

Síntese de Membranas Fluoradas Trocadoras de Íons

*Lilianne Landini, Sumair G. de Araújo, Áurea Beatriz C. Geraldo,
Ademar B. Lugaõ*

OBJETIVO: Obtenção de Membranas Perfluoradas Trocadoras de Íons

JUSTIFICATIVA

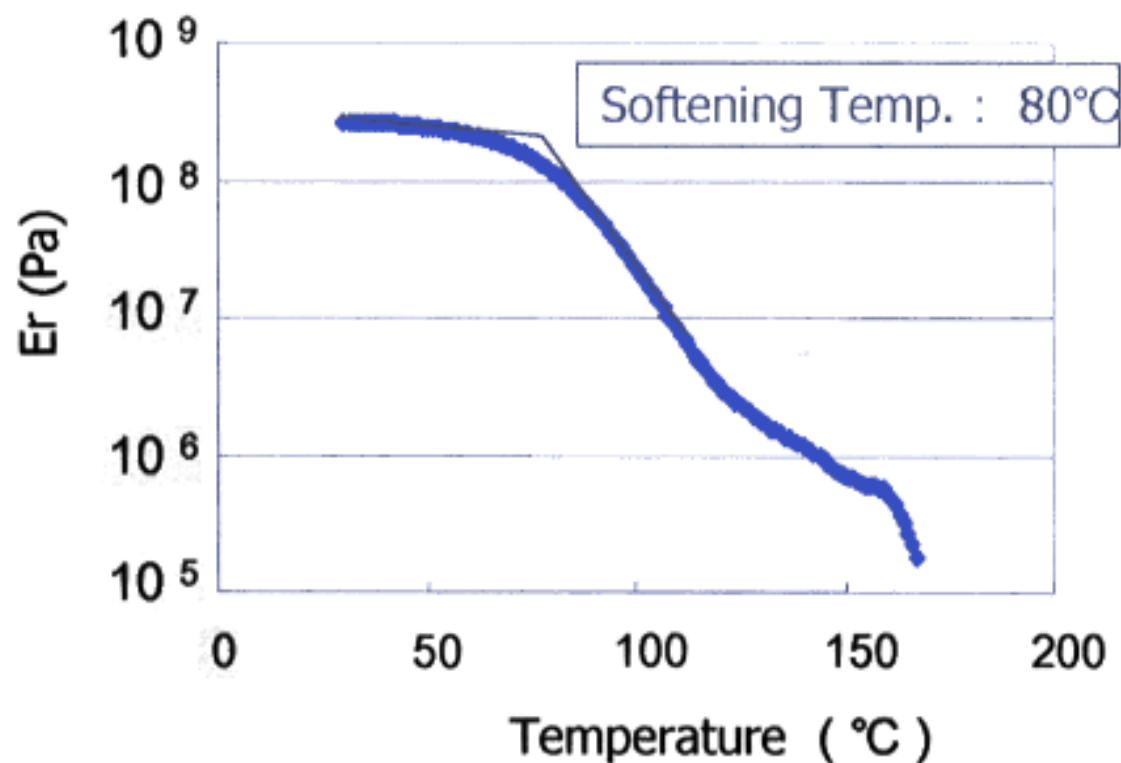
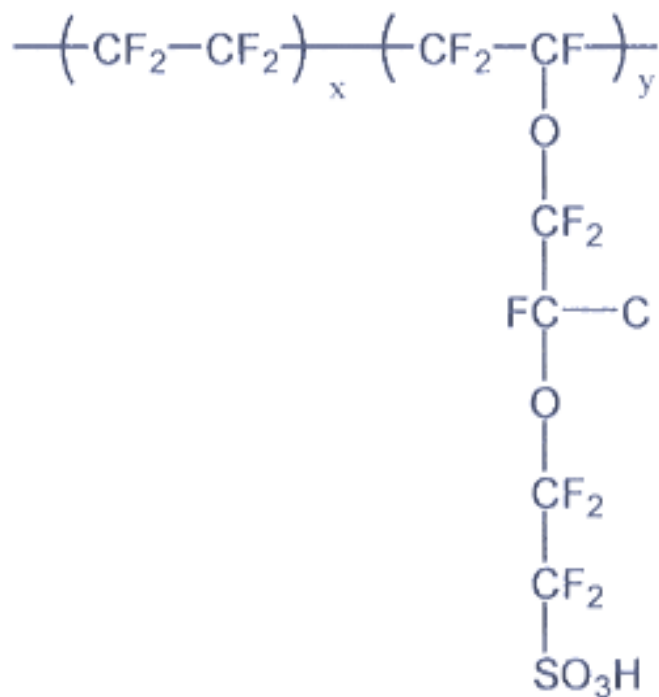
Materiais normalmente empregados:

