*, que produz células de baixa temperatura alimentada por metanol, são exemplos de indústrias do ramo [10]. Diversas aplicações vêm sendo desenvolvidas, porém, obstáculos como custo, seleção de materiais e processo de montagem ainda inviabilizam a utilização de células a combustível em grande escala.

As células são classificadas de acordo com o material constituinte do eletrólito ou conforme combustível empregado, já que estes determinam quais reações eletroquímicas ocorrerão em seu interior. Atualmente, são cinco os tipos de FC, como mostrado na Tabela 1.

Tabela 1- Principais tipos de células a combustível (adaptado [9])

Tipo	Eletrólito	Faixa de temp.(°C)	Vantagens	Desvantagens	Aplicações
Alcalina AFC	KOH (OH ⁻)	60 - 90	Cinética de redução de O ₂ favorável. Alta eficiência	Sensível a CO ₂ , necessita de remoção de água e gases ultrapuros.	Unidades estacionárias, veículos e espaçonaves
Membrana PEMFC DAFC	Polímero (H ₃ O ⁺)	80 - 120	Alta densidade de potência. Operação flexível, mobilidade.	Custo da membrana e catalisador. Contaminação do catalisador com CO.	Veículos automotores, espaçonaves, unidades estacionárias.
Ácido fosfórico PAFC	H ₃ PO ₄ (H ₃ O ⁺)	160 - 220	Maior desenvolvimento tecnológico. Tolerância a CO.	Controle da porosidade do eletrodo. Eficiência limitada pela corrosão. Sensível a CO.	Unidades estacionária, geração de calor.
Carbonatos fundidos MCFC	Carbonatos fundidos (CO ₃ ²⁻)	650 - 700	Tolerância a CO/CO ₂ . Eletrodos de Ni. Reforma interna.	Corrosão do cátodo. Interface trifásica de difícil controle.	Unidades estacionárias, cogeração de eletricidade / calor.
Cerâmicas SOFC	ZrO ₂ (O ²⁻)	800 - 1000	Alta eficiência (cinética favorável). Reforma interna.	Problemas de materiais. Expansão térmica.	Unidades estacionárias, cogeração de eletricidade / calor.

O Nafion® é utilizado como eletrólito nas células a combustível do tipo PEMFC (*Proton Exchange Membrane Fuel Cell*). Estas que tem por características operar entre 80° e 100°C, com cerca de 70% de eficiência na conversão do hidrogênio em energia elétrica e com menor grau de corrosão. Dentro desta classe, ainda existem as chamadas Álcool Direto, do inglês *Direct Alcohol Fuel Cell* (DAFC), movidas à álcoois, as movidas a metanol (DMFC) ou a etanol (DEFC) [9].

3.1.2. Funcionamento das células a combustível do tipo PEM

As células a combustível do tipo PEM tem sido bastante estudadas por seu grande potencial em aplicações para unidades móveis, sendo muito promissora como alternativa para motores a combustão. Possuem alta eficiência, com baixa emissão de poluentes, baixo peso e volume, são robustas e resistentes a choques e vibrações [11]. Pesquisas buscam encontrar eletrocatalisadores mais eficientes e membranas trocadoras de prótons feitas de materiais alternativos, já que os custos dos materiais que hoje constituem estes equipamentos são um dos maiores empecilhos para sua comercialização.

Seu funcionamento é baseado na utilização de hidrogênio e oxigênio para produzir eletricidade, calor e água. Para isso, as moléculas de hidrogênio (H₂) fluem por canais dentro da célula até chegar a platina existente no ânodo, provocando sua oxidação, formando dois íons de hidrogênio (H⁺) e liberando 2 elétrons no ânodo. Paralelamente, o oxigênio (O₂) percorre outros canais até a platina existente no cátodo. Pela diferença de eletronegatividade existente entre os eletrodos, uma força eletromotriz é produzida entre o ânodo e o cátodo. Quando o circuito é fechado, uma corrente elétrica surge no circuito externo, ao mesmo tempo em que íons de hidrogênio são conduzidos através da membrana polimérica e acontece produção de vapor de água, pela redução do oxigênio no cátodo, e liberação de calor [11]. É importante ressaltar que o trabalho fornecido pelas reações químicas que ocorrem no cátodo e no ânodo não consomem os componentes da célula, que continua convertendo energia química em elétrica e calor enquanto a célula for suprida com combustível [8].

As reações eletroquímicas completas que ocorrem durante o funcionamento das células a combustível podem ser vistas na Tabela 2 a seguir:

Tabela 2: reações eletroquímicas completas que ocorrem nas PEMFC (adaptado [11])

Anodo:	$H_2 \leftrightarrow H_{2,ads} \text{ (Pt-H}_2\text{) (adsorção)}$
	$H_{2,ads} \leftrightarrow 2H_{ads} \text{ (2Pt-H)}$
	$2 H_{ads} + 2H_2O \leftrightarrow 2 H_3O^+ + 2e^-$
Reação Total no Anodo (Simplificada):	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$
Catodo:	$O_2 \leftrightarrow O_{2,ads} \text{ (Pt-O}_2\text{) (adsorção)}$
	$O_{2,ads} + H^+ + e^- \leftrightarrow O_2H_{ads} \text{ (Pt-O}_2\text{H)}$
	$O_2H_{ads} + H^+ + e^- \leftrightarrow H_2O_2$
	$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \leftrightarrow 2H_2O$
Reação Total no Catodo (Simplificada):	$\frac{1}{2} O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$
Reação Total na Célula:	$H_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow H_2O$

Os valores de tensão de operação do equipamento são determinados pelo número de unidades de células a combustível que a constituem, assim como pelas perdas internas, devido a materiais e métodos construtivos, intensidade da corrente elétrica imposta pela carga e pelos procedimentos operacionais. [11]. Um esquema que ilustra o funcionamento de uma PEM pode ser visto na Figura 1 a seguir. Para que ocorra um bom funcionamento do equipamento, a célula deve operar entre 80° e 100°C, permitindo que a membrana tenha um bom grau de hidratação e o catalisador provoque boa oxidação do hidrogênio, com a redução do oxigênio, e aconteça alta condutividade protônica no sistema.

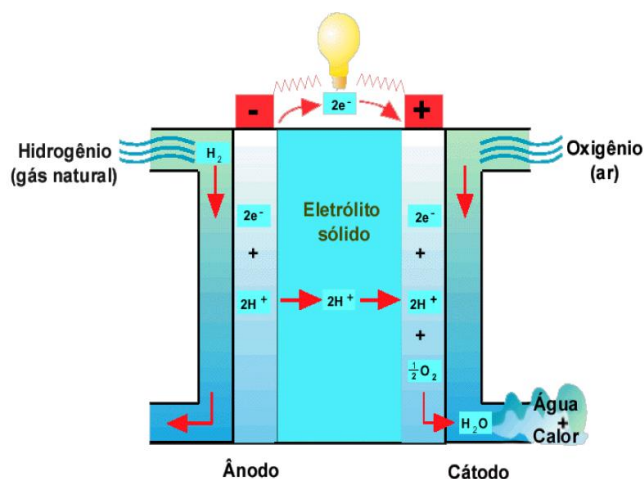


Figura 1: Esquema simplificado do funcionamento de uma PEMFC (adaptado [12])

Uma célula a combustível é formada pela composição de várias células unitárias, conhecido como *stack*. O dispositivo eletrodo-membrana-eletródo, chamado de MEA (Membrane Electrode Assembly) é o componente principal da célula a combustível e pode ser visto na Figura 2. Consiste em um polieletrólito (membrana polimérica) entre dois eletrodos de carbono poroso (camada catalítica). Delimitando as laterais da célula estão placas de distribuição ou circulação de combustíveis.

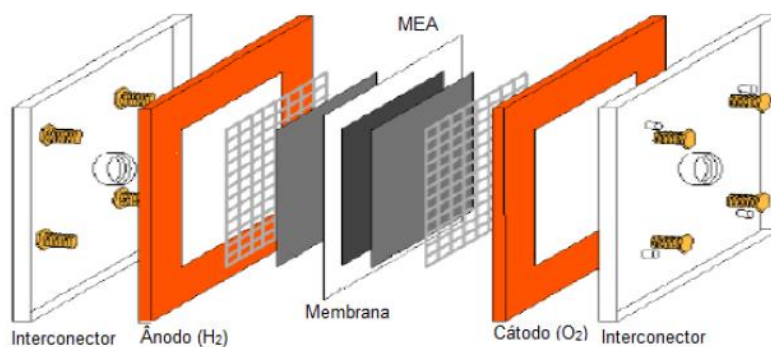


Figura 2: Esquema dos componentes de uma PEMFC unitária

3.1.3. Modos de falha das células a combustível

As células a combustível podem sofrer algumas perdas irreversíveis, ou também chamadas de perdas de polarização, que fazem com que seus potenciais de operação sejam menores do que os esperados em suas atividades. Estes processos podem ser vistos no gráfico da Figura 3. O chamado *crossover*, é representado pela faixa de queda mais ampla no gráfico (queda ôhmica), e envolve a resistência dos componentes da célula e também a possível passagem de combustível através do eletrólito; costuma ocorrer em células que operam em baixas temperaturas, como as PEMs, afeta muito o potencial de circuito aberto destas e acaba por criar uma corrente interna na célula, que leva a queda no potencial, já que ocorre fluxo no sentido inverso ao da reação global [8].

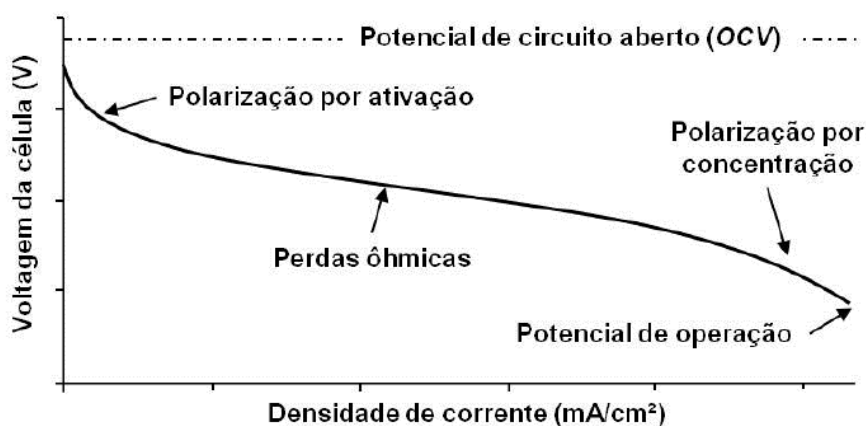


Figura 3: Queda de potencial de uma célula a combustível em operação (adaptado [8])

A polarização por ativação é diretamente relacionada às taxas com que ocorrem as reações eletroquímicas e é controlada pela cinética destas na superfície dos eletrodos, especialmente no cátodo, pois nele as reações são mais lentas. A transferência de elétrons através da dupla camada, a dessorção dos produtos e a natureza da superfície dos elétrons são outros fatores que contribuem para a queda do potencial [8,9].

Com o consumo dos reagentes nos eletrodos, ocorrem variações nas concentrações iniciais dos gases combustíveis, formando um gradiente de concentrações que pode levar a quedas bruscas no potencial de operação das células. Essa ineficiência de trocas gasosas leva a chamada polarização por concentração.

Já perdas ôhmicas acontecem com a resistência ao fluxo de elétrons, nos eletrodos, e principalmente com o fluxo de íons, no eletrólito. Afetada pelo design e montagem das células,

pode ser atenuada quando se aumenta a condutividade dos componentes da célula e se diminuí a distância entre os eletrodos, com o uso de um eletrólito mais fino. É uma ação governada pela Lei de Ohm [8].

3.2. MEMBRANAS TROCADORAS DE PRÓTONS

Estas membranas são responsáveis pelo transporte de prótons e a separação dos gases reagentes [2]. A sua principal função é promover uma barreira condutiva iônica ao gás combustível, promovendo o transporte de íons (prótons) na célula. Para poder ser utilizada como PEMs, uma membrana trocadora de próton necessita possuir uma série de características, como: alta condutividade iônica, baixa permeabilidade a combustíveis, boa estabilidade térmica e hidrolítica, excelente estabilidade eletroquímica em ambientes agressivos, considerável estabilidade morfológica e dimensional, suficiente absorção de água e inchaço moderado, fácil fabricação e preço competitivo [4].

