



Autarquia associada à Universidade de São Paulo

**OBTENÇÃO DE MEMBRANA TROCADORA DE PRÓTONS PARA USO EM
CÉLULA A COMBUSTÍVEL, À BASE DE POLIPROPILENO (PP).**

HELOÍSA AUGUSTO ZEN

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do Grau de Mestre em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Materiais.

Orientador:
Dr. Ademar Benévolo Lugão

São Paulo

2008



Autarquia associada à Universidade de São Paulo

**OBTENÇÃO DE MEMBRANA TROCADORA DE PRÓTONS PARA USO EM
CÉLULA A COMBUSTÍVEL, À BASE DE POLIPROPILENO (PP).**

HELOÍSA AUGUSTO ZEN

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do Grau de Mestre em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Materiais.

Orientador:
Dr. Ademar Benévolo Lugão

São Paulo

2008

À minha família pela ajuda, paciência e carinho incondicionais oferecidos durante toda a minha vida e principalmente no desenvolvimento deste trabalho.

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador Dr. Ademar Benévolo Lugão pela confiança, pelo incentivo e pela orientação.

Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN/CNEN – SP) pela oportunidade de desenvolver este trabalho.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela bolsa concedida.

À Empresa Brasileira de Radiações (EMBRARAD) pela irradiação dos filmes poliméricos.

À empresa Braskem por fornecer o polímero (polipropileno) que utilizei em toda a parte experimental desta dissertação.

Ao Dr. Marcelo Linardi do Centro de Célula a Combustível e Hidrogênio (CCCH) do IPEN/CNEN – SP pela oportunidade de estudo e pela orientação no início deste trabalho.

Ao Sr. Eleosmar Gasparin do Centro de Química e Meio Ambiente (CQMA) do IPEN/CNEN – SP pelas análises térmicas.

À Sra. Sandra Maria Cunha e ao Sr. Celso Vieira do Centro de Ciência e Tecnologia dos Materiais do IPEN/CNEN – SP pelas análises de espectroscopia no infravermelho.

À Dra. Sumair Gouveia de Araújo pela oportunidade e amizade.

À Dra. Duclerc Fernandes Parra por sua ajuda durante todo o desenvolvimento deste trabalho, pela confiança e pela amizade.

Aos amigos do CQMA: Adriana Napoleão Geraldês, Edson Takeshi, Harumi Otaguro, Henrique Perez Ferreira, João Batista de Andrade, Liana Key Okada Nakamura, Luis Filipe C. P. Lima, Maria Jose A. de Oliveira pelos ensinamentos e pelo carinho demonstrado.

A todos os colegas do CQMA e do CCCH pelo apoio durante o desenvolvimento deste trabalho.

Aos meus amigos que sempre estiveram ao meu lado apoiando e incentivando durante esta etapa de trabalho.

*Agradeço todas as dificuldades que
enfrentei; não fossem por elas não teria
saído do lugar.*

Chico Xavier

OBTENÇÃO DE MEMBRANA TROCADORA DE PRÓTONS PARA USO EM CÉLULA A COMBUSTÍVEL, A BASE DE POLIPROPILENO (PP).

Heloísa Augusto Zen

RESUMO

A enxertia induzida pela radiação gama do estireno em filme de polipropileno (PP) foi realizada pelo método simultâneo de irradiação utilizando uma fonte de cobalto – 60. Os filmes de PP foram imersos em solução de estireno e tolueno (1:1 e 4:1, v/v) sob atmosfera inerte e temperatura ambiente e então submetidos a 20, 40, 80 e 100 kGy. Após a reação de enxertia os filmes foram mantidos à temperatura ambiente e ainda em atmosfera inerte por 7, 14, 21 e 28 dias para avaliar a variação no grau de enxertia em relação ao tempo pós-irradiação. No fim de cada período os filmes foram sulfonados para conferir ao PP a propriedade de hidrofiliçidade. O grau de enxertia (DOG) foi determinado gravimetricamente e as mudanças químicas nos filmes enxertados e sulfonados foram analisadas por Espectroscopia no Infravermelho, Termogravimetria (TGA), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e foi também calculada a Capacidade de Troca Iônica (IEC). O maior grau de enxertia foi obtido após 21 dias de reação pós-irradiação simultânea. Pela análise termogravimétrica os filmes enxertados mostraram perda de estabilidade térmica, porém, após a sulfonação houve um aumento na estabilidade. Pela análise de DSC foi possível verificar que não houve drástica alteração de temperaturas de fusão da matriz polimérica após a enxertia e subsequente sulfonação. O cálculo de IEC mostrou que a membrana modificada possui propriedade de condutividade iônica.

POLYPROPYLENE (PP) BASED PROTON EXCHANGE MEMBRANE FOR USE IN FUEL CELL

Heloísa Augusto Zen

ABSTRACT

The radiation-induced graft of styrene onto polypropylene (PP) films was carried out by simultaneous irradiation method in a cobalt-60 source. The PP films were immersed in a solution of styrene with toluene (1:1 and 4:1, v/v) under inert atmosphere and at room temperature and then submitted at 20, 40, 80 and 100 kGy. After graft reaction the films were kept at room temperature under inert atmosphere for periods of 7, 14, 21 and 28 days in order to evaluate the degree of grafting. At the end of each period the films were sulfonated to provide the hydrophilic property to PP. The degree of grafting (DOG) was gravimetrically determined and the chemical changes in the grafted and sulfonated films were characterized by Infrared Spectroscopy, Thermogravimetric Analysis (TGA), Differential Scanning Calorimetry and the Ion Exchange Capacity (IEC) was calculated. The greatest DOG was obtained after 21 days of post-irradiation. By TGA the grafted films exhibited a decrease in the thermal stability, while the sulfonated exhibited an increase. By DSC was possible to verify that matrix polymeric didn't suffer any drastic change in the melting temperature after grafting and sulfonation reactions. The IEC calculated shows that the new membrane developed has ionic conductivity property.

SUMÁRIO

	Página
1 INTRODUÇÃO	16
2 OBJETIVO	18
3 FUNDAMENTOS TEÓRICOS	19
3.1 Célula a combustível.....	19
3.1.1 Tipos de célula a combustível	23
3.1.1.1 PEMFC – Célula a Combustível de Membrana Polimérica Condutora de Prótons	24
3.1.2 Tipos de membrana trocadora de prótons para célula a combustível	26
3.1.3 Membrana de troca protônica (PEM)	30
3.2 Polipropileno (PP)	33
3.3 Radiação em polímeros	36
3.3.1 Processo de enxertia induzida por radiação gama.....	38
3.3.2 Irradiação do polipropileno	40
3.4 O uso da radiação nas reações de enxertia.....	42
4 PARTE EXPERIMENTAL	48
4.1 Materiais	48
4.2 Métodos	49
4.2.1 Preparação dos filmes a partir das esferas e grãos	49
4.2.2 Enxertia de estireno em filmes de PP	50
4.2.3 Irradiação dos filmes	51
4.2.4 Tratamento térmico e lavagem dos filmes enxertados	51
4.2.5 Obtenção dos filmes de PP sulfonados.....	51
4.2.6 Caracterização	52
4.2.6.1 Determinação do grau de enxertia.....	52
4.2.6.2 Termogravimetria – TGA	52
4.2.6.3 Calorimetria exploratória diferencial – DSC.....	53
4.2.6.4 Espectroscopia no Infravermelho (FTIR).....	53
4.2.6.5 Cálculo da capacidade de troca iônica	54

5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	55
5.1	Membranas irradiadas	55
5.2	Solução de estireno e tolueno nas concentrações 1:1 e 4:1.....	59
5.2.1	Resultados obtidos após a sulfonação nas diferentes concentrações	70
6	CONCLUSÕES	82
6.1	Conclusão	82
6.2	Perspectivas futuras	83
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	84

LISTA DE TABELAS

TABELA 1: Tipos de membranas Nafion [®]	28
TABELA 2: Propriedades do PP em função da isotaticidade.....	35
TABELA 3: Valores obtidos na análise de DSC para os filmes puro e irradiados.....	59
TABELA 4: Valores do DOG e as temperaturas inicial e final de decomposição, concentração 1:1.....	67
TABELA 5: Valores do DOG e as temperaturas inicial e final de decomposição, concentração 4:1.....	67
TABELA 6: Resultados da análise de DSC na concentração 1:1	68
TABELA 7: Resultados da análise de DSC na concentração 4:1	70
TABELA 8: Valores de capacidade de troca iônica em várias doses e diferentes tempos de reação (concentração 1:1).....	70
TABELA 9: Valores de capacidade de troca iônica em várias doses e diferentes tempos de reação (concentração 4:1).....	71
TABELA 10: Valores das capacidades de troca iônica teórica e experimental para as amostras sulfonadas (1:1 estireno/tolueno).....	72
TABELA 11: Valores das capacidades de troca iônica teórica e experimental para as amostras sulfonadas (4:1 estireno/tolueno).....	72
TABELA 12: Relação entre a temperatura inicial de decomposição da matriz polimérica após os processos de enxertia e de sulfonação (1:1 estireno/tolueno).....	79

TABELA 13: Relação entre a temperatura inicial de decomposição da matriz polimérica após os processos de enxertia e de sulfonação (4:1 estireno/tolueno).....	80
---	----

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1: Reações químicas que ocorrem na célula a combustível.....	22
FIGURA 2: Esquema de funcionamento da PEMFC	25
FIGURA 3: Estrutura do polímero Nafion®	26
FIGURA 4: Configurações estruturais do PP	34
FIGURA 5: Mecanismo de reação de enxertia pelo método simultâneo.....	38
FIGURA 6: Mecanismo de reação de enxertia pelo método de pré-irradiação ...	39
FIGURA 7: Mecanismo de reação de enxertia pelo método de peroxidação.....	40
FIGURA 8: Radical Alquila.....	41
FIGURA 9: Radical Alila.....	41
FIGURA 10: Radical Polienila.....	41
FIGURA 11: Radical Peroxila.....	42
FIGURA 12: Reação de enxertia do estireno no PP	46
FIGURA 13: Reação de sulfonação do polímero enxertado	47
FIGURA 14: Esquema utilizado no processo de termoprensagem dos <i>pellets</i> e das esferas.....	49
FIGURA 15: Espectros de infravermelho dos filmes puro e expostos à radiação.....	57
FIGURA 16: Curvas termogravimétricas dos filmes de PP puro e irradiados.	58

FIGURA 17: Relação entre o DOG e os dias de espera após a radiação, na concentração 1:1.....	61
FIGURA 18: Relação entre o DOG e os dias de espera após a radiação, na concentração 4:1.....	61
FIGURA 19: Espectros dos filmes puro e enxertados na concentração 1:1.	63
FIGURA 20: Espectros dos filmes puro e enxertados na concentração 4:1.	64
FIGURA 21: Curvas termogravimétricas do PP puro e enxertado, na concentração 1:1.	65
FIGURA 22: Curvas termogravimétricas do PP puro e enxertado, na concentração 4:1.	66
FIGURA 23: Curvas de fusão no primeiro aquecimento dos filmes puro e enxertados, na concentração 1:1.	68
FIGURA 24: Curvas de fusão no primeiro aquecimento dos filmes puro e enxertados, na concentração 4:1.	69
FIGURA 25: Espectros de infravermelho dos filmes sulfonados (1:1 estireno/tolueno).....	74
FIGURA 26: Espectros de infravermelho dos filmes sulfonados (4:1 estireno/tolueno).....	75
Figura 27: Curvas termogravimétricas das amostras sulfonadas (1:1 estireno/tolueno).....	77
Figura 28: Derivada primeira das curvas termogravimétricas das amostras sulfonadas (1:1 estireno/tolueno)	77

Figura 29: Curvas termogravimétricas das amostras sulfonadas (4:1 estireno/tolueno).....	78
Figura 30: Derivada primeira das curvas termogravimétricas das amostras sulfonadas (4:1 estireno/tolueno)	78
FIGURA 31: Curvas de fusão no primeiro aquecimento (1:1 estireno/tolueno) ..	81
FIGURA 32: Curvas de fusão no primeiro aquecimento (4:1 estireno/tolueno) ..	81

1 INTRODUÇÃO

A membrana de troca protônica (PEM) é o componente mais importante em uma célula a combustível de membrana de eletrólito polimérico (PEMFC), pois além de atuar como o eletrólito, também previne a condução eletrônica e serve como separador dos gases de alimentação da célula.