- **Nafion® (DuPont, desenvolvida na década de 60 para a indústria de soda-cloro)**
 - **Vantagem**
 - Boa combinação de requisitos para uma PEFC: alta condutividade protônica, alta estabilidade química sob condições típicas de operação e baixa permeabilidade gasosa.
 - **Desvantagens:**
 - Alto custo (~US\$ 600 m²)
 - eficiência limitada pela baixa condutividade específica e grande espessura das membranas empregadas

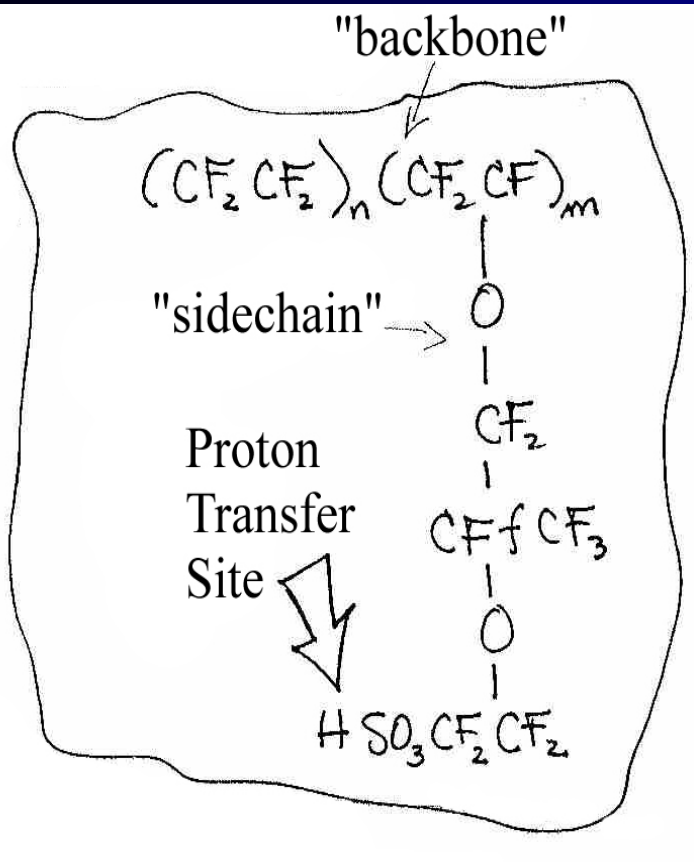
Novos produtos

- **Dow Developmental Membrane – Polímeros Fluorados**
- **Flemion membrane da Asahi Glass – 50 µm**

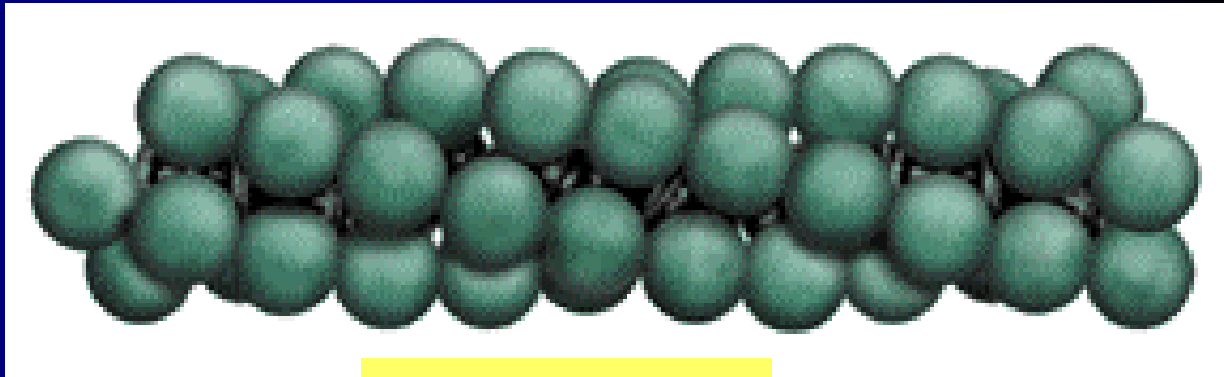
Mechanical Characteristic of Conventional Membrane