Os materiais poliméricos utilizados para este fim são classificados de acordo com sua natureza química, e são os seguintes: ionômeros perfluorados, como exemplo a membrana Nafion®; polímeros parcialmente fluorados; membranas não fluoradas com estrutura principal aromática; hidrocarbonetos não fluorados; blendas poliméricas ácido- base [9].

A maioria das membranas comerciais disponíveis é baseada na estrutura do Nafion® devido ao ótimo comportamento que esta desempenha em trabalho [13].

3.3. NAFION

O polímero Nafion® tem sido desenvolvido pela empresa DuPont desde a década de 1960 e é dos materiais condutores de prótons mais comerciável e estudado atualmente. Sendo o coração das células a combustível, é o componente mais caro desta. Por sua alta estabilidade eletroquímica, baixa permeabilidade a reagentes, alta condutividade iônica e habilidade em prover isolamento eletrônico, o Nafion® é utilizado em várias outras aplicações na indústria. Mesmo com seu alto custo, por possuir tantas qualidades, ainda é o mais empregado em células do tipo PEM [14].

A membrana de Nafion® é baseada na copolimerização do tetrafluoretileno e um monômero funcional fluorado (éter de vinil). O grupo ácido sulfônico funcional é introduzido através de grupos funcionais fluoreto sulfonil (SO_2). O comprimento da cadeia lateral, a composição da cadeia principal e o processamento do filme determinam as propriedades finais

da membrana polimérica eletrolítica. A cadeia perfluornada fornece estabilidade mecânica e química, o grupo do éter a estabilidade, enquanto os grupos de ácido sulfônico rendem alta condutividade iônica. Os grupos ácidos são fixados no polímero e não podem deixá-lo, enquanto os contraíons (H^+) são livres para migrar e podem rapidamente ser trocados por outros íons. A Figura 4 mostra a estrutura química do polímero, sua fórmula molecular pode ser escrita como $C_{20}F_{39}O_5S$, e possui valores de T_g entre 120° e $150^\circ C$ [14].

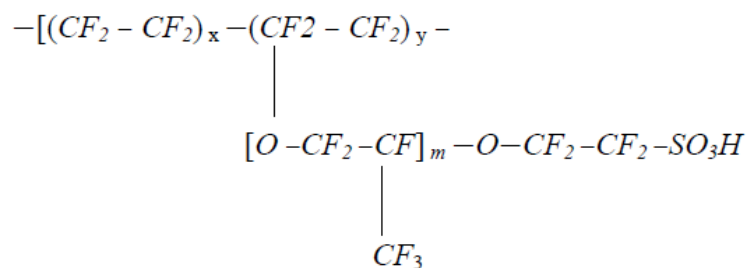


Figura 4: Estrutura química do Nafion® (adaptado [15])

A maior eficiência da membrana Nafion® acontece quando esta trabalha em temperaturas entre 80° e $100^\circ C$; também necessita estar sempre hidratada para que a troca de prótons ocorra corretamente através dela. Por não ter hidrogênios ligados aos carbonos da cadeia principal, o polímero se torna insolúvel em água e quimicamente estável em várias faixas de pH e temperaturas. Devido a afinidade química com a água, os grupos ácidos sulfônicos presentes na estrutura constroem pontes de hidrogênio, que se tornam responsáveis pelo transporte dos íons H^+ livres no interior da membrana, facilitando a geração de um potencial elétrico durante o funcionamento da célula [9].

Segundo modelo citado em Löser [9], pode-se observar na Figura 5 a estrutura da Nafion® em condições de baixa e alta umidade. Nestas condições, é possível identificar canais ou caminhos preferenciais de condução de prótons. Como as demais membranas a base de ácido persulfônico, o Nafion® apresenta uma estrutura bifásica, tendo como fase contínua a hidrofóbica (responsável pela resistência da membrana) e na fase dispersa a fase hidrofílica, contendo os grupos sulfônicos. Esta que funciona como um reservatório de moléculas de água, promovendo a dissociação dos prótons dos grupos sulfônicos ácidos e, conseqüentemente, a alta mobilidade protônica do ânodo até o cátodo.

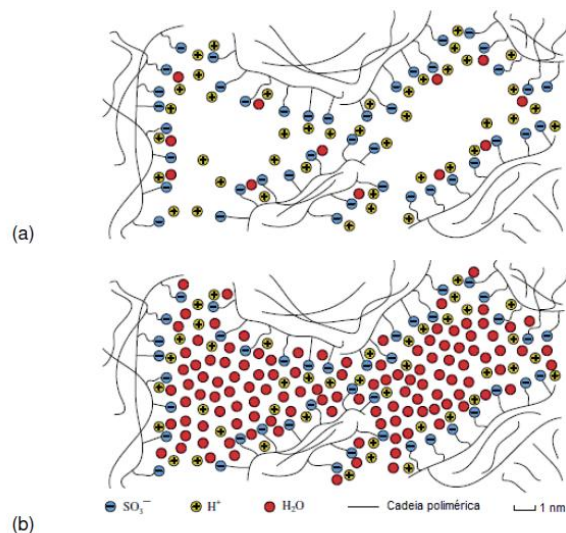


Figura 5: Representação da estrutura física da membrana Nafion® com (a) baixo teor de água e (b) alto teor de água; (adaptado de 9)

Um fator importante na hidratação das membranas é o diâmetro do domínio iônico, o chamado *cluster*. Este aumenta segundo o grau de hidratação, isto é, quanto mais moléculas de água são absorvidas, maior o número de grupos sulfônicos que são reorientados e acomodados na interface polímero-água, fazendo com que a relação interface polímero-água por grupo sulfônico permaneça constante mesmo com a variação da hidratação [9].

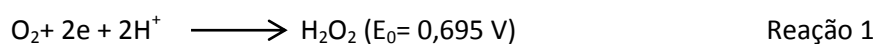
3.4. MECANISMOS DE DEGRADAÇÃO DE MEMBRANAS POLIMÉRICAS

Como já foi dito, a membrana polimérica é o coração da célula a combustível, já que é responsável pelo transporte de prótons do ânodo para o cátodo e atua como barreira a passagem dos gases reagentes evitando o contato entre estes. A curta vida útil da membrana é um dos maiores empecilhos para comercialização das células a combustível, especialmente na indústria automotiva. O desempenho das PEMFCs diminui gradualmente com a deterioração da membrana, especialmente o MEA, e dos demais componentes da célula. A deterioração das membranas inclui as degradações química, térmica e mecânica, que podem levar a redução da sua espessura e formação de poros no material, assim como uma diminuição da condutividade e o contato direto entre oxigênio e hidrogênio, levando a uma combustão exotérmica, um curto-circuito da célula e por fim uma degradação catastrófica do desempenho da célula [5].

3.4.1. Degradação química

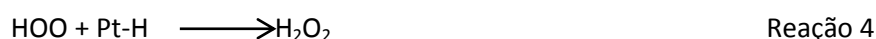
Apesar dos polímeros fluorados apresentarem ligações químicas estáveis e de altos valores energéticos, da ordem de 485 kJmol^{-1} para a ligação C-F, as membranas perfluorsulfonadas podem sofrer degradação química por radicais peróxidos, principalmente OH e OOH, formados durante a operação da célula a combustível pela redução parcial do oxigênio no ânodo.

O peróxido de hidrogênio (H_2O_2), especialmente na presença de íons metálicos, é um dos principais responsáveis por gerar estas espécies. Este é gerado em diferentes rotas nas células a combustível, como pela redução de dois elétrons de O_2 em sítios catalíticos, como partículas de platina, podendo ser afetado por fatores como a temperatura, concentração de gás, potencial e propriedades do catalisador. A reação 1 descreve esse processo.



Este mecanismo pode produzir H_2O_2 no lado do cátodo, nas condições normais de operação da célula. Porém este processo tem sido pouco acreditado como responsável por uma degradação significativa das membranas por muitos pesquisadores.

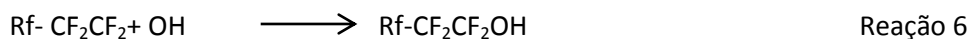
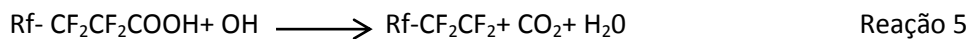
A principal rota de produção de H_2O_2 , proposta por *Wang et al*[5], sugere que o peróxido é gerado no eletrodo anódico, devido *crossover* do O_2 com o hidrogênio ligado ao catalisador de platina (Pt-H), e ocorre formação de peróxido de hidrogênio, conforme mostrado nas reações 2 a 4.



O H_2O_2 na presença de um metal (p.e. Fe) ou de contaminantes, forma radicais hidroxila e peróxido ($\bullet\text{OH}$, $\bullet\text{OOH}$) que atacam a membrana. A degradação do polímero pode ser dividida em três rotas principais: desmembramentos dos grupos terminais, cisão da cadeia e ataque aos grupos laterais.

A degradação por desmembramento de grupos terminais pode acontecer quando o hidrogênio é subtraído do radical hidroxil do grupo terminal ácido carboxílico, resultando em um radical fluorocarbono, gás carbônico e água. Seguindo, como pode ser visto na sequência de reações de 5 a 8, o fluorocarbono pode reagir novamente com outra hidroxila para formar um intermediário que se rearranja em um ácido fluoreto e a um equivalente fluoreto de

hidrogênio. A hidrólise do ácido fluoreto gera um segundo equivalente HF e outro grupo terminal carboxílico, que pode estar sujeito a posterior degradação.



Já a degradação por cisão de cadeia principal, em vários pontos, leva a formação de novos grupos terminais instáveis do polímero, e pode ocorrer por dois mecanismos principais: mecanismo do radical sulfonil e mecanismo do radical hidrogênio. A decomposição da cadeia principal começa pelos grupos carboxila, que formam novos grupos carboxila. A cisão da cadeia principal dos grupos carboxila em vários pontos pode levar a várias outras reações de desmembramento. O número de cisões que podem acontecer está associado com o tempo em que a membrana fica exposta ao contato com o H₂O₂ [5].

3.4.2. Degradação mecânica

São muitas as possíveis causas de degradação mecânica em membranas poliméricas utilizadas em células a combustível, como, p. e., *stress* local, variações na temperatura e umidade, contaminações com impurezas durante o processamento, degradação química, entre outros. Este prejuízo ao material pode levar a um rápido contato dos reagentes e a reações indesejadas, provocados por pequenos buracos formados na membrana.

Como nas células a combustível a membrana fica localizada entre duas placas bipolares, esta situação acaba gerando uma situação de *stress* compressivo na membrana, que pode modificar sua resistência. No caso das membranas de Nafion[®], a resistência tende a aumentar nesta situação, e também é acompanhada de um aumento da compressão elástica. A condutividade da membrana decai somente quando ela é forçada a um inchaço anisotrópico ao longo do plano paralelo da sua superfície. Em complemento ao efeito da compressão no decaimento da condutividade, as membranas poliméricas submetem-se a fluência, que pode levar a um afinamento de sua espessura, formação de pequenos buracos e outras falhas; este *stress* local provoca uma não uniformidade das membranas Nafion[®]. A absorção de água nas membranas também pode levar a uma fluência da membrana por *stress*, já que esta causa um inchaço, criando zonas de pressão ao longo das camadas do eletrodo e das placas bipolares.

Temperatura e umidade são fatores que podem modificar a configuração molecular do polímero da membrana, afetando em longo prazo suas propriedades mecânicas e desempenho, e com isso também o desempenho das células a combustível. Observações a partir do estudo da análise de difração de raios- X do Nafion® mostram um decréscimo do valor do pico característico ($2\theta=18^\circ$), com a diminuição da temperatura de umidificação do H_2/O_2 ; além disso, a desidratação em algumas áreas leva a destruição da estrutura cristalina da membrana. Segundo a ficha técnica da DuPont sobre as membranas de Nafion®, a resistência a tração e o módulo da N115 úmida sofrem um decréscimo de 34 para 25 MPa e 114 para 64 Mpa, respectivamente, quando a temperatura do sistema sobe de $23^\circ C$ para $100^\circ C$. A uma temperatura de $23^\circ C$, por exemplo, os valores de resistência a tração e o módulo de amostras de membrana a 50% de umidade relativa decaem de 43 para 34 MPa e 249 para 114 MPa para amostras de membrana em equilíbrio na água. Quando em baixas temperaturas, a água atua como um plastificante da membrana, já em altas temperaturas ela a enrijece, pois são formadas ligações do tipo pontes de hidrogênio. Além disso, a temperatura de transição vítrea de regiões iônicas aumenta com o acréscimo de atividade da água.