A PEM mais utilizada atualmente é a Nafion[®], produzida pela DuPont, por causa de sua estabilidade química e mecânica e por estar disponível comercialmente. Entretanto, como este material é caro muitos estudos são realizados para obtenção de novos tipos de membrana trocadora de prótons.

O desenvolvimento de novas membranas pelo processo de enxertia induzida por radiação é um dos métodos estudados para modificar matrizes poliméricas (hidrofóbicas em hidrofílicas) pela inserção de um monômero e subsequente sulfonação. Muitos tipos de radiação são utilizados para a reação de enxertia em polímeros: feixe de elétrons¹, feixe de prótons², plasma³, raios gama⁴, luz ultravioleta, pois permitem a criação de sítios ativos sem a contaminação das amostras. z

A irradiação é um processo conhecido, bem estabelecido e econômico para a alteração ou inclusão de novas propriedades em polímeros, tais como: mecânica, resistência térmica, resistência química, processabilidade, hidroflicidade, biocompatibilidade, entre outros.

Muitos centros em diferentes países desenvolvem novos tipos de membranas utilizando polímeros fluorados ou perfluorados. O Instituto Paul Scherrer é atualmente o centro de pesquisa de referência nesta área. Neste

instituto são pesquisados, por exemplo, os polímeros ETFE (poli(etileno – *alt* - tetrafluoroetileno))⁵ e FEP (tetrafluoretileno – *co* – hexafluoropropileno)⁶. Os institutos japoneses JAERI e WASEDA modificam PTFE (politetrafluoroetileno)⁷⁻⁹ e PVDF poli(fluoreto de vinilideno) com o uso da radiação gama e de feixe de elétrons.

O polipropileno (PP) é um polímero conhecido por sua resistência química a solventes, alta resistência à fratura por flexão ou fadiga, porém é hidrofóbico. Assim, há necessidade de se alterar esta característica do PP para torná-lo hidrofílico. Dentre os métodos de modificação de polímeros estudados atualmente está o da enxertia induzida por radiação seguida da sulfonação que confere a hidrofiliabilidade necessária para aplicações como membrana na célula a combustível.

Neste trabalho foi utilizado para a enxertia o método simultâneo de irradiação, ou seja, o filme de PP foi imerso em solução de monômero e solvente (1:1 e 4:1, v/v), sob atmosfera inerte e temperatura ambiente, e então ambos foram submetidos à radiação gama nas doses de 20, 40, 80 e 100 kGy. Após a irradiação, as amostras foram mantidas à temperatura ambiente por 7, 14, 21 e 28 dias para se avaliar a alteração no grau de enxertia. Ao fim de cada período foi realizado tratamento térmico seguido de lavagem com acetona quente para remoção de homopolímero e impurezas contidas na solução. Em seguida os filmes foram sulfonados.

O grau de enxertia (DOG) foi determinado gravimetricamente e as técnicas de Espectroscopia no Infravermelho, Termogravimetria (TGA) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) foram utilizadas para verificar as alterações físicas das membranas. A capacidade de troca iônica (IEC) foi calculada após a sulfonação para confirmar a nova propriedade conferida à membrana de polipropileno enxertado com estireno (PP – *g* – S).

2 OBJETIVO

O objetivo principal deste trabalho é avaliar os efeitos da enxertia e da sulfonação no polipropileno, que quando submetido à radiação sofre reações simultâneas de reticulação e de decomposição.

As metas deste projeto são:

- ✓ Identificar se há alteração na estrutura química do PP, com o uso da radiação gama.
- ✓ Estudar os efeitos dos parâmetros de concentração de monômero/solvente e dose irradiada no processo de enxertia.
- ✓ Caracterizar as membranas após a enxertia.
- ✓ Obtenção de membranas condutoras de prótons do tipo PP – g – S após a reação de sulfonação.
- ✓ Caracterização das membranas sulfonadas.

3 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

3.1 Célula a combustível

Célula a combustível é um dispositivo eletroquímico que converte continuamente e diretamente energia química de um combustível em energia elétrica e térmica.

O conceito de célula a combustível existe há mais de 160 anos e foi desenvolvido por William Robert Grove em 1839, conforme descrito por Acres¹⁰. Observando a eletrólise da água, onde ocorre a quebra da molécula de água em hidrogênio e oxigênio por eletricidade, imaginou como seria o processo inverso, ou seja, reagir hidrogênio com oxigênio para gerar eletricidade.

Mond¹¹ em 1895 desenvolveram um método de eliminação do monóxido de carbono (CO) do gás hidrogênio. Eles verificaram que por causa das propriedades do níquel (presente em uma bateria) poderiam passar gases contendo hidrogênio, CO e vapor de água a 400 °C e que haveria a conversão completa de CO em CO₂ obtendo o hidrogênio sem o monóxido de carbono. Este desenvolvimento foi o primeiro que se assemelhou ao de uma célula a combustível.

A primeira célula a combustível bem sucedida foi demonstrada em 1959 por Bacon¹² e Frost da Universidade de Cambridge e os resultados foram publicados em 1960.

Em 1960 a NASA (*National Aeronautics and Space Administration*) utilizou a primeira célula a combustível do tipo membrana de eletrólito polimérico na missão espacial Gemini^{13, 14}. Em 1962, na missão Apolo foi utilizada a célula a combustível do tipo ácido fosfórico que tinha como eletrólito 85% de solução de

hidróxido de potássio tendo como um dos produtos obtidos a água, a qual podia ser bebida pelos astronautas¹⁴.

Até aqui os eletrodos eram de placas metálicas porosas. Nos anos 70, com o desenvolvimento do Teflon[®], introduziu-se a utilização de suportes para metais nobres com Teflon[®] (material hidrofóbico que pode operar a 200 °C), criando os eletrodos de difusão gasosa (EDG), reduzindo drasticamente a quantidade de platina por área para uma mesma potência e aumentando a área superficial dos eletrodos.

A importância cada vez mais crescente da utilização de energias renováveis, ou de fontes não (ou pouco) poluidoras, com maior eficiência de utilização do combustível, como é o caso da célula a combustível, impulsionou o desenvolvimento tecnológico. Entretanto, os custos ainda são as principais barreiras para sua comercialização.

No Brasil, estudos sobre esse dispositivo gerador de energia tiveram início a partir de 1980, com pesquisadores da Universidade de São Carlos. Atualmente há vários grupos que estão se dedicando ao seu estudo, principalmente para adaptar o dispositivo aos combustíveis mais disponíveis no país, como o etanol. O IPEN (Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares) contribui para o desenvolvimento dessa pesquisa desde o início de 1990, principalmente em pesquisas na área de catalisadores e membranas.

As principais características da célula a combustível^{15, 16} são:

- Confiabilidade;
- Alta eficiência;
- Baixa, ou nenhuma, emissão de poluentes;
- Pouco ruído durante a operação.

Tem como desvantagens, porém, o custo devido ao uso de platina nos eletrodos, da membrana Nafion[®] e o tratamento do gás hidrogênio para a célula de baixa temperatura, pois este gás não pode conter impurezas para não envenenar o catalisador.

Os principais aplicativos para a célula a combustível são empresas e instituições que precisam de fornecimento ininterrupto de energia. O calor produzido também poderia ser utilizado no aquecimento de água (chuveiro, cozinha e lavanderia). Suas aplicações são divididas em três categorias que estão relacionadas com a geração de energia:

- Estacionária: podem ser utilizadas em conjuntos residenciais, indústrias, hospitais, empresas de cartão de crédito, bancos.
- Móvel (transportes): podem ser utilizadas em automóveis, ônibus, motocicletas, veículos industriais, entre outros.
- Portátil: podem ser utilizadas como bateria de celular, notebook.

Os componentes de uma célula unitária são:

1. Ânodo: é o eletrodo do combustível, nele ocorre a oxidação do combustível; fornece a interface entre o combustível e o eletrólito; catalisa a reação de oxidação e conduz o elétron para o circuito externo.
2. Cátodo: é o eletrodo do oxidante, nele ocorre redução do oxidante; fornece a interface entre o oxigênio e o eletrólito; catalisa a reação de redução e conduz o elétron do circuito externo até o sítio reativo.

3. Eletrólito: transporta uma das espécies iônicas entre os eletrodos, previne a condução eletrônica e tem também a função de separar os gases de alimentação.
4. Componentes que são requisitados de acordo com o tipo de célula: camada difusora, placas bipolares ou interconectores, sistema operacional, sistema de processamento de combustível, vedações, trocador de calor, inversor e outros.

Apesar de existirem diferentes tipos de célula a combustível o funcionamento tem o mesmo princípio, que utiliza a combinação química entre oxigênio e hidrogênio para gerar energia elétrica e água. O gás hidrogênio é alimentado no ânodo da célula e quando entra em contato com o catalisador divide-se em dois íons H^+ e dois elétrons (FIG.1). Estes elétrons são conduzidos pelo circuito externo e vão para o lado do cátodo na célula.

Ao mesmo tempo é alimentado no lado do cátodo o gás oxigênio que entra em contato com o catalisador e forma dois átomos de oxigênio cada um com uma carga negativa (O^-) (FIG. 1). Esta carga negativa atrai os dois íons H^+ pelo interior da membrana, os quais se combinam com um dos átomos de oxigênio e com os dois elétrons do circuito externo e assim é formada uma molécula de água.

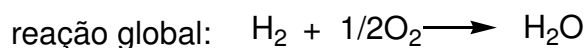
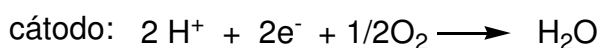
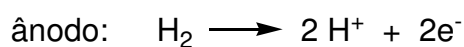


FIGURA 1: Reações químicas que ocorrem na célula a combustível

3.1.1 Tipos de célula a combustível

A célula a combustível é classificada de acordo com a temperatura de operação: baixa (60 a 200 °C) e alta (600 a 1000 °C).