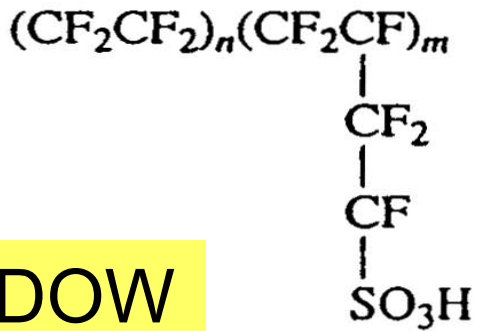
Operation temperature: below 90 °C



Nafion



PTFE



DOW

Flemion Membranes

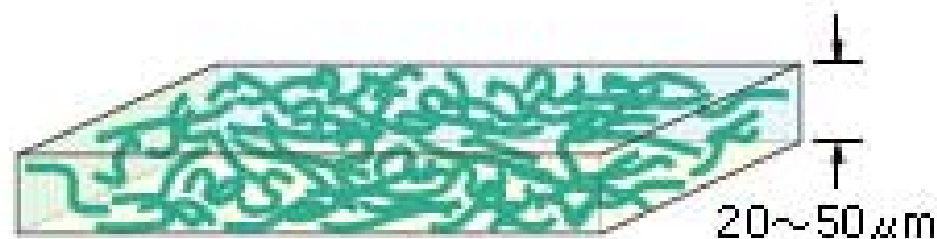
✓ Membranas com Alta densidade de potencia

- Novas resinas fluoradas para o cátodo
- 0.75V @ 0.4 A.cm²

✓ Membranas resistentes à temperaturas mais elevadas

- 110-120°C
- temperatura acima disto exigem

Membranas de tipo híbrido:
membranas parcialmente
fluoradas, baseadas em polímeros
Fluorados e fases inorgânicas



Concept diagram: Fibril reinforcement

PTFE microfibrers (fibrils) are used to reinforce the membrane. A thinner film enables greater ionic conduction.

Metas Técnicas

Sintetizar e caracterizar membranas trocadoras de íons por enxertia de grupos funcionais hidrofílicos em substratos hidrofóbicos

- Reduzir custos – PP e PTFE custam de US\$1.00 a 10.00/kg
- Melhorar densidade de potência das PEFC – nível de enxertia pode variar amplamente
- Reduzir espessura (10 μm a 100 μm) - facilmente processáveis
- Diminuir a resistividade iônica (10 Ωm) – podem ser hidrofilizados
- ESTABELEECER UMA COMPETENCIA NACIONAL NESSA ÁREA ESTRATÉGICA

Substratos

- PTFE
- PP

Enxertos sulfonados

- estireno
- butadieno etc

Desafios Técnicos

✓ **Enxertia – um novo monômero é polimerizado e enxertado na cadeia do polímero**



Inércia química do PTFE (teflon®) – resiste a todos ácidos , bases e solventes;