Devido aos quatro pontos em que é fixada, durante a operação das células a combustível, acontecem muitas variações na temperatura e umidade das membranas, que podem levar a variações nas dimensões e correspondentes ciclos de tensão e *stress*. Segundo investigações, o *stress* resultante dos ciclos temperatura não seria responsável unicamente por degradações mecânicas nas membranas, mas juntamente com ciclos de variação de umidade, pode aumentar significativamente esta degradação.

A presença de cátions contaminantes monovalentes ou bivalentes é outro fator responsável por afetar as propriedades mecânicas das membranas perfluorosulfonadas. Autores afirmam que a rigidez e a resistência ao escoamento das membranas aumentam proporcionalmente ao aumento do raio do cátion. Este fenômeno é atribuído a uma reticulação física que ocorre nos *clusters*, já que cátions grandes têm maiores áreas superficiais livres/disponíveis para reticular, reduzindo a mobilidade da cadeia do polímero e aumentando a rigidez e a resistência do mesmo. A alta reticulação induzida pela presença dos cátions torna a membrana quebradiça, diminuindo o desempenho da membrana e da célula a combustível, assim como a cinética do ânodo e do cátodo, fluxo de água e condutividade protônica [5].

3.4.3. Degradação térmica

Benefícios ocorrem às PEMFCs quando estas trabalham em altas temperaturas, incluindo reações mais eficientes nos eletrodos, gestão de água e resfriamento simplificado do

sistema e também aumento da tolerância a CO. Porém é necessário que as membranas tenham alta estabilidade para operar em temperaturas superiores, já que a combustão catalítica e a falta de fornecimento dos gases reagentes podem provocar uma concentração de calor em determinadas regiões, levando a degradação térmica do material [5]. Para se ter uma boa hidratação, a condição ótima de operação da célula deve acontecer entre 60 e 80°C, mas outros parâmetros como rápido *startup*, performance estável e fácil operação a temperaturas baixíssimas, são buscados para que ocorra uma maior comercialização das células a combustível em veículos e aplicações de energia portátil [3].

A estrutura da cadeia principal do Nafion®, composta por politetrafluoretilenos, garante uma boa estabilidade ao polímero, até temperaturas próximas a 150°C, devido as fortes ligações C-F e ao efeito de blindagem atribuído a alta eletronegatividade dos átomos de flúor. A alta temperatura, a decomposição do Nafion® começa pelos grupos ácidos sulfonados. Também já foram detectadas, nestas altas temperaturas, rupturas iniciais das ligações C-S, produzindo dióxido de enxofre, radicais OH e um radical a base de carbono, que fica disponível para futuras clivagens.

Para que a maior comercialização das células a combustível aconteça, as membranas também devem ter um bom comportamento a baixas temperaturas, durante ciclos térmicos. Foi sugerido que existem 3 tipos diferentes de estados de água presente nas membranas, e, esta água livre que não está necessariamente ligada a estrutura da cadeia principal do polímero, pode congelar abaixo de 0° C. Autores afirmam que apenas uma parte da água presente congela, e que o resistente contato entre a membrana e o eletrodo diminuí depois de ciclos térmicos, mas a condutividade iônica não é afetada. Entretanto, depois de aproximadamente 385 ciclos térmicos, com temperaturas variando entre -40°C e 80°C, a condutividade iônica, a impermeabilidade do gás e a resistência mecânica das membranas de Nafion® decaem, até levar a falhas catastróficas. A transformação de fase e as variações no volume de água, devido aos ciclos de congelamento e descongelamento, são determinantes na duração de vida útil da membrana [3].

Autores propõem que algumas formas de degradação química não podem ser as únicas justificativas de degradação, por isso propõem alguns mecanismos de degradação térmica: *crossover* do hidrogênio e do oxigênio no catalisador de platina pode resultar em calor de combustão, levando a degradação térmica ou oxidação da membrana. Este calor de combustão gerado é capaz de levar a graduais danos microscópicos na membrana, resultando

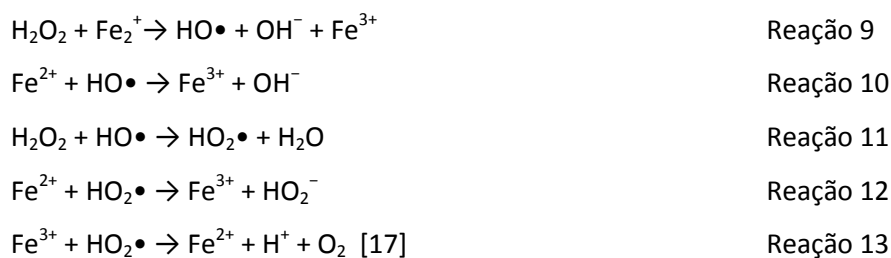
em degradação térmica; o H₂O₂ formado pela combustão catalítica leva a uma degradação química [5].

3.5. CARACTERIZAÇÃO DA DEGRADAÇÃO DAS MEMBRANAS POLIMÉRICAS

3.5.1. Teste Fenton

Por ser rápido, de fácil controle das variáveis, por não causar danos a amostra e não sofrer com a interferência da platina durante a análise, o Teste Fenton é o mais empregado no estudo da degradação de membranas poliméricas trocadoras de íons.

O ensaio acontece com o Reagente Fenton, uma solução de H₂O₂ e catalisadores de íons ferro (mesmo em concentrações na ordem de ppm), que provoca a oxidação química em compostos orgânicos. As reações podem acontecer em um simples reator, sem maiores necessidades de controle de temperatura ou pressão do sistema [16]. As reações envolvem as seguintes etapas:



Após expostas ao reagente, as membranas são analisadas por FRR e *scanning electron microscopy* (SEM). As análises mostram que as membranas perfluorsulfônicas degradam severamente devido aos radicais gerados nas reações indicadas acima [5], como já foi comentado nos itens da seção 3.4.

Segundo estudos já feitos na estabilidade da membrana Nafion® pela reação Fenton, tanto a cadeia principal quanto os radicais são decompostos com velocidades próximas pelo ataque das hidroxilas. Também já foi comparado dois métodos (solução e troca iônica) da reação Fenton para promoção da degradação e ambos mostraram causar o mesmo dano na membrana, que perde mais de 20% de seu peso original ao final dos ensaios [18].

Entretanto, deve ser observado que este mecanismo de degradação, provocado pelo Reagente Fenton, provavelmente é diferente do que realmente acontece nas células a combustível. Isto porque os grupos sulfônicos da membrana reagem com os íons de ferro quando encharcados pelo reagente, e estes íons ferrosos substitutos na membrana devem ter um mecanismo de degradação diferente [5]. Outras desvantagens do método são a dificuldade

em avaliar o fator de aceleração e a falta de efeitos mecânicos sob as membranas, revelando resultados que não estão diretamente relacionados com a vida útil das membranas nas células a combustível [18].

3.5.2. Taxa de liberação de Fluoreto (FRR)

O FRR (*Fluoride Release Rate*) é uma boa alternativa para a avaliação da estabilidade e da expectativa de vida útil das membranas poliméricas, podendo indicar problemas em relação a ataques químicos.

A presença de íons fluoretos na água resultante do processo de geração de energia pode indicar que o polímero está sofrendo com um ataque químico. Para o ensaio, é coletada a água de ventilação que circula do ânodo para o cátodo, que pode ser analisado por cromatografia, eletrodo íon-seletivo ou outros equipamentos. Após, é calculada a taxa de emissão de íons fluoreto, a partir da concentração de íons fluoretos e do volume de água da amostra [5].

3.5.3. Voltagem de Circuito- Aberto (OCV)

O OCV (*Open- Circuit Voltage*) tem se mostrado um teste fácil, *in situ*, sendo um método acelerado para testar a durabilidade de membranas. Entretanto, comparado a outros métodos, é menos seletivo e muito menos quantitativo.

O OCV inicial teórico de H₂ das células a combustível, em condições normais de operação, é de aproximadamente 1,18 V a 80°C. Na prática, este valor é de 1 V, pois ao invés de potenciais de equilíbrio, os eletrodos mostram potenciais misturados do hidrogênio oxidado e do oxigênio reduzido, devido ao *crossover* que acontece entre eles.

Uma membrana estável irá mostrar valores de OCV quase lineares, já uma membrana degradada terá valores OCV decaindo com o aumento de falhas no material [5].

3.6. ULTRASSOM

O ultrassom é definido como uma onda sonora com frequência superior a 16 KHz (superior ao que o ouvido humano pode perceber), com o seu limite superior sendo considerado normalmente 5MHz para os gases e 500MHz para os sólidos e líquidos. A sua aplicação em ciências biológicas e físicas pode ser dividida em dois grupos: com baixa frequência ou ultrassom forte (20-100 KHz) e alta frequência ou ultrassom diagnóstico (2-10 MHz) [14].

O som é descrito com uma energia acústica que pode ser transmitida a qualquer meio, ao contrário da energia eletromagnética, que não pode ser transmitida na ausência de um meio. No caso do ultrassom, a energia é transferida por vibrações de uma molécula para a outra, que acabam por oscilar em torno da posição central, criando ciclos, com uma fase de compressão e outra de expansão, também chamada de rarefação. A frequência f expressa o número de ciclos que ocorrem durante um segundo e pode ser calculada pela Equação 1.

$$f = \frac{c}{\lambda} \quad \text{Equação 1}$$

3.6.1. Transmissão acústica

O fluxo conhecido como “transmissão acústica” acontece pela propagação de ondas ultrassônicas em um fluido e pode ser descrito como um fluxo constante, produzido pela transferência de quantidade de movimento de ondas harmônicas para o fluido. Acontece devido à presença de barreiras ou pelo amortecimento das ondas, e seu efeito não é linear, já que quando uma onda encontra uma barreira, esta constrói uma camada limite acústica, análoga à camada limite em mecânica dos fluidos.

O perfil de transmissão acústica gerado depende das características da onda, podendo ser longitudinal ou transversal, e também da forma camada limite acústica e da direção do fluxo acústico. Altas amplitudes de onda geram altas velocidades de propagação, gerando regiões turbulentas e a chamada cavitação acústica em fluidos como a água [19].

3.6.2. Cavitação acústica

O som propaga-se através de um meio, criando assim uma série de regiões compressivas e rarefeitas. Durante a compressão, as moléculas presentes no meio são forçadas a aproximarem-se, enquanto durante a rarefação a afastarem-se. Se em um líquido a pressão de rarefação (pressão negativa), for maior do que as forças coesivas entre as moléculas (tensão superficial), bolhas de cavitação acústica são geradas, crescendo durante os ciclos de rarefação e colapsando durante os ciclos de compressão, como pode ser visto na Figura 6. Com o colapso destas bolhas, uma grande quantidade de energia é liberada, gerando rapidamente temperaturas locais muito altas, de cerca de 5000K e pressões de acima de 2000 atmosferas. Logo após este colapso, forma-se uma onda de choque na interface bolha e líquido.