As células a combustível de baixa temperatura de operação são:

- PEMFC (Célula a combustível de membrana polimérica condutora de prótons): este tipo de célula está descrito no item 3.1.1.1
- DMFC (Célula a combustível de metanol direto): temperatura de operação 60 a 90 °C, pode ser aplicada em produtos portáteis, possui baixa potência (100 W) e eficiência elétrica próxima a 50%. Os componentes desta célula são os mesmos da PEMFC. O combustível é o metanol.
- PAFC (Célula a combustível de ácido fosfórico): o eletrólito desta célula é o ácido fosfórico líquido. O combustível desta célula é o gás hidrogênio, a temperatura de operação é de 150 a 200 °C, possui potência de 200 kW, tem eficiência elétrica de 32 a 38%. Esta célula pode ser aplicada em mercados, bancos, hospitais, instalações militares. A empresa americana UTC comercializa este tipo de célula há mais de 40 anos¹⁷.
- AFC (Célula a combustível alcalina): o eletrólito é uma solução aquosa de hidróxido de potássio. O combustível é o gás hidrogênio, a temperatura de operação é de 90 a 100 °C, pode ser aplicada nas três categorias, possui potência de 10 a 200 kW, tem eficiência elétrica de 60%.

As células de alta temperatura são:

- MCFC (Célula a combustível de carbonatos fundidos): pode operar com uma variedade de combustíveis: hidrogênio, gás

natural, propano, gás de aterro sanitário, diesel marinho e produtos da gaseificação do carvão; a temperatura de operação é 600 a 700 °C, pode ser aplicada como estacionária com co-geração de eletricidade, possui potência de 250 kW, tem eficiência elétrica de 45%.

- SOFC (Célula a combustível de óxido sólido): Esta célula opera com qualquer tipo de combustível primário, temperatura de 650 a 1000 °C, pode ser aplicada como estacionária residencial na geração de energia elétrica e no aquecimento com co-geração, possui potência de 5 kW a 3 MW, tem eficiência elétrica de 35 a 43%.

3.1.1.1 PEMFC – Célula a Combustível de Membrana Polimérica Condutora de Prótons

Este tipo de célula a combustível (FIG. 2) usa uma membrana orgânica condutora de prótons como o separador eletrolítico e gasoso (tanto no ânodo como no cátodo). Atualmente a membrana mais utilizada é a Nafion[®] a qual também é utilizada nos eletrodos de difusão gasosa com Platina (Pt) ancorada em negro de fumo.

O combustível desta célula é o hidrogênio, sua temperatura de operação é de 50 a 100°C, pode ser aplicada nas três classes, sua potência é de 1 a 250 kW e possui eficiência elétrica próxima a 50% em transportes e 30% estacionária.

Os componentes desta célula são

- Placa Bipolar: fabricada em grafita;
- Eletrodos de difusão gasosa (EDG): feitos de platina (Pt) suportada em carbono;

- Eletrólito: membrana de troca protônica. Por razões de estabilidade, principalmente as membranas poliméricas fluoradas ou as que contêm flúor (perfluoradas) em sua cadeia têm sido escolhidas para esta aplicação.

As vantagens deste tipo em relação aos outros são:

- Maiores densidades de potência;
- Menor relação peso – volume;
- Eletrólito sólido hidratado;
- Fácil liga/desliga.

Como desvantagens podemos citar: o custo que ainda é alto por causa da membrana fluorada e dos componentes de platina; sensibilidade a CO; e o gerenciamento de água da membrana. Quando o hidrogênio utilizado não é puro há necessidade de se realizar uma etapa de purificação deste combustível, o que também aumenta seu custo.

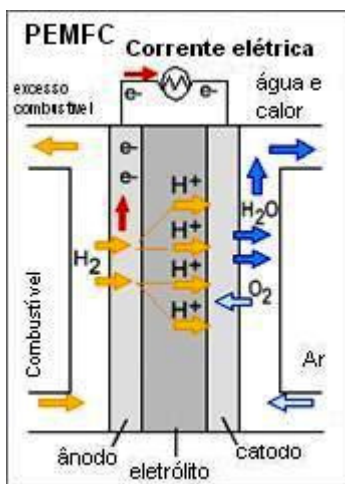


FIGURA 2: Esquema de funcionamento da PEMFC

3.1.2 Tipos de membrana trocadora de prótons para célula a combustível

A membrana mais utilizada atualmente em PEMFC é a membrana Nafion[®] (FIG. 3), que é um copolímero tetrafluoroetileno sulfonado desenvolvida no final da década de 1960 pelo Dr. Walther Grot da DuPont¹⁵, a partir da modificação do Teflon[®]. Esta membrana tem em sua estrutura polimérica uma parte hidrofóbica (Teflon[®]) e outra parte hidrofílica (grupo ácido). O Nafion[®] possui propriedade iônica devido à incorporação do grupo ácido na matriz do tetrafluoroetileno e por isso é utilizado como membrana trocadora de prótons em célula a combustível.

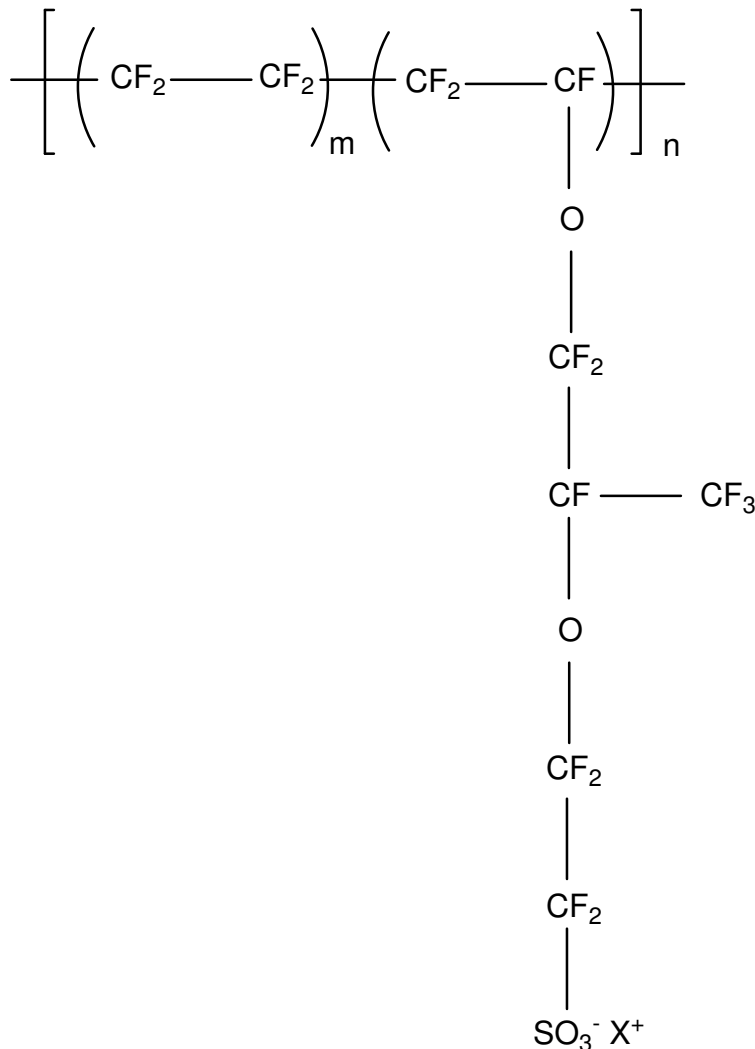


FIGURA 3: Estrutura do polímero Nafion[®]

As principais características desta membrana¹⁸ são:

- Estabilidade química e mecânica da matriz polimérica (Teflon[®]);
- Resistência ao ataque químico;
- Alta condutividade iônica;
- Baixa reatividade;
- Resistente à temperatura de operação da célula, 80 °C;
- Pode ser usada como catalisador ácido devido à combinação da cadeia fluorada com grupos ácidos;
- Seletiva e altamente permeável à água. O grau de hidratação da membrana afeta diretamente a condutividade iônica.

As desvantagens do Nafion[®] são o longo processo de preparação, o custo alto e a permeabilidade ao metanol.

Para reduzir a permeabilidade ao metanol da membrana Nafion[®] 117, os pesquisadores Bae et al.¹⁹ enxertaram poliestireno por meio de plasma nestas membranas. A membrana enxertada mostrou condutividade protônica mais baixa que a membrana pura devido à baixa condutividade da camada enxertada; e não foi permeável ao metanol por causa do aumento do cluster iônico. Os autores utilizaram um agente de reticulação, o divinilbenzeno (DVB), com o estireno para obter uma membrana reticulada e com uma estrutura mais densa. Em seqüência sulfonaram esta membrana reticulada e obtiveram baixa permeabilidade ao metanol.

Em outro estudo de Bae e Kim²⁰ as membranas de PP foram enxertadas com poliestireno sulfonado (PP-*g*-SPS) para aplicação em célula a combustível por metanol direto (DMFC). A membrana de PP foi submetida ao tratamento com plasma e depois foi adicionado o monômero e variado o tempo de

reação, após a enxertia foi feita a sulfonação com solução de ácido acético também em diferentes tempos. O teste de permeação ao metanol revelou que as membranas de PP com alto grau de sulfonação induzem maior permeabilidade ao metanol, entretanto devido à diferença de espessura entre a membrana de PP (30 - 43 μ m) e o Nafion[®] 117 (180 μ m) o coeficiente de permeabilidade ao metanol é menor. O teste feito em célula revelou que provavelmente devido à instabilidade da interface entre a membrana e os eletrodos a densidade de potência é menor nas membranas de PP.

A principal aplicação do Nafion[®] é em célula a combustível devido ao transporte de íon de hidrogênio e por prevenir a condução elétrica. A seguir alguns tipos do Nafion[®]²¹ e seu respectivo custo²²:

TABELA 1: Tipos de membranas Nafion[®]

Nafion	Espessura	IEC (meq g ⁻¹)	Medida do filme	Custo
N 117 [®]	180 μ m	0,9	30 x 30 cm ²	U\$251.00
N 115 [®]	127 μ m	0,9	30 x 30 cm ²	U\$ 207.50
NRE 212 [®]	50 μ m	0,95 a 1,01	30 x 30 cm ²	U\$ 251.00

IEC: capacidade de troca iônica

Além de membrana para célula a combustível o Nafion[®] pode ser aplicado em:

- Aparelhos eletrônicos
- Em fábricas de produção de soda cáustica
- Recobrimento de metal
- Baterias

- Sensores
- Eletrólise da água
- Liberação de fármaco, entre outros.

Existem outros tipos de membrana trocadora de prótons que são utilizadas em célula a combustível, como:

1. BAM[®] desenvolvida pela empresa *Ballard Power Systems*. Esta membrana possui estabilidade térmica, resistência química, boas propriedades mecânicas, baixo peso equivalente e alto nível de hidratação²³.
2. Hyflon[®] Íon (PFSA, perfluorosulfônico ácido) desenvolvida pela Solvay Solexis. Esta membrana possui excelente propriedade mecânica devido à alta cristalinidade e alto nível de hidratação suficiente para permitir alta condutividade protônica²⁴.
3. Flemion[®] desenvolvida pela empresa *Asahi Glass Company*. Esta membrana possui alta condutividade protônica e alta resistência mecânica.