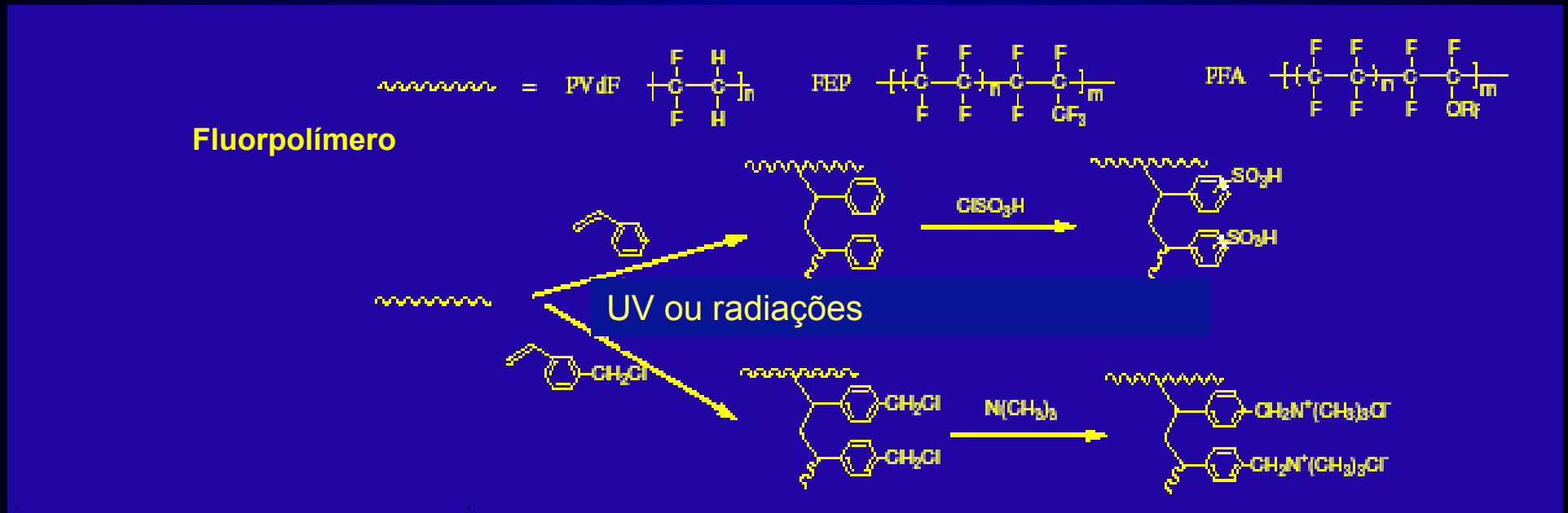
- ✓ **Monômeros fluorados são tóxicos e extremamente explosivos;**
- ✓ **PTFE e PP são frágeis ao UV e a radiações energéticas**

Desafios

- ✓ **Obter PTFE resistente**
- ✓ **Obter os monômeros fluorados necessários**
- ✓ **Promover o enxerto em um substrato que não aceita química**
- ✓ **Sulfonar e hidrofilar o PTFE enxertado**

Exemplos de Enxertia com radiação

Filmes de polímeros fluorados



Efeito da enxertia

- adição de novos grupos funcionais
- adição de propriedades de troca iônica e condução de prótons

Aplicações

- membranas de troca iônica
- filmes separadores de célula combustível/baterias
- modificação de superfícies

Química de fluoropolímeros - Trabalhos mais relevantes

Desenvolvimento do POLITETRAFLUOROETILENO (PTFE=Teflon) [FINEP, Nitro Quím]

Síntese do monômero tetrafluoroetileno (TFE) + Purificação do TFE

Polimerização do TFE induzida pela radiação + Caracterização do PTFE

Desenvolvimento do PERFLUOROPOLIÉTER (PFPE = Fomblin o Krytox) [Marinha]