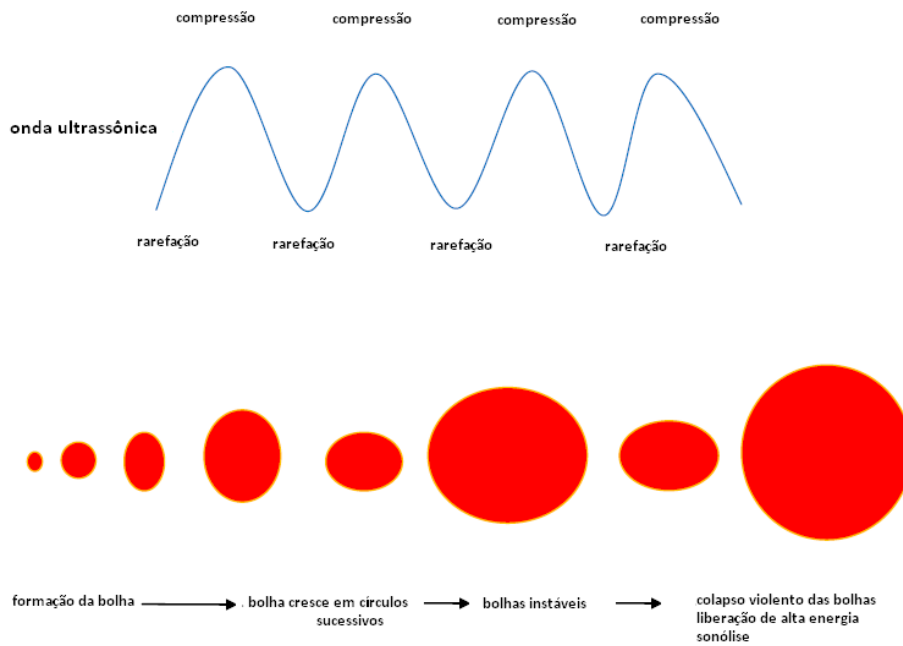


Figura 6: Ciclo de formação de bolhas durante a cavitação (adaptado 14)

A chamada cavitação transiente acontece quando a intensidade de ondas ultrassônicas aplicada sobre um líquido é superior a 10 W/cm^2 . Assim, em um sistema isotérmico, as bolhas crescem no ciclo rarefeito e colapsam, adiabaticamente, no próximo ciclo compressivo. As temperaturas e pressões, locais e instantâneas, são da ordem de 10^3 , porém os valores máximos possíveis de ocorrer podem ser calculados com as Equações 2 e 3 a seguir:

$$P_{max} = P P_m \frac{\gamma-1}{P} \frac{\gamma}{\gamma-1} \quad \text{Equação 2}$$

$$T_{max} = T P_m \frac{\gamma-1}{P} \frac{\gamma}{\gamma-1} \quad \text{Equação 3}$$

Onde P_m é a pressão no momento do colapso, P a pressão na bolha quando ela possui o máximo tamanho e normalmente é igual a pressão de valor P_v do líquido. A razão entre as capacidades caloríficas (C_p/ C_v) do gás dissolvido é representada pela letra γ e T é a temperatura ambiente.

Já na dita cavitação estável, a intensidade das ondas ultrassônicas é inferior aos 10 W/cm^2 e as bolhas não colapsam no ciclo compressivo; o que ocorre é que elas oscilam na frequência de ressonância até chegarem a um tamanho em que emergem até a superfície,

quando se rompem. Este é o princípio básico para a desgaseificação de líquidos por ultrassom. [19].

3.6.3. Fatores que influenciam na cavitação acústica

A seguir são listados alguns fatores que podem influenciar a eficiência da cavitação acústica.

3.6.3.1. Frequência

O aumento da frequência provoca um decréscimo do tempo dos ciclos de compressão e rarefação disponíveis para a nucleação, crescimento e colapso das bolhas. Este tempo menor dificulta os ciclos de cavitação, gerando menos energia e com isso diminuindo a eficiência do processo [20].

3.6.3.2. Solvente

Para que a nucleação das bolhas aconteça no processo de cavitação acústica, é preciso que ela seja maior do que a tensão superficial do líquido. Quanto mais viscoso for o líquido, maior sua tensão superficial e maior deve ser a intensidade das ondas ultrassônicas aplicadas. Como já foi dito, ao sofrer cavitação, as bolhas existentes em um líquido geram altas temperaturas e pressões; porém, se a intensidade das ondas ultrassônicas for mantida constante, quanto menor a tensão superficial, maior a eficiência da cavitação.

A pressão de vapor do solvente também é importante, já que quanto maior seu valor, menores serão os valores de temperatura e pressões (dados pelas Equações 2 e 3) e menor será a eficiência de cavitação. Isto porque acontece um amortecimento das bolhas durante o rompimento pela difusão de gás para dentro delas mesma.

3.6.3.3. Temperatura

O aumento da temperatura do sistema pode provocar a diminuição de energia necessária para provocar a cavitação acústica e acabar aumentando a pressão de vapor do solvente. Com isso, os máximos de temperatura e pressão, assim como a eficiência de cavitação, serão menores.

3.6.3.4. Presença de gás dissolvido no líquido

Além dos gases dissolvidos quando acontecem altos valores de γ (gases monoatômicos) visto nas Equações 2 e 3, existem outros fatores também importantes, como: a solubilidade do gás no líquido, a difusividade do gás para as bolhas e a fração molar do gás dissolvido no solvente. Quanto maiores forem os valores destes fatores, menor será a eficiência de cavitação, já que possuem comportamento semelhante a pressão de vapor do solvente, amortecendo o colapso das bolhas.

3.6.3.5. Pressão Externa

Um aumento da pressão hidrostática externa significa a necessidade de maior potência e intensidade para provocar cavitação no líquido. Como já foi descrito nos itens anteriores, se a potência e a intensidade forem mantidas constantes, quanto maior a pressão hidrostática externa, menor será a eficiência de cavitação acústica do líquido [19].

3.7. SONOQUÍMICA NA DEGRADAÇÃO DE POLÍMEROS

A sonoquímica é o ramo da química que estuda os efeitos das ondas ultrassônicas sobre sistemas químicos. O colapso das bolhas geradas pelo ultrassom pode gerar altas tensões de cisalhamento e forças hidrodinâmicas que tem a capacidade de modificar estruturas químicas [19]. Envolve o conhecimento de áreas de processos catalíticos e de sínteses, para a geração de novos produtos, assim como, devido ao fenômeno da cavitação, erosão, emulsificação, degradação molecular, sonoluminescência e melhorias da sonoquímica de reatividade única, devido ao colapso das bolhas.

Além de aplicações mais usuais, como sonografias e limpeza de objetos, o ultrassom tem sido utilizado também na indústria para determinar a espessura de objetos, tanto metálicos como poliméricos, e como solda para juntar polímeros. Nos últimos 20 anos, tem-se noticiado o uso do ultrassom também para fabricação de metais nobres e catalisadores, preparando materiais para células a combustíveis ou melhorando o transporte de massa de espécies de eletrodos ativos de solução para superfície de eletrodos de célula a combustível [14].

A degradação de polímeros por sonoquímica tem se mostrado um interessante processo, já que não provoca mudanças na natureza química do polímero e a redução no peso molecular acontece apenas dividindo as ligações químicas mais suscetíveis [21].

Os primeiros registros do uso da energia do ultrassom na degradação de polímeros são datados de 1930, quando foram empregados em polímeros naturais, resultando na redução da viscosidade. A degradação também pode ser empregada no processamento de polímeros, como um método alternativo para controle da taxa de polimerização e determinação de propriedades finais, assim como na redução de alto peso molecular. Mesmo quando o polímero irradiado é isolado e redissolvido, a sua viscosidade continua mais baixa do que quando comparada com soluções não irradiadas. A maioria dos efeitos em Sonoquímica provém da cavitação, e os efeitos envolvidos no controle do peso molecular podem ser

atribuídos ao grande gradiente de cisalhamento e ao choque das ondas geradas pelo colapso das bolhas de cavitação.

Portanto, a degradação dos polímeros poder ser causada por fatores como: forças hidrodinâmicas da cavitação, ou seja, a energia do choque das ondas na implosão das bolhas; o cisalhamento na interface das bolhas pulsantes e a associação do aumento térmico e de pressão dentro e entre as bolhas.

Alguns artigos abordam o assunto. Price e Smith [22], por exemplo, utilizaram a técnica na degradação de Poliestireno dissolvido em tolueno, divulgando resultados que mostraram que a massa molar limite e a polidispersividade do polímero após a degradação podem ser manipulados pelas condições experimentais, como o tipo de gás dissolvido, temperatura do sistema, intensidade do ultrassom, concentração da solução e o solvente a ser utilizado. Além do aumento da potência do ultrassom provocar aumento da taxa de degradação, os autores também afirmam que a degradação é mais efetiva para gás inerte, baixas temperaturas, concentrações e viscosidades.

Koda *et al.* [23] avaliaram a degradação de polímeros como o pullulan, poli(óxido de etileno) e polivinilpirrolidona, todos solúveis em água, analisando o mecanismo de degradação através do modelo de Glynn. O poli(óxido de etileno) apresentou a maior taxa de degradação, em torno de $0,076 \text{ min}^{-1}$, indicando que suas cadeias poliméricas se rompem mais facilmente que os demais estudados. Os outros dois polímeros analisados, pullulan e polivinilpirrolidona, apresentaram taxas de degradação próximas, cerca de $0,03 \text{ min}^{-1}$, concluindo-se com isso que a taxa de degradação de polímeros solúveis em água é dependente da estrutura molecular e da flexibilidade do polímero.

Já Vaibhav Desai *et al.* [24] estudou os impactos de um transdutor ultrassônico na degradação do polipropileno. Para tanto, variou a concentração do polímero (0,5%,1,0%,1,5%), o volume da solução (50 ml, 75 ml e 125 ml) e também o solvente utilizado (p-xileno e decalin). Foi constatado que a menor massa molar foi atingida pelo sistema do polipropileno dissolvido em p-xileno e com as menores concentrações e volumes.

4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

A seguir será descrita a metodologia empregada durante o desenvolvimento do trabalho, assim como matérias primas utilizadas, reagentes, equipamentos para os procedimentos e análises que ajudaram na caracterização dos resultados.

Todos os experimentos foram realizados no Laboratório de Materiais Poliméricos (LAPOL), ligado ao Departamento de Engenharia de Materiais da UFRGS. As análises de FTIR foram realizadas no equipamento do Laboratório de Materiais Cerâmicos (LACER), ligado ao mesmo departamento.

4.1. Materiais

Para os experimentos foram utilizados os seguintes produtos químicos:

- Solução Nafion[®] (1100 EW, 15 wt. %, Ion Power, Inc. Liquion[™]);
- n-propanol (Dinâmica Química Contemporânea Ltda);
- 2- propanol (Vetec Química Fina);
- metanol (Anidrol Produtos para laboratório);
- éter de petróleo (Aldrich Chemical Comapny, Inc);

4.2. Determinação da potência absorvida pelo solvente

A potência absorvida pelo solvente líquido foi feita visando quantificar a energia ou potência absorvida pelo meio quando sob sonificação. Para tanto, o experimento foi realizado dentro de uma espécie de reator, como se pode observar no esquema e na foto da Figura 7.

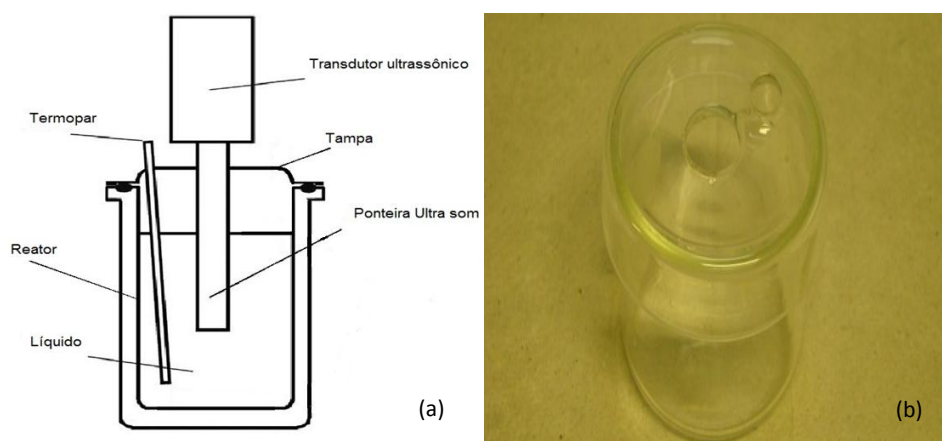


Figura 7- Esquema da montagem do experimento (a); imagem fotográfica do reator de vidro utilizado nos experimentos (b);

O reator foi construído a partir da base de um Becker de 250 mL, cortado no sentido horizontal, a altura de 5 cm. A tampa do reator foi feita sob medida, pela oficina de vidros do Instituto de Física da UFRGS, com duas pequenas aberturas circulares, uma para a inserção da ponteira do ultrassom, com 16 mm de diâmetro, e outra com 9 mm de diâmetro, possibilitando a inserção de equipamentos para medição da temperatura da solução dentro do reator. A tampa foi feita com vidro de boro-silicato, possibilitando a exposição do equipamento a maiores variações de temperatura.

O equipamento de ultrassom utilizado foi um do tipo sonda, da marca Vibra-cell VCX 750 (Figura 8), com frequência de 20 KHz, probe de 13 mm, potência de 750 Watts e amplitudes de onda de 20 e 40%. Foi utilizado o termopar acoplado ao equipamento para a medição da temperatura da solução dos solventes dentro do reator.