Outros tipos de membranas também foram estudadas mas não estão disponíveis comercialmente.

Park et al.²⁵ utilizaram o método simultâneo de radiação para promover a reação de enxertia do estireno em filmes de poli(tetrafluoroetileno-co-perfluorovinil eter) (PFA). Os resultados obtidos de IEC e de conteúdo de água foram comparados com o Nafion[®] e foi concluído que para DOG entre 30 – 70% o grau de sulfonação atinge um máximo em 60% e depois diminui, sendo que o mesmo comportamento foi observado para IEC e para o conteúdo de água. Nestas membranas o valor de IEC foi maior que para a membrana Nafion[®].

Shi e Holdcroft²⁶ sintetizaram uma membrana parcialmente sulfonada a partir do copolímero dibloco poli([vinilideno difluorido – co - hexafluoropropileno]-b-estireno) com graus de sulfonação diferentes e conseqüentemente IEC diferentes. A análise foi feita para verificar a estabilidade térmica destas membranas sulfonadas e verificaram que todas tiveram aumento na temperatura de transição vítrea (T_g) com o aumento do grau de sulfonação. A condutividade protônica foi medida com variação da temperatura de 30 a 90 °C e observou-se que com o aumento da temperatura da análise a condutividade também aumenta, sendo que para o Nafion[®] a condutividade atinge um máximo em 60 °C e depois decresce.

Gao et al.²⁷ utilizaram o poliftalazinona (PPs) como matriz polimérica devido à excelente resistência química e oxidativa, à estabilidade térmica e alta T_g . Neste trabalho foram preparadas e comparadas diferentes PPs sulfonadas. O grau de sulfonação variou de 1 a 1,37 quando preparadas com ácido sulfúrico fumegante. A análise de FTIR confirmou a sulfonação pela presença de picos atribuídos aos grupos ácidos. Pela TGA verificaram duas etapas de perda de massa: 1) referente à decomposição dos grupos ácidos sulfônicos; e 2) referente à decomposição da matriz polimérica. O aumento do grau de sulfonação mostrou aumento da condutividade protônica a alta temperatura (80 a 100 °C) que é a faixa de temperatura de operação da célula a combustível do tipo PEM.

3.1.3 Membrana de troca protônica (PEM)

A base de uma membrana usada em célula a combustível é um polímero. Uma membrana é uma barreira que separa duas fases e restringe parcial ou totalmente a passagem de espécies, as quais podem ser partículas, macromoléculas, íons, gases, entre outros. As membranas de separação podem ser classificadas quanto a: natureza sintética ou natural; estrutura, porosidade, aplicações, tipo de separação, mecanismo de ação como a adsorção, difusão, osmose e troca iônica.

Para a escolha de uma membrana polimérica para uso em célula a combustível devem ser consideradas as seguintes características: boa

seletividade, estabilidade química/eletroquímica, grande resistência mecânica, alta condutividade iônica em baixas densidades de corrente, troca iônica, além de outras como hidrofiliabilidade e biocompatibilidade que podem ser obtidas incluindo na estrutura polimérica grupos específicos responsáveis pelo seu incremento. Por exemplo, incluindo-se um componente passível de troca iônica, a membrana torna-se aniônica ou catiônica.

O transporte de cátions pela membrana catiônica é devido aos grupos negativamente carregados que são adicionados à cadeia polimérica. Para que esse transporte ocorra é necessário que a membrana esteja úmida, pois são moléculas de água que permitirão o transporte destes íons.

A inclusão desses grupos ionizáveis pode ser realizada por reações químicas (adição, substituição, polimerização, etc.) via impregnação de substâncias reagentes e via criação de sítios ativos. Neste último processo, utiliza-se ataque químico, energético ou radiação de alta energia como plasma, raios-X, raios gama, radiação UV, laser de Ar^{+9} , feixe de elétrons e feixe de íons.

A PEM para aplicação em célula a combustível deve ter como propriedades principais:

- Baixo custo, se possível
- Alta condutividade protônica
- Alta durabilidade
- Resistência mecânica
- Boa interface com os eletrodos
- Gerenciamento de água.

Um dos principais grupos de pesquisa na área de desenvolvimento de membranas para a célula a combustível é o *Paul Scherer Institute* da Suíça. No

trabalho de Gubler et al.⁵ foi preparada uma membrana de troca protônica a partir da reação de enxertia de estireno/divinilbenzeno (DVB) pelo método da pré-irradiação com feixe de elétrons em filmes de poli(etileno-*alt*-tetrafluoroetileno) (ETFE). Eles concluíram que a capacidade de troca iônica (IEC) é proporcional ao grau de enxertia (DOG) e que o conteúdo de água é mais baixo que no Nafion[®]. A membrana com 24,2% de enxertia foi a que operou na célula por mais tempo, 770 horas.

O *Advanced Research Institute for Science and Engineering, Waseda University*, do Japão possui um grupo de pesquisadores na área de irradiação de polímeros fluorados e perfluorados para induzir reações de enxertia, conforme os trabalhos de Asano et al.²⁸ e Li et al.²⁹ :

Asano et al.²⁸ utilizaram a radiação de feixe de elétrons para modificar filmes poliméricos. A modificação ocorreu em três etapas: 1) filme do copolímero PTFE e poli(tetrafluoroetileno-*co*-hexafluoropropileno) (FEP) foi irradiado a altas doses a 335 °C para promover a reticulação desta membrana; 2) a membrana reticulada foi submetida a 30 kGy à temperatura ambiente e posteriormente foi adicionado o estireno promovendo a reação de enxertia nas temperaturas de 40 a 120 °C; 3) após a enxertia a membrana foi sulfonada. Com a análise por infravermelho foi possível confirmar a enxertia e a sulfonação. Eles verificaram que com o aumento da reticulação há o aumento no grau de enxertia e a caracterização por DSC mostrou que a T_g também depende destes fatores, sendo que a nova membrana sintetizada possui T_g maior que o Nafion[®] 112. O valor de IEC obtido por titulação também foi maior nas novas membranas.

Li et al.²⁹ desenvolveram uma membrana trocadora de próton a partir de filmes de PTFE reticulados por irradiação a alta temperatura e posteriormente enxertado com estireno/DVB a 70 °C. Neste estudo foram obtidas membranas com grau de enxertia de 35 a 90% e IEC de 1,5 a 2,8 meq g⁻¹ que é maior que a IEC do Nafion[®] (1,0 meq g⁻¹). Eles realizaram teste de decomposição oxidativa imergindo a membrana em solução de peróxido de hidrogênio a 60 °C no intervalo de 0 a 300 horas. Foi feita uma curva de perda de massa em função do tempo da

análise para diferentes membranas de diferentes graus de enxertia; e concluíram que o uso do DVB contribuiu para retardar o efeito da decomposição.

O *Japan Atomic Energy Research Institute* (JAERI) também possui um grupo que atua no desenvolvimento de membranas trocadoras de próton para aplicação em célula a combustível. Um dos trabalhos deste grupo é a reticulação do PTFE por radiação gama. Yamaki et al.¹⁸ enxertaram pelo método da pré-irradiação estireno em dois tipos de filmes de PTFE (reticulado e não reticulado) e depois sulfonaram estes filmes. Após comparar os resultados de enxertia e de capacidade de troca iônica concluíram que o grau de enxertia é maior nos filmes reticulados, pois é possível controlar a enxertia pela densidade de reticulação da matriz e da dose utilizada. A análise de IEC revelou valores superiores às da membrana Nafion[®].

3.2 Polipropileno (PP)

De acordo com o tipo de polimerização do monômero propeno pode-se obter o PP com diferentes configurações estruturais, isotática, sindiotática e atática, que estão representadas na FIG. 4:

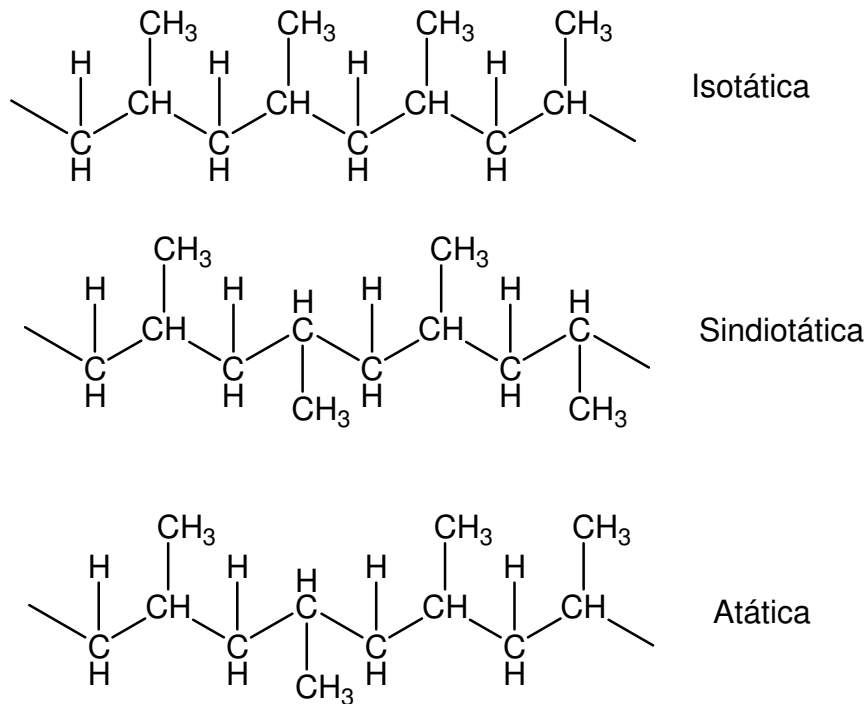


FIGURA 4: Configurações estruturais do PP

PP atático é um material amorfo, com pouca resistência mecânica. O PP sindiotático tem menor densidade e temperatura de fusão cerca de 20 °C menor que o PP isotático.

O PP isotático é a única configuração estrutural de interesse comercial. Esta configuração pode variar o grau de isotaticidade e em conseqüência suas propriedades físicas e químicas. Na TAB. 2 estão listados alguns valores destas propriedades³⁰.

TABELA 2: Propriedades do PP em função da isotaticidade

Grau de isotaticidade					
	100%	90%	80%	60%	40%
Propriedades					
T_m (°C)	171	169	167	165	162
T_g (°C)	-17				
Densidade (g cm ⁻³)	0,90 – 0,91				
Constante dielétrica a 1 kHz	2,2 – 2,3				
Elongação (%)	$3 \times 10^{-4} - 1 \times 10^{-3}$				
Modulo flexão (n mm ⁻²)	1172				
Dureza Shore D	70 – 80				
Condutividade térmica (W m ⁻¹ k ⁻¹)	11,7				

T_m : temperatura de fusão; T_g : temperatura de transição vítrea.

As principais características do PP isotático são: seu baixo custo, elevada resistência química e a solventes, fácil moldagem, alta resistência à fratura por flexão ou fadiga, boa resistência ao impacto acima de 15 °C, boa estabilidade térmica, porém, possui maior sensibilidade à luz UV e a agentes de oxidação, sofrendo decomposição com maior facilidade. O PP pode ser processado por sopro ou moldado por injeção.