Síntese do hexafluoropropeno (HFP) a partir do tetrafluoroetileno

Purificação do HFP + fotooxidação + fotopolimerização do HFP

Fluoretação dos grupos terminais com F₂ + destilação a vácuo do PFPE

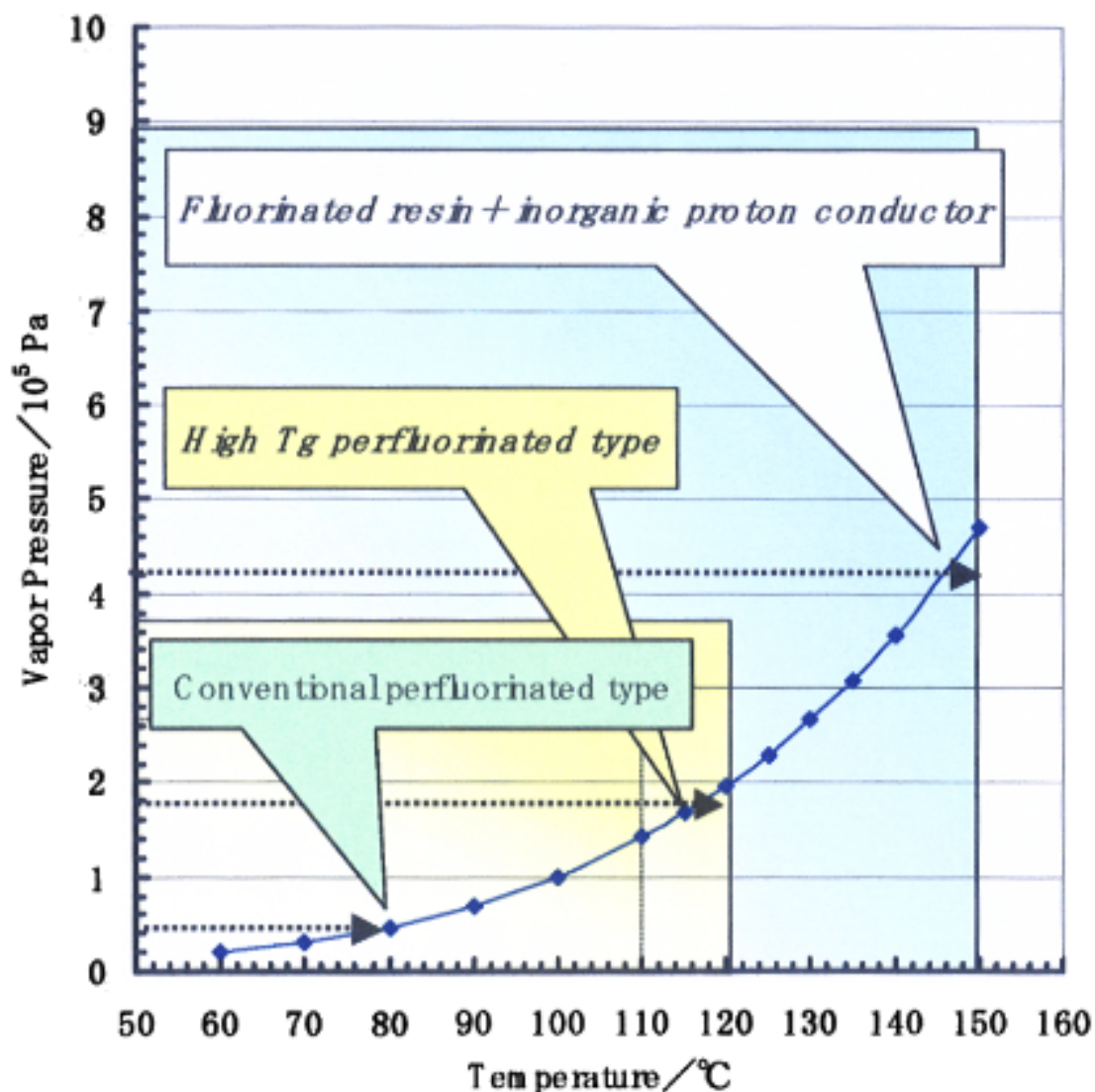
Modificação de Polímeros por UV, Radiação e Met Quim.

Polipropileno com alta força tênsil em processamento sob fusão (BRASKEM e EMBRARAD)

Membranas hidrófilas para uso como curativos de queimados (BIOLAB)

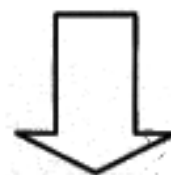
Cura de fibras óticas etc.....

Guide to High Temperature Membranes



Advantages of operation at 120 $^{\circ}\text{C}$

- a. Smaller radiator
- b. Lower vapor pressure
- c. Theoretical C.V.: 1.18V
(1.15V @150 $^{\circ}\text{C}$)



First target: 110~ 120 $^{\circ}\text{C}$
(Fluorocarbon type)

Second target : over 120 $^{\circ}\text{C}$
(Hybrid type)