Figura 8- Imagem fotográfica do equipamento de ultrassom utilizado nos experimentos

O experimento então aconteceu quando 50 mL da solução dos solventes foram adicionadas ao reator e mediu-se a temperatura do sistema a cada 5 minutos após o equipamento de ultrassom ter sido ligado. O experimento durou 60 minutos no total. Com o término do experimento e de posse dos dados registrados, para amplitudes de 20 e 40%, foram gerados gráficos de temperatura versus tempo, onde a tangente da curva obtida é utilizada no cálculo da potência absorvida pelo líquido. Para tanto, foi utilizada a Equação 4, de acordo com o método calorimétrico proposto por *Margulis et al*[25].

$$\text{Potência} = (dT/dt) * Cp * m \quad \text{Equação 4}$$

Onde M e c representam a massa do líquido e seu calor específico, respectivamente.

4.3. Preparação das soluções poliméricas e irradiação com ultrassom

As soluções utilizadas no trabalho foram obtidas a partir de diluições da solução Nafion comercial contendo 15% do copolímero (tetrafluoroetileno-perfluorviniléter). Foram preparadas soluções com concentrações de 0,5; 2,0; 5,0 e 7,5% do copolímero utilizando-se como solvente uma mistura composta por 71% de água, 5% de n-propanol, 8% de 2- propanol, 0,5% de metanol e 0,5% de éter de petróleo.

As soluções poliméricas de Nafion[®], nas concentrações de 0,5; 2,0; 5,0 e 7,5%, foram submetidas a degradação por ultrassom no mesmo reator comentado da Figura 7.

Para isso, 50 mL de solução polimérica de cada concentração de polímero foram submetidos a sonificação em 30 e 60 min, e nas amplitudes de 20 e 40 %. A temperatura do sistema foi mantida constante em 30°C, utilizando-se para isso um banho termostático.

4.4. Caracterização das amostras

As soluções poliméricas, em suas diferentes concentrações, foram caracterizadas quanto a variação de suas viscosidades relativa médias pelo método de viscosimetria, variação da temperatura de transição vítrea por calorimetria diferencial de varredura (DSC), variação da temperatura de degradação por termogravimetria (TGA) e Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). As análises foram realizadas buscando valores comparativos entre amostras de referência (polímeros não degradados) e os polímeros ensaiados (submetidos a sonificação), buscando avaliar assim o grau de degradação das amostras.

4.4.1. Viscosimetria

Os ensaios de viscosimetria relativa foram realizados com um viscosímetro de Ostwald, número 75, de diâmetro capilar de 0,55 mm, com o sistema mantido a temperatura constante de 30°C. A estrutura utilizada durante os experimentos pode ser vista na Figura 9.

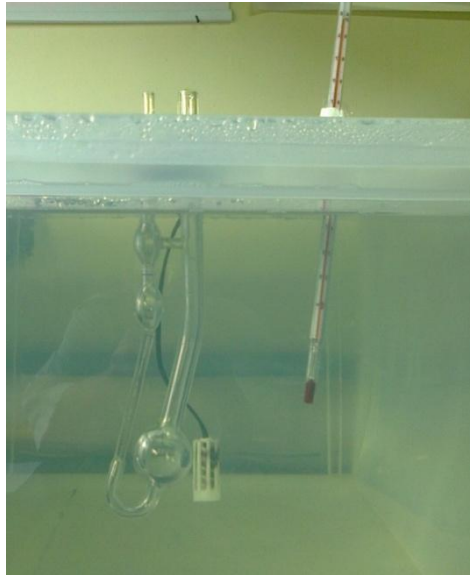


Figura 9- Imagem fotográfica do sistema para medidas de viscosimetria

Neste ensaio, foi medida a viscosidade relativa das soluções poliméricas através do tempo de escoamento entre as marcações no viscosímetro. No caso de soluções poliméricas, utiliza-se como referência o tempo de escoamento do solvente puro e faz-se uma comparação com o tempo de escoamento da solução para o cálculo dos valores finais de viscosidade relativa. O tempo de escoamentos do solvente puro também é um parâmetro para a escolha do número do diâmetro do capilar do viscosímetro utilizado nos ensaios.

4.4.2. Análise Termogravimétrica (TGA)

O objetivo da realização da análise termogravimétrica foi a avaliar se houve modificação do perfil de degradação do copolímero após exposição ao ultrassom. Para tanto, aproximadamente 15 mg da amostra foi submetida a uma taxa de aquecimento de 20°C/min, da temperatura ambiente até 1000°C, em atmosfera de nitrogênio, no equipamento TA Instruments, modelo TGA 2050. Foram determinados as temperaturas de degradação, o percentual de perda de massa relativa e quantidade de resíduo gerado.

4.4.3. Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

O comportamento térmico dos copolímeros foi analisado em um calorímetro da TA Instruments, DSC 2910, no intervalo da temperatura ambiente até 350°C com taxa de aquecimento e resfriamento de 10°C/min, sob atmosfera de nitrogênio. Foram analisadas aproximadamente 5 mg de cada amostra, para investigar possíveis modificações nas transições térmicas (variações na T_g do material), assim como eventos térmicos provenientes de transições físicas das mesmas, como perda de água, etc.

4.4.4. Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Foram obtidos espectros de FTIR de algumas das amostras degradadas. Para tal, as amostras foram analisadas em um espectrofotômetro modelo IRAffinity-1, da marca Shimadzu, na faixa de 4000 a 600 cm^{-1} . Com esta análise, investigou-se a presença de formação de grupos oxigenados gerados pela cisão das cadeias por ação do ultrassom, indicando a existência ou não de degradação do material.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Soluções contendo diferentes concentrações do copolímero usado na fabricação da membrana Nafion® foram chamadas neste trabalho de solução Nafion. As soluções Nafion foram preparadas a partir de solução comercial Nafion contendo 15% do copolímero tetrafluoroetileno-perfluorviniléter (Figura 10). As soluções Nafion foram submetidas ao ultrassom em diferentes condições, variando-se a amplitude de onda do equipamento (frequência de 20 KHz e potência de 750 W), e o tempo de exposição das amostras a radiação. A extensão da degradação causada no polímero submetido a energia do ultrassom foi avaliada comparando-se com a potência absorvida pelo solvente, pela variação da viscosidade das soluções, pela mudança na estrutura química por FTIR, pelo perfil do comportamento térmico por DSC, e pela variação do perfil da degradação térmica por TGA, em relação ao polímero não degradado.

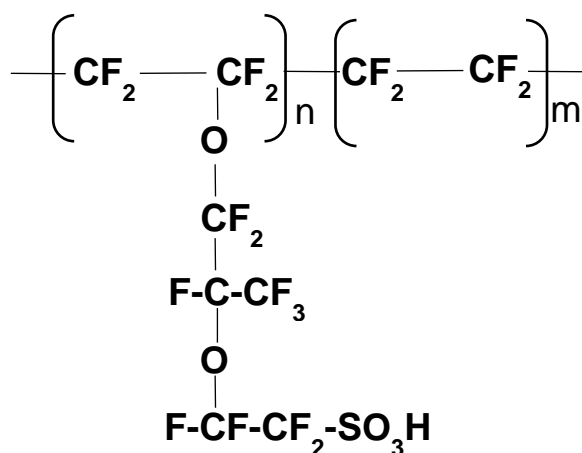


Figura 10 – Estrutura química do copolímero tetrafluoroetileno-perfluorviniléter ácido sulfônico

5.1. Potência absorvida pelo solvente

Antes de se realizar a degradação de uma amostra pelo ultrassom, há a necessidade de se conhecer qual é a energia ou a potência absorvida pelo solvente que será utilizado na preparação das soluções do polímero. Considerando que a água é o solvente majoritário, a potência absorvida pelo meio foi avaliada utilizando a água como o único líquido. Variou-se a amplitude de onda gerada pelo equipamento de ultrassom nas marcas de 20, 30 e 40%. Os resultados foram obtidos conforme técnica descrita no item 4.2, e podem ser vistos no gráfico da Figura 11. Pode-se ver nos resultados que, quanto maior a amplitude de onda que a água foi submetida, maior a energia absorvida pela mesma, sendo que o valor 40% foi estipulado como o máximo no estudo porque, acima deste valor, inicia-se um processo de evaporação do líquido durante o ensaio, afetando o mecanismo da sonoquímica.

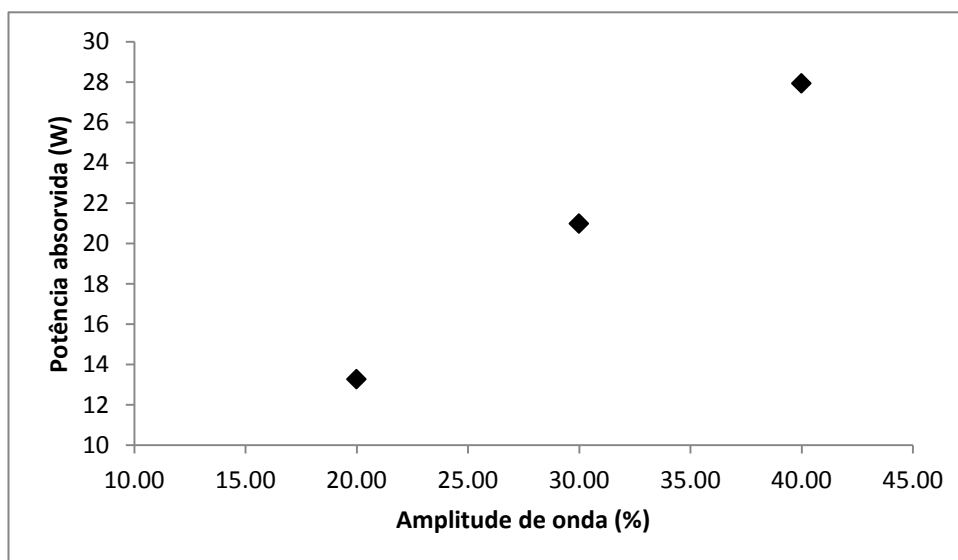


Figura 11- Potência absorvida pela água em função da amplitude

Considerando os resultados obtidos, optou-se por utilizar durante os experimentos com os solventes as amplitudes de 20 e 40%, com o objetivo de observar o comportamento dos mesmos em condições de maior absorção de energia e em condições onde o sistema absorveria menor potência cedida pelo ultrassom.

A Tabela 3 mostra os valores de potência absorvida pelo solvente, nas amplitudes de 20 e 40%, da água e das soluções Nafion 2%, bem como os valores de capacidade calorífica. Como esperado, as soluções submetidas a uma maior amplitude de onda apresentaram maior capacidade de absorção de energia, tendo maior valor de potência, quer seja para o solvente, como para as soluções contendo polímero.

Tabela 3- Potência absorvida e capacidade calorífica dos solventes e soluções poliméricas a 2% de Nafion

Amplitude: Meio líquido	Potência (W)	Cp (J/kg*K)
20%: água	13.27	4186
40%: água	27.9	4186
20%: solvente	1.46	659.23
20%: solvente+ Nafion 2%	1.08	410.216
40%: solvente	3.67	659.23
40%: solvente + Nafion 2%	2.25	410.216

Pelos valores, pode-se concluir que a capacidade calorífica de um líquido é uma função linear à absorção de energia pelo mesmo e que esta relação deve influenciar a eficiência do mecanismo de degradação em polímeros pelo método da sonoquímica.

5.2. Variação da viscosidade das soluções poliméricas

As Figuras 12 a 15 mostram a variação da viscosidade relativa das soluções Nafion 0,5; 2,0; 5,0 e 7,5%, respectivamente, *versus* o tempo de exposição destas ao ultrassom. Ressalta-se que a escala do eixo y das figuras diferem, para melhor observação dos resultados obtidos. Os experimentos foram realizados como descritos nos itens 4.2 e 4.4.1 anteriores.

Na Figura 12, observamos que as amostras das soluções Nafion 0,5% sofreram ação do ultrassom apresentaram, no geral, pouca variação dos valores de viscosidade em relação a amostra com mesma concentração de polímero que não passou pelo processo de degradação. A exceção foi a amostra que foi degradada durante 60 min, a uma amplitude de 40%, mostrando uma redução de aproximadamente 10% da viscosidade.

O aumento da viscosidade na amostra degradada durante 30 min, a uma amplitude de 20%, pode ter acontecido devido a uma recombinação dos radicais gerados no processo de cisão das cadeias durante a exposição da amostra ao ultrassom, onde as ligações das cadeias foram rompidas pela ação do ultrassom, e que, por terem modificado a estrutura do polímero, podem ter aumentado a viscosidade do material quando se recombinaram.