O PP pode ser aplicado em: brinquedos, recipientes para alimentos, remédios, produtos químicos, carcaças para eletrodomésticos, fibras, sacarias

(ráfia), filmes orientados, tubos para cargas de canetas esferográficas, carpetes, seringas de injeção, material hospitalar esterilizável, autopeças (pára-choques, pedais, carcaças de baterias, lanternas, ventoinhas, ventiladores), peças para máquinas de lavar, entre outros.

3.3 Radiação em polímeros

O uso da radiação ionizante para modificação de polímeros é uma técnica utilizada há muitos anos em diversas áreas. O objetivo desta modificação é conferir ao polímero novas propriedades físico-químicas e permitir sua aplicação em novas áreas.

A interação da radiação com a matéria gera espécies ionizadas e excitadas, as quais produzem os radicais livres. Os radicais livres são átomos ou moléculas que possuem um ou mais elétrons livres (sem par) disponíveis para reagirem quimicamente³¹. Os radicais são formados quando uma ligação covalente da molécula é rompida de forma que uma parte da molécula continua com cada parte dividida. Este processo é reversível, pois a reação de volta representa a combinação de dois radicais que originam uma molécula estável.

Estes radicais são gerados na região amorfa e na região cristalina do polímero. Os radicais da fase amorfa podem reagir entre si e com o monômero (no caso de reações de enxertia induzida pela radiação gama).

As reações dos radicais livres de interesse são: inclusão de duplas ligações, decomposição e reticulação^{32 – 34}. Durante a irradiação de polímero as reações de decomposição, reticulação e enxertia (quando há a presença de um monômero) podem ocorrer simultaneamente e os efeitos destas reações na cadeia polimérica são:

- Reticulação: essa reação tem como resultado o aumento da massa molar e conseqüentemente formação de uma rede macroscópica dificultando a solubilidade do polímero.

- Decomposição: essa reação tem como resultado a diminuição da massa molar.
- Enxertia: essa reação resulta em aumento da massa molar pela introdução de um monômero na matriz polimérica.

Um dos métodos de modificação de polímeros é a utilização de feixe de elétrons como precursor de reações de polimerização. Vahdat et al.³⁵ modificaram fibras de PP enxertando estireno em solução de metanol pelo processo simultâneo. Após isso, as amostras foram imersas em ácido sulfúrico concentrado para que o grupo SO_3H fosse introduzido nas amostras. A enxertia e a sulfonação foram confirmadas por análise de espectroscopia no Infravermelho (FTIR). As fibras modificadas apresentaram propriedades mecânicas inferiores às fibras puras em decorrência tanto da radiação quanto da adição do grupo ácido que destrói as fibras durante o processo de sulfonação. O estudo da cristalinidade das fibras mostrou um decréscimo deste valor, provavelmente pela destruição parcial das estruturas cristalinas do PP pelo estresse causado pela enxertia.

No trabalho de Kunita et al.³⁶ a enxertia não foi induzida por radiação, mas sim por tratamento térmico. A reação de enxertia foi feita em duas etapas: 1) o filme de PP foi mantido em vácuo e adicionado ao monômero GMA (metacrilato de glicidila) usando o peróxido de benzoíla (BOP) como iniciador da reação e submetendo-o a pressão de dióxido de carbono super crítico (SC-CO_2); 2) tratamento térmico para induzir a reação de enxertia. Neste método de enxertia foram variados a concentração de GMA/BOP, a pressão de SC-CO_2 e o tempo de tratamento térmico. Eles concluíram que PP – *g* – GMA pode ser aplicado como protetor de interferência eletromagnética.

Picchioni et al.³⁷ estudaram a modificação de micropartícula de polipropileno isotático pela enxertia do estireno abaixo do ponto de fusão. A reação é feita em um reator dupla-camada pré-aquecido, equipado com um condensador e agitador mecânico em atmosfera inerte de nitrogênio, o monômero utilizado foi o estireno e um iniciador de radical livre, o 2,2-azobis(2-metilpropionitrila) (AIBN). A mistura de estireno com AIBN foi adicionada ao reator

que continha as micropartículas de PP. Por técnicas de extração com solventes e FTIR eles concluíram que existiram três tipos diferentes de cadeias de poliestireno: o que está na superfície, nos poros e na fase amorfa das micropartículas de PP e que constituem o polímero enxertado.

3.3.1 Processo de enxertia induzida por radiação gama

A irradiação do polímero cria radicais livres ao longo da cadeia e se neste processo há um monômero presente é iniciada a reação de polimerização originando um polímero enxertado. A enxertia gera um copolímero com ligações covalentes, em lugar de simplesmente uma camada de revestimento na matriz polimérica. Este novo polímero apresenta propriedades do monômero enxertado enquanto mantém a maior parte das propriedades da matriz.

Os principais métodos^{34, 38} de enxertia induzida por radiação são:

Método simultâneo – este método consiste em imergir o substrato (polímero, P) no monômero (M) (que pode ser líquido, gasoso ou em solução) e submeter ambos à radiação (FIG. 5). A desvantagem deste método é que além da formação de um polímero enxertado (FIG. 5a) também há formação de homopolímero a partir do monômero (FIG. 5b). Porém este método é mais eficaz na obtenção de maior grau de enxertia, pois não há perda de radical quando comparado aos métodos descritos a seguir.

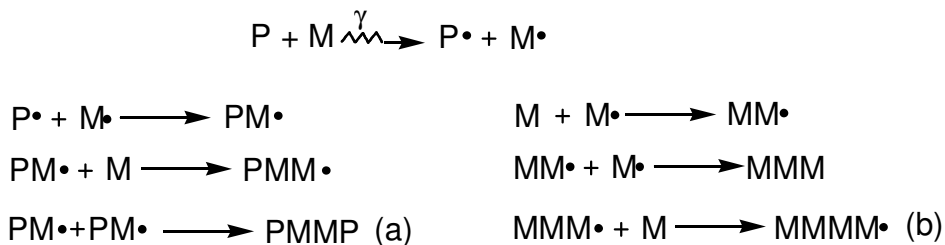


FIGURA 5: Mecanismo de reação de enxertia pelo método simultâneo

Khalil et al.³⁹ utilizaram este método simultâneo para induzir a enxertia de *N*-vinil-2-pirolidona (NVP) em filmes de PP. Os efeitos das propriedades térmicas e estruturais destes filmes foram estudados e foi verificado que a

estabilidade térmica da matriz aumenta até um máximo de enxertia de 64% e acima deste limite há um decréscimo na estabilidade térmica dos filmes modificados que pode estar atribuída à formação de camadas, da matriz polimérica, degradadas pelo processo de radiação.

Método pré-irradiação – neste método o polímero é submetido à radiação em atmosfera inerte (ou vácuo) para criação dos sítios ativos e depois imerso no monômero. Não há a formação de homopolímero, pois o monômero não é submetido à radiação e a formação do copolímero é proporcional à quantidade de radicais estáveis geradas na matriz. O mecanismo de reação é representado na FIG. 6.

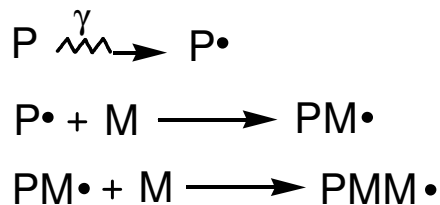


FIGURA 6: Mecanismo de reação de enxertia pelo método de pré-irradiação

Zu et al.⁴⁰ pré-irradiaram filmes de polietileno de alta densidade (HDPE) a 100 kGy e depois enxertaram solução de ácido acrílico e de estireno sulfonado de sódio variando a temperatura de reação de 35 a 70 °C e o tempo de reação de 10 minutos a 8 horas. O maior rendimento de enxertia, 65%, foi obtido a 70 °C em 5 horas de reação. Após a enxertia foi calculada também a capacidade de troca iônica da membrana e foi obtido 1,2 meq g⁻¹.

Método peroxidação – este método é similar ao da pré-irradiação, porém o polímero é submetido à radiação na presença de ar (ou oxigênio). Este processo produz radicais peroxila ou grupos hidroperóxidos no substrato e quando imerso no monômero a enxertia é iniciada (FIG. 7). A desvantagem deste método é a decomposição oxidativa do polímero que ocorre durante a radiação. Na FIG. 7 o produto da segunda reação é um radical peroxila relativamente estável e em alguns casos estes radicais podem abstrair o hidrogênio do substrato.

Na FIG. 7 está representado o mecanismo responsável pela formação do grupo hidroperóxido.³¹.

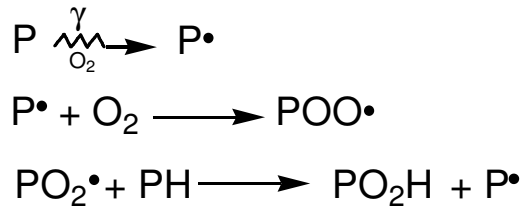


FIGURA 7: Mecanismo de reação de enxertia pelo método de peroxidação

Os métodos pré-irradiação e peroxidação são mais vantajosos quando o acesso à fonte de radiação é limitado. Quando o polímero é irradiado sob atmosfera inerte ou vácuo os radicais produzidos não sofrem oxidação e o substrato irradiado pode ser armazenado por períodos maiores antes de serem utilizados. Geralmente, este armazenamento é em temperatura abaixo da temperatura de transição vítrea do polímero^{41, 42}.

O grupo de Chen et al.¹ estudou o efeito da temperatura de estocagem em filmes de PP pré-irradiados com feixe de elétrons e enxertados com ácido acrílico e acrilamida. Eles concluíram que quando o PP irradiado é armazenado à temperatura ambiente há um rápido decréscimo de radicais livres após 20 dias, porém, a enxertia do ácido acrílico é favorecida nesta temperatura. Neste mesmo período quando o armazenamento é a -20 °C, o decréscimo dos radicais é lento, e a enxertia da acrilamida é favorecida.

3.3.2 Irradiação do polipropileno

O principal efeito da radiação no polipropileno é a decomposição, mesmo quando irradiado a baixa dose. Este efeito é por causa do carbono terciário existente em sua estrutura⁴³.

O efeito da radiação gama em polipropileno para uso como embalagem alimentícia foi estudado por George et al.⁴⁴. Eles verificaram que a permeabilidade a gases da embalagem não é alterada após a radiação, porém há uma pequena perda nas propriedades térmicas e mecânicas do material que sugere uma

decomposição oxidativa destas amostras. Este efeito oxidativo é confirmado pela análise de infravermelho. Outra análise realizada foi em relação à mudança de cor do material que antes de irradiar é transparente e depois se torna amarelado.

Os principais radicais^{45, 46} formados no polipropileno durante a irradiação a vácuo ou ar são (FIG. 8 a11):

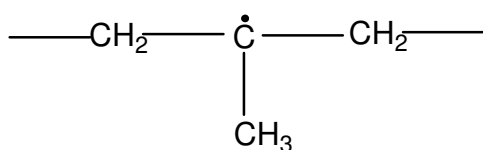


FIGURA 8: Radical Alquila.