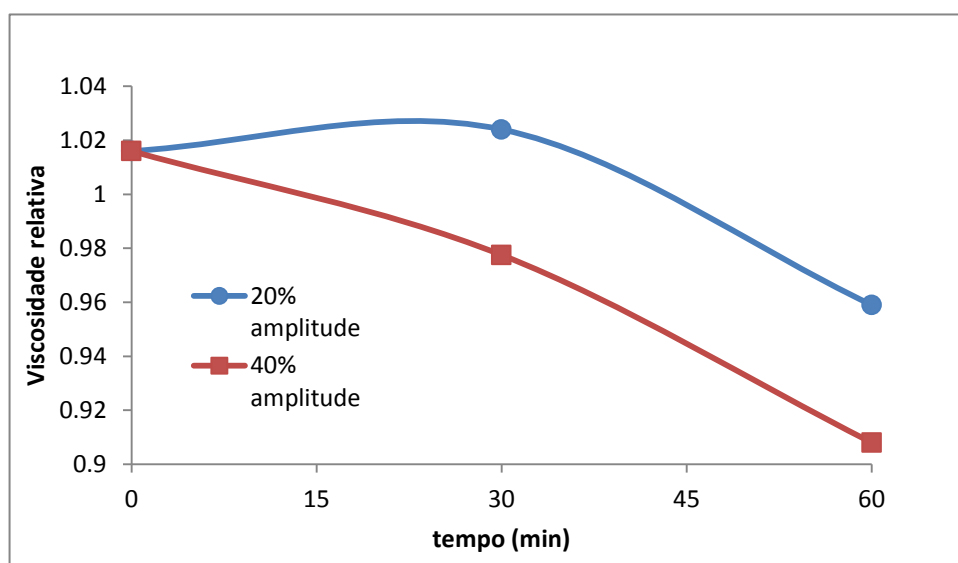


Figura 12- Viscosidade relativa das soluções Nafion 0,5% em função do tempo de irradiação com ultrassom

Para as soluções mais concentradas, p.e. solução Nafion 2%, já foi possível observar uma ação mais clara da degradação por ultrassom. A Figura 13 mostra este comportamento. Em todas as variações de parâmetros pode-se observar a degradação das amostras, sendo que a amostra que foi exposta a sonificação por 30 min, a uma amplitude de onda de 40% teve o

processo mais efetivo, com uma redução de cerca de 13% no valor da viscosidade em relação a amostra referência.

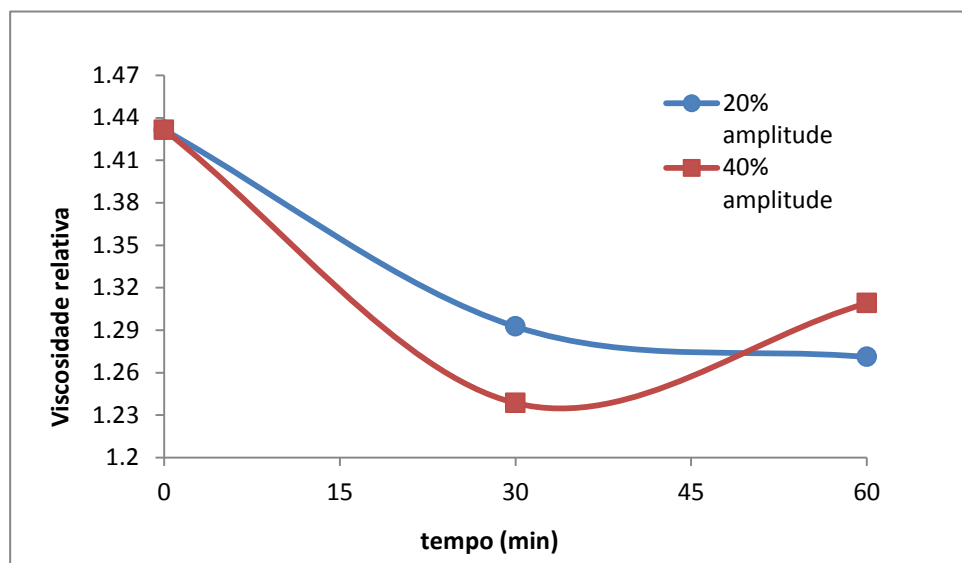


Figura 13- Viscosidade relativa das soluções Nafion 2% em função do tempo de irradiação com ultrassom

Mesmo que ainda tendo um valor menor do que a viscosidade da amostra referência, a solução que foi submetida a 60 min de sonificação, a uma amplitude de onda de 40%, apresentou um valor de viscosidade média maior do que a solução que foi submetida apenas 30 min na mesma condição de amplitude (1,81 e 1,62, respectivamente).

Este comportamento é semelhante ao reportado por *Momand et al.*[14] em seus experimentos, nos quais a degradação das soluções de Nafion nem sempre apresentaram decaimento linear com o tempo de exposição da solução para uma mesma potência. Tal comportamento pode ser explicado relacionando-se a potência fornecida pelo ultrassom com a energia para o colapso das bolhas de cavitação. Se a energia fornecida pelo ultrassom excede o limite da cavitação, da tensão superficial das bolhas, acontece um aumento das forças de cisalhamento geradas pelo rápido movimento do solvente na solução e que são responsáveis pela quebra das ligações químicas do polímero. Uma despolimerização resulta em novos veículos para polimerização, que podem justamente ser obtidos com a aplicação do ultrassom. Os produtos obtidos serão consequência dos parâmetros de utilização do equipamento, mas também presença, ou ausência, de grupos funcionais na cadeia do polímero. Em seu estudo, *Momand* [14] observou que após 10 min de exposição de uma solução Nafion 2,5%, ocorreu uma diminuição de 7,5% da viscosidade do material, mas que após 30 min, esta mesma solução apresentou valores de viscosidade superiores. Entretanto, com um total de 120 min de exposição da mesma solução, os valores de viscosidade voltaram a cair significativamente. Tal

comportamento mostra que o polímero, durante a exposição ao ultrassom, está sujeito a formação de ligações cruzadas, que causam um aumento da massa molar, e após sofrer degradação com cisão de cadeia, levam a diminuição da massa molar.

A Figura 14 mostra a variação da viscosidade da solução Nafion 5%, a qual apresentou comportamento diferente com relação a amplitude de onda aplicada ao sistema. As soluções submetidas ao ultrassom com uma amplitude de onda de 20% sofreram pouca degradação, pouco mais de 1% em relação a viscosidade da amostra de referência. Já nos experimentos com as amostras submetidas a 40% de amplitude de onda, observou-se um aumento dos valores de viscosidade em relação à amostra de referência, que não passou pela ação do ultrassom. Neste caso houve um aumento da massa molar do polímero devido a formação de ligações cruzadas entre as macromoléculas.

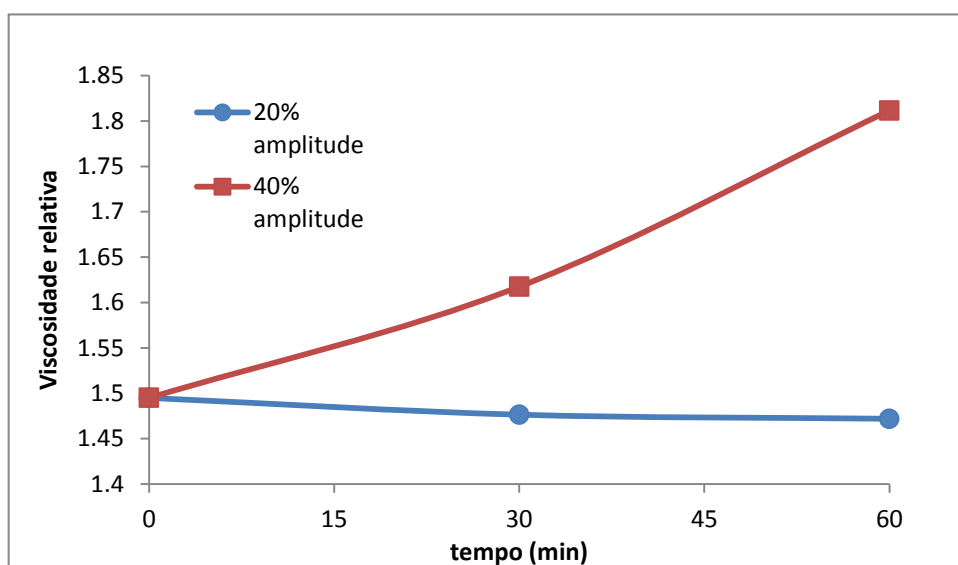


Figura 14- Viscosidade relativa das soluções Nafion 5% em função do tempo de irradiação com ultrassom

Por outro lado, quando se aplica alta amplitude de onda no sistema, ocorre um aumento na quantidade de bolhas geradas durante o processo de cavitação, entretanto isso não significa uma maior eficiência da degradação. Se muitas bolhas forem geradas ao mesmo tempo, não haverá tempo suficiente entre os ciclos de rarefação para o colapso total das bolhas, diminuindo a quantidade de energia gerada por este mecanismo.

O aumento dos valores de viscosidade observados nas soluções com 5% de polímero, submetidas a 40% de amplitude de onda, podem ser justificados devido a ruptura de macromoléculas, formando macroradicaís que se recombinam e formam copolímero de maior massa molar. A estabilização da estrutura morfológica do polímero é consequência, como já

discutido por *Momand et al.* [14], do fato de que, quando as moléculas são expostas à ciclos alternados de compressão e rarefação, durante a formação das bolhas, elas chocam-se rapidamente, levando a ruptura das ligações nas macromoléculas e gerando a copolimerização, o quê pode explicar o aumento dos valores de viscosidade.

As soluções de Nafion 7,5%, mais concentradas, mostraram-se susceptíveis a ação da degradação por ultrassom, como pode ser visto na Figura 15. As soluções submetidas a uma amplitude de onda de 20% tiveram um comportamento mais linear do que quando comparadas as submetidas a uma amplitude de 40%, embora a máxima degradação, com uma redução de quase 9% da viscosidade inicial, tenha se mostrado com a solução submetida a esta amplitude, durante 30 minutos.

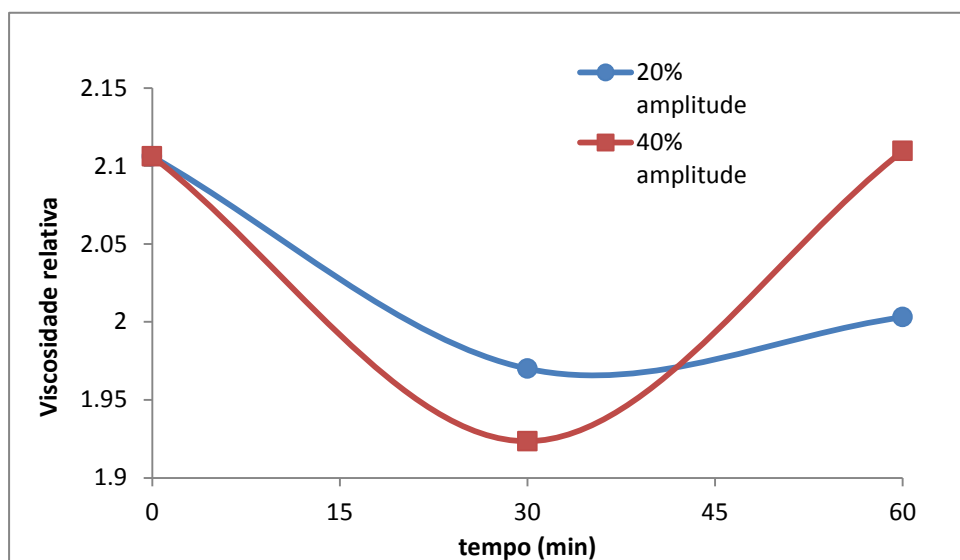


Figura 15- Viscosidade relativa das soluções Nafion 7,5% em função do tempo de irradiação com ultrassom

Novamente, observou-se o aumento dos valores de viscosidade das soluções submetidas durante 60 minutos em relação as que foram expostas durante 30 minutos. Este comportamento pode ser justificado pelas mesmas razões já comentadas nesta seção, sobre copolimerização do material, já que é uma ação mais acentuada para as soluções expostas a amplitude de onda de 40%.

O comportamento observado nos ensaios de viscosidade das soluções Nafion, de uma forma geral, estão de acordo com os relatados na literatura. *Mohod et al.* [21], sugere que a extensão da degradação provocada pelo ultrassom decai com o aumento da concentração das soluções. Isso porque, em um líquido muito viscoso, as forças coesivas são mais fortes, dificultando a formação das bolhas, que necessitam de pressão negativa nas regiões de

rarefação. A mobilidade das moléculas tende a diminuir em uma solução mais viscosa e o gradiente de velocidade ao redor do colapso das bolhas também é menor.

5.3. Avaliação da degradação do polímero eletrólito

Através da análise termogravimétrica (TGA), foi possível avaliar a temperatura e os estágios de degradação dos polímeros após exposição ao ultrassom. Buscou-se observar alterações na estrutura molecular do copolímero nas amostras degradadas em relação ao polímero não submetido ao ultrassom.

A Figura 16, mostra as derivadas das curvas de TGA da amostra Nafion não degradado e das amostras submetidas a energia de ultrassom, solução Nafion 0,5% sob amplitude de 20% por 30 min, da solução Nafion 2% sob amplitude de 40% por 30 min, e da solução Nafion 5% sob amplitude de 40% por 30 min. A amostra solução Nafion 0,5% apresentou aumento de viscosidade em relação a amostra referência nos ensaios de viscosimetria, e pela análise de TGA observa-se que a amostra realmente teve mudança em sua estrutura química, reforçando a possibilidade de ter acontecido rearranjo de macrorradicais na amostra, por efeito do ultrassom, assim como para a amostra Nafion 5%. A amostra Nafion 2%, que nos ensaios de viscosimetria apresentou 13% de redução da viscosidade, também mostrou uma mudança no comportamento de perda de massa em relação a amostra de Nafion não degradado. Percebe-se, ainda em relação a Figura 16, que antes de acontecer o máximo de perda de massa do material, na temperatura de 498°C, o material já passou por 3 eventos de perda de massa significativos, ao contrário do comportamento do Nafion não degradado, que mostrou um evento praticamente único de perda de massa, marcando o início de sua degradação, na temperatura de 507°C.

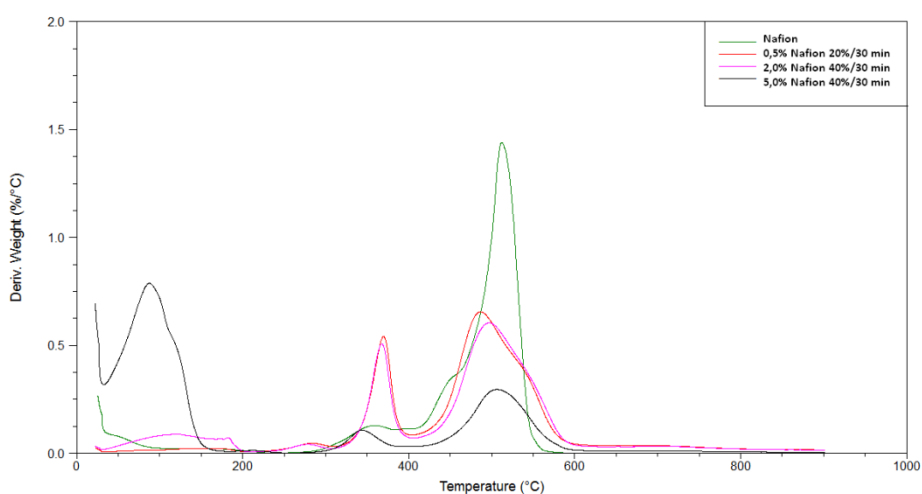


Figura 16- curvas de derivada da análise de TGA de diferentes soluções de Nafion

A Tabela 4 mostra as temperaturas e respectivas perdas de massa dos eventos térmicos observados para algumas das amostras submetidas ao ultrassom, bem como o percentual de resíduo a 900°C. Observa-se a variação do início da temperatura de degradação em todas as soluções que foram degradadas em relação a amostra referência, comprovando os resultados dos ensaios de viscosimetria. Enquanto a amostra não degradada de Nafion apresenta a degradação em três eventos, todas as amostras analisadas pela técnica de TGA que foram submetidas a sonificação apresentaram os processos de degradação em pelo menos quatro eventos, evidenciando mudanças na estrutura química do copolímero perfluorsulfonado, base das soluções Nafion.

Os eventos observados na faixa de temperatura de 100° a 150°C estão relacionadas a perda da água ligada aos grupos sulfônicos, que em geral está ligada a estes grupos por pontes de hidrogênio. Os grupos sulfônicos são hidrofílicos e, portanto, retêm água. As perdas de massa na faixa compreendida entre 200° e 300°C estão relacionadas a degradação dos grupos sulfônicos[26]. A degradação total do material é observada nas temperaturas próximas a 500°C.

Ressalta-se que amostras nas concentrações de 5 e 7,5% de Nafion, foram analisadas pelo mesmo programa que as demais nas análises de TGA, porém passaram antes por um *annealing* de 200°C durante, 5 minutos, com objetivo de acelerar a saída de água não ligada do material.

Tabela 4- Temperatura de degradação, percentual de perda de massa e resíduos a 900°C das amostras de Nafion

	perda máx(°C)	perda de massa(%)	resíduo (%)
Nafion®	141	7.15	
não degradado	358	9.20	0
	507	83.22	
0,5% Nafion®	132	2.95	
20%ampli./30min	273	2.74	
	356	18.52	6
	492	62.71	
	702	7.01	
2% Nafion®	122	3.17	
20%ampli./30min	289	2.45	
	377	19.74	5
	498	63.91	
	702	5.50	
2% Nafion®	123	10.85	
40%ampli./30min	275	2.24	
	369	17.32	4
	498	58.60	
	713	6.60	
5% Nafion®	93	63.88	
40%ampli./30min	219	0.62	0
	347	5.79	
	505	26.44	
7,5% Nafion®	102	43.98	
40%ampli./30min	200	1.20	1
	341	6.86	
	523	45.44	
7,5% Nafion®	92	45.69	
40%ampli./60min	198	0.86	1
	338	6.72	
	516	44.00	

Pela análise de calorimetria diferencial de varredura (DSC) foi avaliado o comportamento térmico das amostras degradadas da temperatura ambiente até 300°C, faixa esta onde os termogramas de TGA não mostraram perda de massa significativa, e que se resume a perda de água, uma vez que o copolímero ácido sulfônico perfluorado é hidrofílico. Quando degradado, o copolímero perde os grupos sulfônicos. Com esta análise, pretendia-se avaliar variação da Tg do polímero antes e depois de degradado por ultrassom. No entanto, não foi possível observar este comportamento, já que a Tg do copolímero fluorado é em torno

de 120 °C, e nesta faixa de temperatura pode ocorrer perda de água com perturbação da linha base. A Figura 17 mostra as curvas endotérmicas do segundo aquecimento da amostra Nafion não degradada e da amostra solução Nafion 2% sob amplitude de 40% por 30 min.

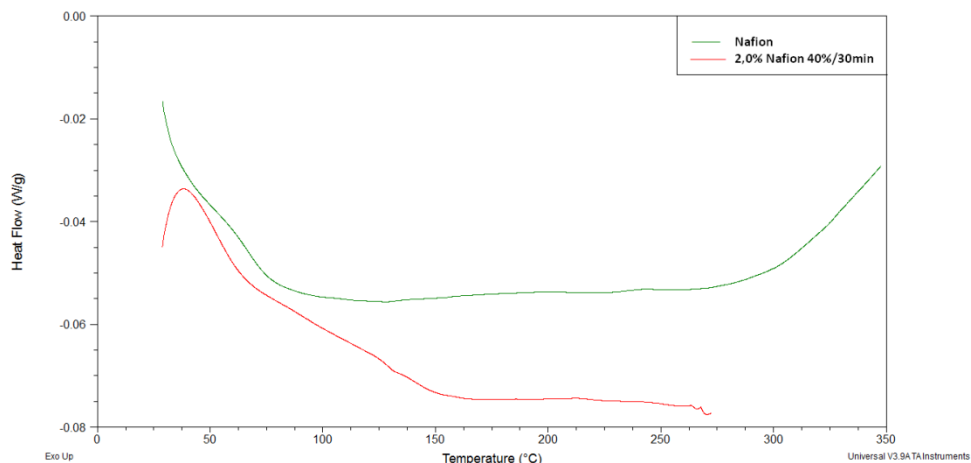


Figura 17- curvas endotérmicas de DSC de soluções de Nafion não degradado e Nafion 2%

Outra relação que pode ser feita a partir de análises de DSC é do aumento de cristalinidade do material, já que a taxa de cristalização de um polímero, normalmente, é inversamente proporcional a sua massa molecular; e a diminuição da massa molecular acusaria a degradação da amostra. O percentual de cristalinidade de um polímero pode ser obtido por meio do valor do $\Delta H_{\text{fusão}}$ observado na análise e quanto maior este valor, maior o percentual de cristalinidade no polímero e menor sua massa molar. Entretanto, os picos encontrados nas análises podem corresponder a perda de massa do material e não a cristalização das mesmas. Como se pode observar na Figura 18, os picos são observados em faixas de temperatura baixas (em torno de 100°C) relacionadas a saída de água do copolímero.

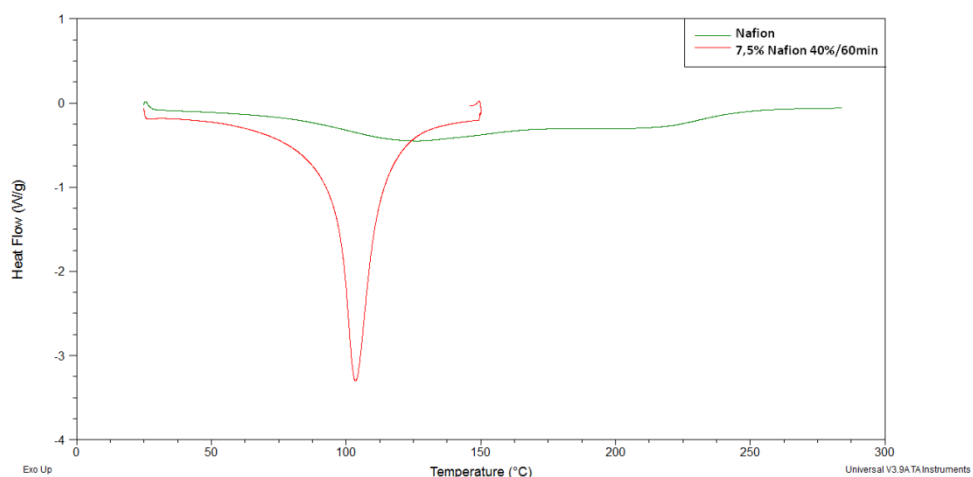


Figura 18- curvas de análise DSC com os picos relacionados

5.4. Avaliação da modificação química das amostras por FTIR

No espectro de FTIR de algumas amostras das soluções irradiadas com ultrassom, observou-se a provável presença de grupos formados durante o processo de cisão da cadeia polimérica, como pode- se acompanhar nas figuras 19 e 20. Tanto nas amostras na concentração 0,5% quanto na de 2% de Nafion, percebe-se o duplete em 968 e 982 cm^{-1} , característicos das cadeias laterais do Nafion, atribuídos a vibrações simétricas das ligações C-O-C, assim como o pico em 1059 cm^{-1} , devido ao estiramento S=O, que podem ser relacionados aos grupos $-\text{COOH}$ e $-\text{SO}_3^-$, respectivamente, fragmentos da decomposição da cadeia lateral do Nafion [27,28,29]. Os picos com comprimento de onda de 1220 cm^{-1} e 1150 cm^{-1} estão relacionados a bandas de C-F. Na região com comprimentos de onda na ordem de 1550 a 1680 cm^{-1} , são vistos pequenos picos que podem ser relacionados a radicais carbonila C=O para a amostra Nafion 2%, irradiada durante 30 min com amplitude de onda de 20%, o que também indicaria a degradação do polímero, porém, eles não se mostram muito significativos.