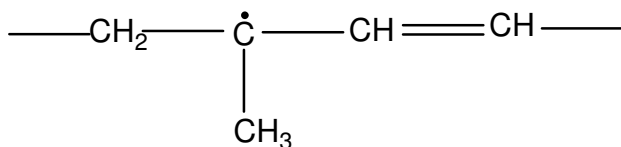


FIGURA 9: Radical Alila.

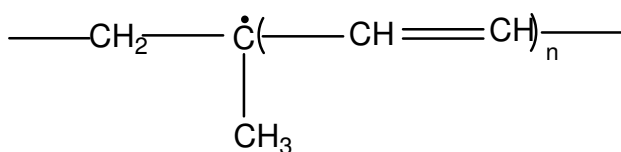


FIGURA 10: Radical Polienila.

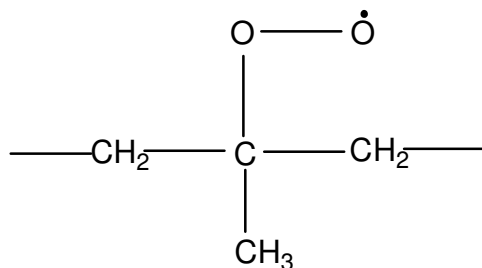


FIGURA 11: Radical Peroxila.

O radical alquila é formado tanto na região amorfa quanto na região cristalina. Quando o PP é mantido sob vácuo os radicais alquila são convertidos em radicais alila e eventualmente para o radical mais estável polienila. Na irradiação realizada na presença de ar o radical polienila e o radical alquila que estão na interface podem reagir com o oxigênio formando o radical peroxila.

Os radicais livres são formados uniformemente tanto na fase amorfa quanto na fase cristalina. Os da fase cristalina podem migrar para um defeito no cristal ou para a região amorfa, tanto durante quanto depois da irradiação.

Busfield e Morley-Buchanan⁴¹ relataram que diferentes fatores influenciam o processo de enxertia: i) a extensão e o grau de perfeição do cristal; ii) o grau de estabilidade dos radicais alila formados nos defeitos cristalinos ou na superfície da fase cristalina; iii) a taxa de difusão do monômero através da região amorfa para os sítios ativos.

3.4 O uso da radiação nas reações de enxertia

A radiação gama foi utilizada para a reação de enxertia de metacrilato de glicidila (GMA) em fibras de PP e depois da irradiação foi introduzido o grupo de amina terciária. Este processo foi realizado por Abrol et al.⁴⁷ para imobilizar lipase em membranas de troca aniônica. A enxertia de GMA foi confirmada pela análise MEV (microscopia eletrônica de varredura) em que a lipase imobilizada nas fibras modificadas mostra uma superfície mais rugosa conforme análise por AFM (microscopia de força atômica). A alta estabilidade operacional obtida com a

imobilização da lipase indica que esta membrana pode ser utilizada em sistema contínuo de hidrólise de lipídeos.

As membranas utilizadas no processo de pervaporação, como em separação de misturas azeotrópicas, de misturas orgânicas, de líquidos com ponto de ebulição próximo, entre outros, também pode ser sintetizada a partir do processo de enxertia induzido por radiação gama. Um exemplo de modificação e uso desta membrana é o estudo feito por Khayet et al.⁴⁸ que enxertou estireno em poli(tereftalato de etileno) (PET) pelo método simultâneo de irradiação para obter membranas de separação de tolueno, metanol ou uma mistura destes. Para o tolueno as membranas foram seletivas e com o melhor resultado quando o grau de enxertia foi de 35%.

Yang et al.⁴⁹ realizaram pelo processo simultâneo a enxertia por radiação induzida de ácido acrílico em PP e incorporaram em chitosana imobilizada com 1-etil-3-(3-propil dimetilamina). Neste trabalho o objetivo era verificar a molhabilidade e a contribuição antibacteriana deste novo material. A taxa de dose utilizada foi constante e de $4,63 \text{ kGy h}^{-1}$ e após 6h de radiação constataram que não ocorria mais a reação de polimerização e sim a formação de homopolímero do ácido acrílico. Eles verificaram que a hidrofiliabilidade e a ação antibacteriana melhoram com o aumento do grau de enxertia e com o grau de imobilização.

No trabalho de Anjum et al.⁴² foi investigada a formação da superfície do PP durante a reação de enxertia de ácido acrílico usando o método de pré-irradiação com feixe de elétrons. Testes foram realizados com diferentes: doses, concentrações de monômero e temperaturas de armazenamento das amostras pré-irradiadas. Eles concluíram que o processo de irradiação é afetado pela quantidade de monômero disponível nos sítios ativos e a permeabilidade do monômero no interior do polímero. Para que o monômero alcance o interior do polímero é necessário que a matriz seja intumescida por um solvente e então a enxertia que começa na superfície pode chegar até o interior da matriz.

Furtado e Gomes⁵⁰ utilizaram uma solução de dois monômeros, estireno e divinilbenzeno, para a reação de enxertia em polietersulfona pelo método de irradiação simultânea à temperatura ambiente. Neste trabalho eles variaram a concentração do monômero (20%, 40% e 60%, v/v em metanol como solvente) e a dose irradiada (5, 10, 15, 20, 25 e 30 kGy) utilizaram as técnicas de MEV, FTIR e termogravimetria (TGA) para confirmar a reação de enxertia e concluíram que é possível controlar o grau de enxertia pela variação da concentração do monômero, da dose, do tipo de solvente e com o uso de um agente de reticulação.

Massa et al.⁵¹ foram os primeiros a estudar a enxertia em polímeros usando íons de baixa energia. Neste trabalho foi estudado o método da pré-irradiação sob vácuo utilizando íons de Argônio em chapas de PP e depois foi adicionada uma solução de ácido acrílico, ácido sulfúrico e sal de Morh. A técnica de espectroscopia no infravermelho foi utilizada para confirmar a presença de enxertos de ácido acrílico em PP.

A irradiação por plasma em atmosfera de nitrogênio foi utilizada para a reação de enxertia de α -alil glucosídeo em membranas microporosas de PP, este estudo foi realizado pelo grupo de Kou et al.⁵². As técnicas FTIR – ATR, difração de Raio –X (XPS) e MEV confirmaram a enxertia e as alterações morfológicas na superfície da membrana. A permeabilidade em água pura foi testada e confirmou a propriedade hidrofílica da nova membrana enxertada.

A copolimerização de vinilimidazol e ácido acrílico enxertados em filmes de polipropileno foi estudada por Naguib et al.⁵³. Neste estudo foi utilizado o método simultâneo de irradiação gama para modificação dos filmes. Diferentes concentrações dos monômeros a dose fixa de 3 Mrad foram analisados. A termogravimetria mostrou que o aumento na estabilidade térmica é proporcional ao aumento do grau de enxertia e da porcentagem de vinilimidazol na cadeia do copolímero. As micrografias do copolímero revelam relação direta entre o grau de enxertia e a quantidade do copolímero adsorvida na superfície do filme de PP.

Além de feixe de elétrons pode-se utilizar o feixe de prótons no processo de radiação, como foi demonstrado por Mazzei et al.² no estudo de enxertia de ácido acrílico ou estireno ou metacrilato de metila em filmes de PP. Neste trabalho foram variados a taxa de dose e o raio de incidência do feixe de prótons e não foram considerados parâmetros como concentração do monômero, influência do solvente, temperatura e outros. O uso de equações teóricas serviu para analisar a uniformidade da camada enxertada.

Huang e Chen³ utilizaram a pré-irradiação por plasma para modificar a superfície de filme de PP e posteriormente enxertar o estireno. A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi a principal técnica usada para caracterizar a superfície modificada do PP. Com esta análise foi possível verificar que existem duas camadas claramente divididas e com morfologias distintas após o processo de radiação e posterior enxertia, pois o polímero puro apresenta apenas uma camada estrutural.

Izumi et al.⁴ estudaram a enxertia do estireno em filmes de polietileno de baixa densidade pelos métodos: simultâneo à temperatura ambiente e pré-irradiação a 77 ou 200 K, ambos sob atmosfera inerte. Pelo método simultâneo obtiveram o melhor grau de enxertia (20%) irradiando a 40 kGy e com 20% de estireno em metanol, v/v. Na pré-irradiação o melhor resultado de grau de enxertia (40%) foi obtido em dose baixa de 10 kGy. Essa diferença eles atribuíram ao fato de que na pré-irradiação pode não ocorrer a formação de homopolímero (poliestireno), pois o estireno não fora irradiado.

A enxertia de ácido acrílico em membranas de PP foi estudada por Ma et al.⁵⁴ utilizando luz ultravioleta como fonte de radiação. Eles compararam dois métodos: i) o seqüencial: a membrana foi colocada com o iniciador e ambos submetidos à radiação ultravioleta, depois o excesso de iniciador foi retirado e o monômero foi adicionado; ii) o simultâneo: a membrana, o iniciador e o monômero foram submetidos ao mesmo tempo à irradiação. Após estudo da cinética da reação de enxertia eles concluíram que pelo método seqüencial a relação entre a taxa de consumo de monômero e a concentração do monômero é linear, e também o grau de enxertia é maior por este método.

Mokhtar e Mostafa⁵⁵ estudaram a possibilidade de melhorar a impressão gráfica e a estabilidade térmica de filmes de polipropileno enxertado com *N-p*-hidroxifenilmaleimida pelo método simultâneo de radiação gama. A análise de infravermelho confirmou a enxertia devido ao aparecimento de picos relativos ao monômero. A análise de raio-X revelou um decréscimo no grau de cristalinidade com o aumento no grau de enxertia em consequência do aumento da distância intermolecular entre as cadeias poliméricas. Com a presença de grupos OH do monômero enxertado foi possível aplicar tinta diretamente na superfície do polímero.

Neste trabalho foi desenvolvida uma membrana de PP enxertada com estireno em solução de tolueno pelo método simultâneo de irradiação gama. Na FIG. 12 é representada esta reação.

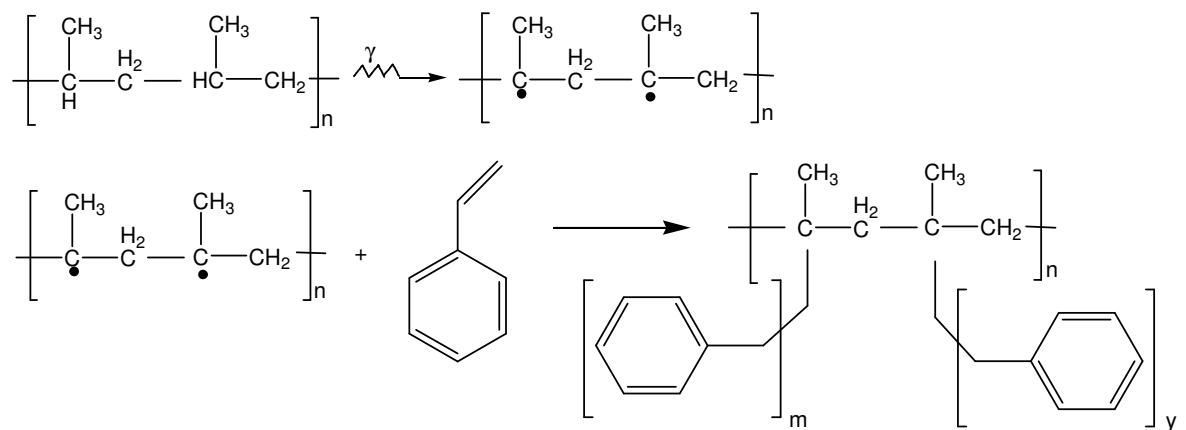


FIGURA 12: Reação de enxertia do estireno no PP

Após a enxertia foi realizada a sulfonação para introduzir o grupo ácido sulfônico (SO_3H) que é responsável pelo transporte catiônico nestas membranas. Esta reação está ilustrada na FIG. 13.