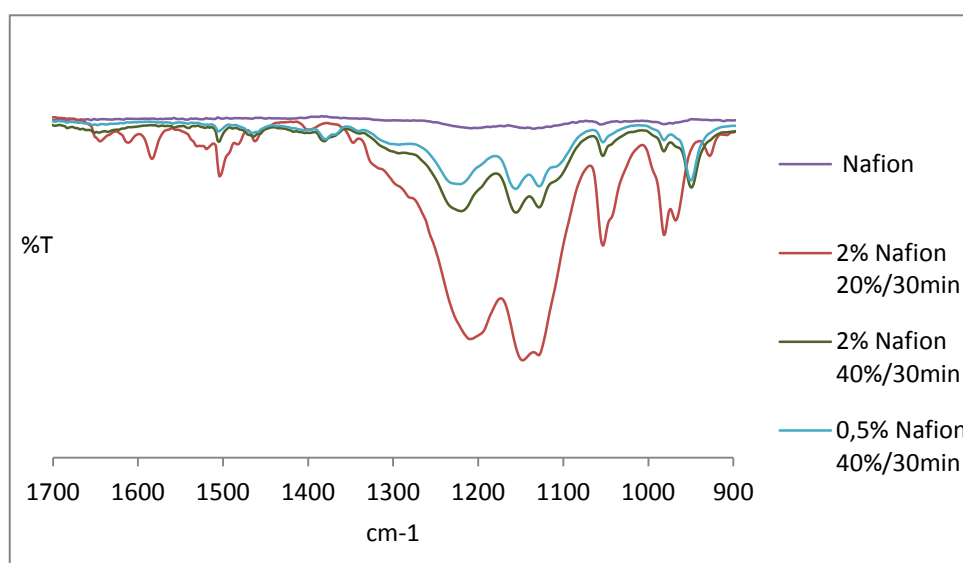


Figura 19- espectro de FTIR de soluções com Nafion 0,5 e 2%

Já nas soluções com maior concentração de polímero, foi possível observar (Figura 20) em seus espectros uma presença mais pronunciada do pico em 1640 cm^{-1} , relacionado a carbonilas. A presença destes grupos está ligada a cisão das cadeias do copolímero devido a oxidação da amostra durante a degradação. Segundo *Kinamoto et al* [17], o pequeno pico visto na marca de 1460 cm^{-1} , pode ser relacionado a presença de S=O, devido a uma fração grupos

ácido sulfônicos que pode ter sido transformada em SO_2F ou $\text{SO}_2\text{-O-SO}_2$ durante o processo de degradação do material.

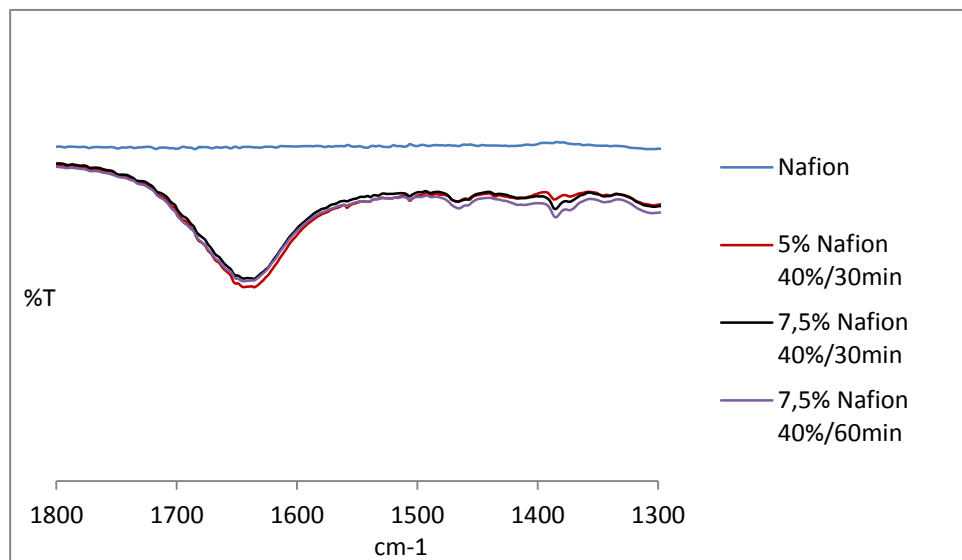


Figura 20- espectro de FTIR de soluções com Nafion 5,0 e 7,5%

6. CONCLUSÕES

- Os resultados obtidos com os experimentos realizados na avaliação da degradação do polímero perfluorsulfonado mostraram que o uso da sonoquímica é um caminho viável para este estudo, mesmo tratando-se de um polímero de alta estabilidade química;
- O uso de amplitude de onda de 40% foi mais efetivo na degradação do polímero perfluorsulfonado;
- As soluções de Nafion que apresentaram maior degradação foram as de Nafion 2% e 7,5%;
- Pelos resultados de viscosidade observou-se que, em certas condições avaliadas, ocorreu cisão das cadeias poliméricas seguida de uma recombinação de macro-radicais com aumento da massa molar e conseqüentemente da viscosidade;
- A análise de TGA corrobora os resultados observados nos ensaios de viscosimetria, revelando a degradação do polímero em certas condições testadas. Com o auxílio desta, foi possível observar variações nas temperaturas e estágios de decomposição, o que indica que houve modificação do polímero pelo ultrassom;
- Mudanças no percentual de cristalinidade e de valores de Tg das soluções submetidas a irradiação do ultrassom não foram possíveis de serem observadas com as análises de DSC;
- Com os espectros de FTIR, identificou-se a presença de grupos oriundos de cisões das cadeias do Nafion nas amostras, principalmente das cadeias laterais, onde inicia-se a degradação do material.
- A identificação da estrutura química dos produtos formados não foi possível somente com o uso de FTIR, não sendo possível a realização de análise de ressonância magnética nuclear;
- É necessário o emprego de outras técnicas de análise para o entendimento total do produto da Nafion resultante da ação da sonoquímica;

7. TRABALHOS FUTUROS

- Avaliar soluções com maiores concentrações e o efeito do tempo de exposição ao ultrassom, com retirada de amostras ao longo do experimento, para avaliar se há concomitantemente cisão de cadeias seguida de oxidação ou recombinação de macrorradicais, através do uso de técnicas quantitativas como ressonância magnética nuclear (NMR) e cromatografia de permeação em gel (GPC);
- Desenvolver método para avaliação comparativa da estabilidade química de polímeros quando usados em condições severas ou na presença de radicais que possam degradar o mesmo.
- Emprego de diferente composição de solvente nas diluições das soluções de Nafion a fim de um estudo comparativo em relação a potência fornecida pelo solvente;
- Estudo da degradação por ultrassom de outros polieletrólitos empregados como membranas em PEMFCs, como p. e. PEEK sulfonado e Polibenzoimidazol;

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

- [1] OMER, A. M. **Green energies and the environment**. Renewable and Sustainable Energy Reviews. v.12, p. 1789, 2008;
- [2] PEIGHAMBARDUST, S.J.; ROWSHANZAMIR, S.; AMJADI, M.; **Review of the proton exchange membranes for fuel cell applications**; Elsevier, International Journal of Hydrogen energy, 35; 2010;
- [3] JINFENG WU; XIAO ZI YUAN; JONATHAN J. MARTIN; HAIJIANG WANG; JIUJUN ZHANG; JUN SHEN; SHAOHONG WU; WALTER MERIDA; **A review of PEM fuel cell durability: Degradation mechanisms and mitigation strategies**; Journal of Power Sources, 184; 2008;
- [4] ZHANG, H.; SHEN, P.K.; **Recent Development of Polymer Electrolyte Membranes for Fuel Cells**; Chemical Reviews; 2012;
- [5] WANG, H.; LI, H.; YUAN, X.; **PEM Fuel Cell failure mode analysis**; CRC Press, Taylor & Francis Group; 2011;
- [6] Fuel cell handbook, 7th edition, West Virginia; 2004;
- [7] ANDÚJAR, J.M.; SEGURA, F.; **Fuel cells: History and updating. A walk along two centuries**; Renewable and Sustainable Energy Reviews; 2009;
- [8] TARRAGÓ, D. P.; **Síntese de Manganita dopada com estrôncio e cobaltita dopada com antimônio e caracterização estrutural**; Dissertação de Mestrado; Universidade Federal do Rio Grande do Sul; 2012;
- [9] LÖSER, N.; **Desenvolvimento de membranas mistas a base de poli(indeno) sulfonado e PVA reticulado com objetivo de aplicação em célula a combustível tipo PEM**; Dissertação de Mestrado; Universidade Federal do Rio Grande do Sul; 2011;
- [10] disponível em www.nextmaterials.com/energy , acessado em maio/2014;
- [11] CAMACHO, J.R.; COSTA, R.A.; **Estudo comportamental das células combustíveis de membrana polimérica**;
- [12] GERALDES, A.N.; **Obtenção de membranas poliméricas fluoradas para uso em células a combustível**; Dissertação de Doutorado; Universidade de São Paulo; 2008;
- [13] HICKNER, M.A.; GHASSEMI, H.; KIM, Y.S.; EINSLA, B.R.; McGRATH, J.E.; **Alternative polymer systems for próton Exchange membranes (PEMs)**; Chem. Rev. 2004, pg 4590;
- [14] MOMAND, H.; **The effect of ultrasound on Nafion polymer in próton exchange membrane fuel cells (PEMFCs)**; Birmingham University;
- [15] MAURITZ, K.A.; MOORE, R.B.; **State of understanding of Nafion**; Chem. Rev.; 2004;

- [16] MORAVIA, W.G.; LANGE, L.C.; AMARAL, M.C.S.; **Avaliação da microfiltração para remoção do lodo gerado no processo oxidativo avançado empregando o reagente de Fenton no tratamento de lixiviado de aterro sanitário**; Universidade Federal de Minas Gerais;
- [17] KINUMOTO, T.; INABA, M.; NAKAYAMA, Y.; OGATA, K.; UMEBAYASHI, R.; TASAKA, A.; IRIYAMA, Y.; ABE, T.; OGUMI, Z.; **Durability of perfluorinated ionomer membrane against hydrogen peroxide**; Journal of Power Sources 158, 1222–1228; 2006;
- [18] YOON, W.; **Fundamental study of mechanical and chemical degradation mechanisms of PEM fuel cell membranes**; Dissertação doutorado; M.S. Seoul National University; 2005;
- [19] CHITARRA, G.S.; **Aplicação do método da sonoquímica na avaliação da degradabilidade de polímeros**; Trabalho de conclusão de curso; Universidade Federal do Rio Grande do Sul; 2013;
- [20] CAMPBELL, T.Y.; **Sonochemical Decomposition of Perfluorinated Surfactants: Chain Length Effects**; Dissertação de doutorado; California Institute of Technology; 2010;
- [21] MOHOD, A.V.; GOGATE, P.R.; **Ultrasonic degradation of polymers: effect of operating parameters and intensification using additives for carboxymethyl cellulose (CMC) and polyvinyl alcohol (PVA)**; Ultrasonics Sonochemistry 18; 2011; pag. 727-734;
- [22] PRICE, G. J.; SMITH, P. F.; **Ultrasonic degradation of polymer solutions: 2. The effect of temperature, ultrasound intensity and dissolved gases on polystyrene in toluene.** ; Polymer, v. 34, n. 19, p. 4111-4117, 1993. ISSN 0032-3861.
- [23] KODA, S.; MORI, H.; MATSUMOTO, K.; NOMURA, H. **Ultrasonic degradation of water-soluble polymers.** Polymer, v. 35, n. 1, p. 30-33, 1994. ISSN 0032-3861.
- [24] DESAI, V.; SHENOY, M. A.; GOGATE, P. R. **Degradation of polypropylene using ultrasound-induced acoustic cavitation**; Chemical Engineering Journal, v. 140, n. 1–3, p. 483-487, 2008. ISSN 1385-8947.
- [25] MARGULIS, M. A.; MARGULIS, I. M.; **Calorimetric method for measurement of acoustic power absorbed in a volume of a liquid**; Ultrasonics Sonochemistry, v. 10, n. 6, p. 343-345, 2003;
- [26] DA SILVA, B.B.R.; **Obtenção de polieletrólitos de copolímero estireno-indeno para aplicação em célula a combustível tipo PEM**; Tese para obtenção de título de Doutor em Engenharia; Universidade Federal do Rio Grande do Sul; 2010;
- [27] TANG, H.; PEIKAN, S.; JIANG, S.P.; WANG, F.; PAN, M.; **A degradation study of Nafion proton Exchange membrane of PEM fuel cells**; Journal of Power Sources 170; 2007; pag 85-92;
- [28] KUNDU, S.; SIMON, L.C., FOWLER, M.W.; **Comparison of two accelerated Nafion_ degradation experiments**; Polymer degradation and Stability 93; 2008; 214-224;
- [29] RAMASWAMY, N.; HAKIM, N.; MUKERJEE, S.; **Degradation mechanism study of perfluorinated proton Exchange membrane under fuel cell operating conditions**; Electrochimica Acta 53; 2008; 3279-3295;