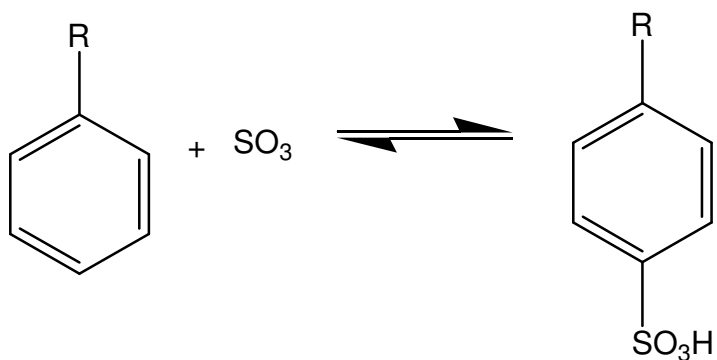


FIGURA 13: Reação de sulfonação do polímero enxertado

4 PARTE EXPERIMENTAL

4.1 Materiais

Os reagentes e solventes, neste trabalho, foram utilizados sem tratamento prévio. A seguir elenca-se a relação dos materiais utilizados no desenvolvimento das membranas de polipropileno e seus fabricantes:

- Estireno ($C_6H_5CH:CH_2$) 99%, inibidor 4-tert-butilcatecol: Huntsman Ltda.
- Toluol ($C_6H_5CH_3$) PA: Merck
- Nitrogênio, gás com grau de pureza 99,999% com nível de oxigênio menor que 1 ppm: White Martins
- Acetona ($(CH_3)_2CO$) PA: Labsynth
- Ácido clorosulfônico ($HClO_3S$) 97%: Acros Organics
- 1,2 – dicloroetano ($C_2H_4Cl_2$): Labsynth
- Cloreto de sódio (NaCl): Vetec
- Hidróxido de sódio (NaOH): Labsynth

O polipropileno também foi utilizado sem tratamento prévio e foi fornecido pela empresa Braskem na forma de :

- Filme de espessura 0,04 mm estabilizado com antioxidante

- H 603 – Grãos com aditivo
- H 603 – Esferas sem aditivo

4.2 Métodos

4.2.1 Preparação dos filmes a partir das esferas e grãos

Para a produção do filme a partir das esferas e dos grãos foi utilizado o processo de termoprensagem. Os grãos e as esferas de PP ficaram por 10 minutos na prensa sem pressão, apenas com as chapas superior e inferior aproximadas, e depois foi aplicada pressão de 80 bar por 5 minutos. O esquema deste processo está ilustrado na FIG. 14. O filme de poliéster foi utilizado para evitar que o PP aderisse à chapa de aço inoxidável.

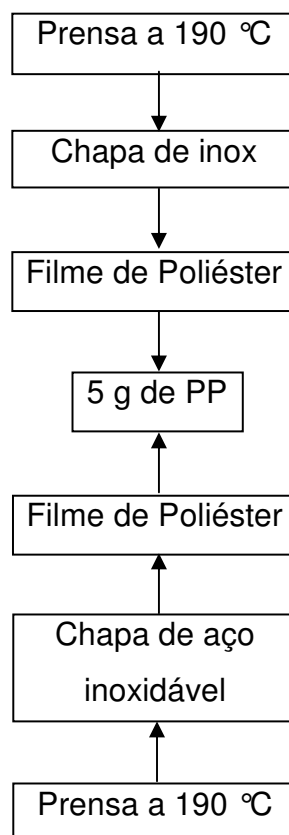


FIGURA 14: Esquema utilizado no processo de termoprensagem dos *pellets* e das esferas

Os grãos e as esferas foram pesados (5 gramas) e distribuídos sobre a chapa em variadas posições: espalhados no centro, somente à direita da chapa, somente à esquerda da chapa, espalhados nos quatro cantos, entre outros. Todas estas tentativas foram realizadas com o objetivo de se obter ao final do processo um filme de igual espessura em toda sua extensão e com a superfície lisa sem irregularidades. De todas estas tentativas o melhor resultado foi obtido quando foram espalhados no centro da chapa, obtendo filmes de espessuras médias aproximadas de: 0,15 mm para o PP esfera e 0,13 mm para o PP grão. Porém, não foi possível a reprodutibilidade destes filmes pela dificuldade de obtenção de superfície homogênea e de controle de espessura em uma mesma amostra.

Com os resultados insatisfatórios obtidos com estes tipos de PP o trabalho foi realizado com o filme de PP de espessura 0,04 mm.

4.2.2 Enxertia de estireno em filmes de PP

Os filmes de polipropileno foram cortados no tamanho de 3 cm x 6 cm, pesados (massa inicial, m_i) e colocados em um frasco de vidro. Neste frasco foi adicionada a solução de monômero (estireno) diluído com solvente (tolueno) nas proporções 1:1 (50 mL de estireno e 50 mL de tolueno) e 4:1 (80 mL de estireno e 20 mL de tolueno).

As etapas a seguir foram igualmente realizadas para os filmes imersos nas duas concentrações diferentes e em triplicata.

Após a adição da solução foi borbulhado nitrogênio por 10 minutos para garantir atmosfera inerte, sem oxigênio, para evitar oxidação e conseqüente decomposição oxidativa dos filmes. Os frascos foram então selados e enviados para a EMBRARAD (Empresa Brasileira de Radiações) para irradiação das amostras.

4.2.3 Irradiação dos filmes

Na EMBRARAD os frascos com o filme e a solução foram submetidos a doses de radiação gama de 20, 40, 80 e 100 kGy. O processo de radiação simultâneo foi realizado à temperatura ambiente. O irradiador produzido pela empresa canadense Nordion possui fonte de cobalto – 60, modelo JS7500 com atividade em torno de 800.000 Ci e taxa de dose de 5 kGy h⁻¹

4.2.4 Tratamento térmico e lavagem dos filmes enxertados

Após a irradiação simultânea os filmes foram mantidos nos frascos ainda selados, em atmosfera inerte e à temperatura ambiente por 7, 14, 21 e 28 dias para se avaliar a variação no grau de enxertia por causa da reação do estireno com os sítios ativos da matriz polimérica, que permanecem reativos após o processamento por radiação.

Para terminação da reação de enxertia após cada período determinado foi realizado tratamento térmico a 70 °C por 8 (oito) horas, sendo que as amostras permaneciam nos frascos selados.

Ao fim do tratamento térmico os filmes foram retirados dos frascos e lavados com acetona quente em extrator Soxhlet por 12 horas para remoção do homopolímero formado e de eventuais impurezas resultantes da reação.

Em seguida, os filmes foram retirados da lavagem e secados em estufa a vácuo a 70 °C até peso constante (massa final, m_f).

4.2.5 Obtenção dos filmes de PP sulfonados

O processo de sulfonação foi realizado após a reação de enxertia e com a membrana seca.

A membrana enxertada ficou imersa em uma solução de ácido clorosulfônico e 1,2 – dicloroetano por 5, 10 e 15 minutos à temperatura ambiente.

Após o fim de cada período as membranas foram lavadas em água destilada até pH neutro^{18, 25, 40, 56}.

4.2.6 Caracterização

As técnicas de caracterização das membranas desenvolvidas foram realizadas em três etapas descritas a seguir: após a irradiação, após a enxertia^{19, 25, 35, 39, 40, 42, 48, 50, 53}, e após a sulfonação^{26, 27, 39, 56}.

4.2.6.1 Determinação do grau de enxertia

Com a determinação da massa após o segundo tratamento térmico é possível calcular o grau de enxertia (DOG, do inglês *degree of grafting*) de acordo com a equação 1:

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

sendo m_i a massa inicial e m_f a massa final, ambas em gramas.

4.2.6.2 Termogravimetria – TGA

As curvas termogravimétricas foram obtidas em um equipamento TGA / SDTA 851 da Mettler-Toledo com termobalança utilizando-se faixa de temperatura de 25 a 600 °C, com razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹ sob atmosfera inerte. As amostras foram pesadas entre 5 – 5,5 mg e acondicionadas em cadinhos de alumina. A aferição deste aparelho foi feita com as amostras de Índio.

O gás nitrogênio utilizado nas análises possui grau de pureza 99,999% com nível de oxigênio menor que 1 ppm da empresa White Martins. Para purga durante a análise foi utilizado o gás nitrogênio com grau de pureza 99,996% com nível de oxigênio menor que 5 ppm da empresa White Martins.

4.2.6.3 Calorimetria exploratória diferencial – DSC

As medidas de DSC foram obtidas no aparelho DSC 822 da Mettler-Toledo sob atmosfera de nitrogênio. O programa utilizado foi: aquecimento de -50 a 280 °C a razão de 10 °C min⁻¹, mantendo-se a 280 °C por 5 minutos; resfriamento de 280 a -50°C a uma taxa de -50 °C min⁻¹; e reaquecimento de -50 a 280 °C a uma razão de reaquecimento de 10 °C min⁻¹. As amostras foram pesadas entre 3 – 3,5 mg e acondicionadas em cadinhos de alumínio com tampas de alumínio. A aferição deste aparelho foi feita com as amostras de Índio.

O gás nitrogênio utilizado nas análises possui grau de pureza 99,999% com nível de oxigênio menor que 1 ppm da empresa White Martins. Para purga durante a análise foi utilizado o gás nitrogênio com grau de pureza 99,996% com nível de oxigênio menor que 5 ppm da empresa White Martins.

O grau de cristalinidade (X_c) da matriz polimérica foi calculado segundo a equação (2).

$$X_c = (\Delta H_m / \Delta H_{m100\%}) \times 100 \quad (\%) \quad \text{eq. (2)}$$

na qual ΔH_m é a variação da entalpia de fusão do PP modificado e $\Delta H_{m100\%}$ é o valor teórico da entalpia de fusão para o polímero 100% cristalino (209 J g⁻¹)³⁰.

4.2.6.4 Espectroscopia no Infravermelho (FTIR)

Os espectros de absorção na região do infravermelho das membranas desenvolvidas foram registrados na faixa espectral 400 – 4000 cm⁻¹, no espectrofotômetro Nexus 670 da Thermo Nicolet, MID – FTIR. Antes de cada análise é feita a linha base automaticamente. Os filmes são colocados diretamente no porta amostra e inseridos no aparelho para a obtenção do espectro. Nesta análise são coletadas 32 varreduras.

4.2.6.5 Cálculo da capacidade de troca iônica

Após a sulfonação foi analisada a capacidade de troca iônica a partir da metodologia de titulação potenciométrica.

Esta análise consiste em deixar a membrana (que está com o pH neutro) imersa em uma solução de cloreto de sódio (NaCl) 3M por um período de 15 horas sob agitação constante. Durante este período os prótons (H^+) da membrana sulfonada serão trocados pelos íons Na^+ da solução.

Em seguida a membrana é retirada da solução ácida. Esta solução ácida é titulada com uma solução alcalina de concentração conhecida (hidróxido de sódio, NaOH 0,05M). A relação entre o volume de NaOH consumido na titulação e a massa final da membrana enxertada fornecerá a capacidade de troca iônica, conforme a equação (3):

$$IEC = (V_{NaOH} \times C_{NaOH}) / m_f \quad (\text{meq g}^{-1}) \quad \text{eq. (3)}$$

sendo: C_{NaOH} a concentração de hidróxido de sódio e m_f a massa final da membrana seca após a reação de enxertia.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

As análises foram realizadas na membrana não modificada, na membrana irradiada, na membrana irradiada e enxertada e por último na membrana enxertada e sulfonada.

5.1 Membranas irradiadas

Os filmes de PP foram irradiados com raios gama a 20, 40, 80 e 100 kGy sem o contato com a solução de monômero e solvente e sob atmosfera inerte. Após a exposição à radiação foi feito tratamento térmico por 8 horas a 70 °C para a reação de terminação dos sítios ativos que foram gerados. Após esta etapa os filmes foram caracterizados para que fosse possível verificar os feitos da radiação nos filmes modificados em relação ao puro. Pela técnica de espectroscopia no infravermelho foi possível observar que não há o aparecimento de nenhum pico diferente do polipropileno.

A irradiação em presença de ar (oxigênio) causa oxidação da matriz polimérica e modifica os espectros de infravermelho com o aparecimento de bandas características na região 1700 – 1800 cm^{-1} correspondentes ao grupo carbonila (C = O) e na região 3800 – 3000 cm^{-1} correspondente ao grupo hidroxila (– OH)^{58, 59}. Nos espectros dos filmes irradiados não aparecem estes picos característicos da irradiação em presença de oxigênio, o que confirma que a radiação foi realizada em atmosfera inerte (nitrogênio) (FIG. 15).

As bandas do polipropileno e que estão presentes nos espectros dos filmes puro e irradiados são: 810 cm^{-1} correspondente à deformação angular do C – C; 840 cm^{-1} e 1160 cm^{-1} ao estiramento C – C e do grupo CH₃; 970 cm^{-1} estiramento C – C do grupo CH₂; 1000 cm^{-1} estiramento C – C do grupo CH₃;

1370 cm^{-1} deformação simétrica do grupo CH_2 ; 1450 cm^{-1} deformação angular do $\text{C} - \text{H}^{60, 61}$; 2700 – 3000 cm^{-1} estiramento $\text{C} - \text{H}^{53, 61}$.

A presença de franjas de interferências observada na FIG. 15 indica uma superfície lisa nestes filmes modificados.

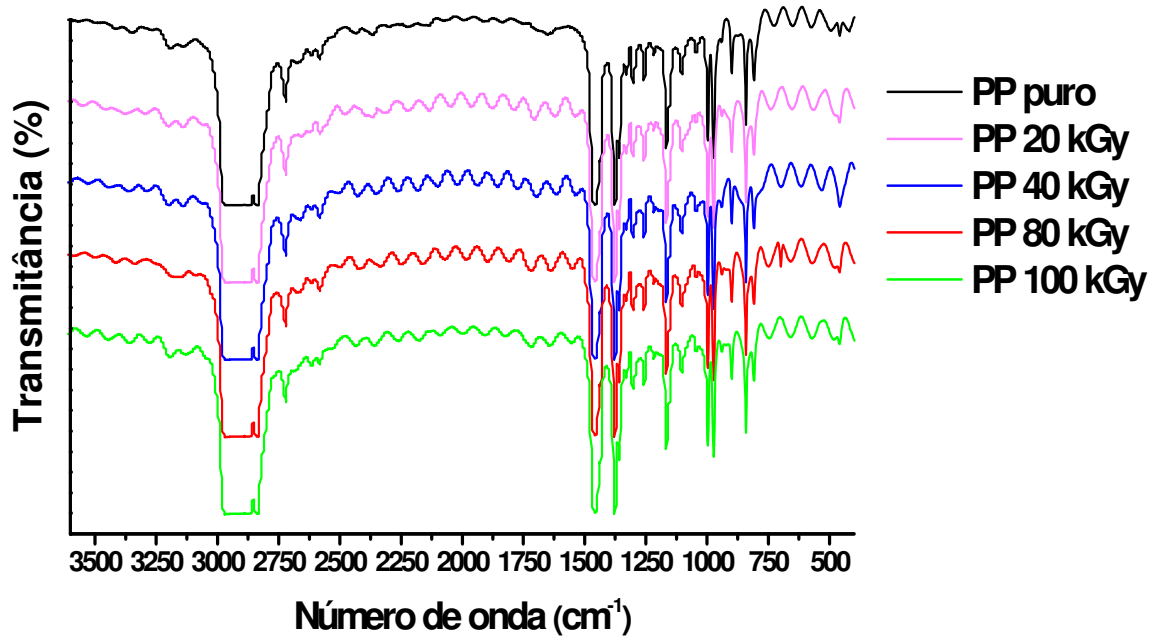


FIGURA 15: Espectros de infravermelho dos filmes puro e expostos à radiação.

As curvas termogravimétricas dos filmes puro e expostos à radiação gama estão na FIG. 16 e é possível verificar que a temperatura inicial de decomposição (T_{onset}) não foi alterada, em todas as amostras esta temperatura está em torno de 430 °C.

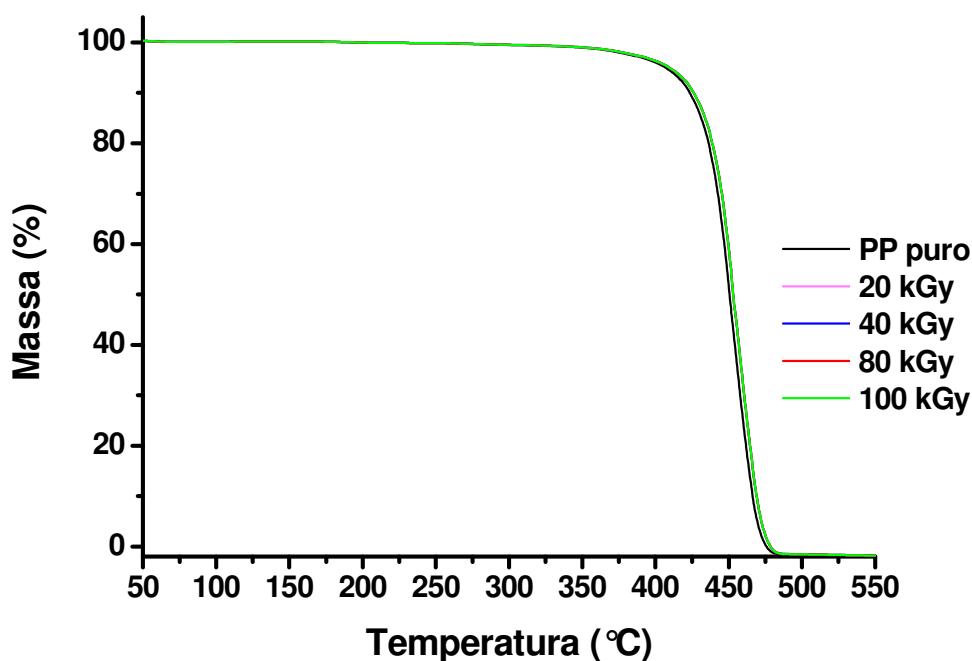


FIGURA 16: Curvas termogravimétricas dos filmes de PP puro e irradiados.

Pelos resultados da análise de DSC (TAB. 3) verifica-se uma diminuição nos valores da temperatura de fusão (T_m , no primeiro aquecimento) com aumento da dose irradiada em relação ao filme puro. Isto pode significar a geração de defeitos na fase cristalina como efeito da irradiação. Em consequência o grau de cristalinidade (X_c) das amostras irradiadas também diminui por causa da alteração na fase cristalina do polímero. O valor da temperatura de fusão do filme puro está próximo do encontrado na literatura 162 °C^{42, 60, 61}.

TABELA 3: Valores obtidos na análise de DSC para os filmes puro e irradiados.

Amostra	T_m (°C)	ΔH_m (J g ⁻¹)	X_c (%)
PP puro	161	60,3	28,9
PP 20 kGy	160	51,1	24,4
PP 40 kGy	158	54,9	26,3
PP 80 kGy	157	50,2	24,0
PP 100 kGy	156	54,7	26,2

T_m : temperatura de fusão; ΔH_m : entalpia de fusão; X_c : grau de cristalinidade.

5.2 Solução de estireno e tolueno nas concentrações 1:1 e 4:1

Para a reação de enxertia ser realizada com sucesso um dos parâmetros fundamentais é o tipo de solvente utilizado. O solvente promove o inchamento do polímero para permitir o acesso do estireno aos sítios ativos criados pela irradiação. O uso de um solvente ruim reduz a difusão do monômero no polímero, o que geralmente causa baixos rendimentos de enxertia. Entretanto um bom solvente promove um bom inchamento do polímero, aumentando a difusividade do monômero na cadeia polimérica e em consequência há maior interação entre os sítios ativos e o monômero ocasionando maiores rendimentos de enxertia. Alguns autores estudaram o efeito dos solventes na enxertia de estireno em matrizes poliméricas fluoradas^{57, 64, 65, 66}.

O solvente escolhido para este trabalho foi o tolueno que possui parâmetro de solubilidade de 8,9 (cal cm⁻³)^{1/2}. O parâmetro de solubilidade do poliestireno é 9,2 (cal cm⁻³)^{1/2} e do polipropileno é 8,0 (cal cm⁻³)^{1/2}⁶⁷. Assim, de acordo com estes parâmetros é esperado que a reação de enxertia do estireno utilizando o tolueno seja favorecida, pois estes possuem parâmetros de solubilidade próximos.

Além deste parâmetro, a constante de transferência de cadeia também é um fator importante na reação de enxertia. O tolueno tem uma baixa constante de transferência de cadeia (0,18) e atua como solvente do poliestireno, portanto

as camadas enxertadas mais externas serão diluídas permitindo o acesso do monômero nas camadas mais internas do polímero, o que pode proporcionar maiores rendimentos de enxertia.

Para terminar a reação de enxertia induzida pela radiação gama as amostras foram submetidas a tratamento térmico^{38, 68} após cada período determinado na parte experimental. De acordo com Busfield e Buchanan⁴¹ o aumento da temperatura nas amostras causa a terminação dos radicais livres na região amorfa do polímero.

Nas FIG. 17 e 18 é possível identificar que nas duas concentrações estudadas (1:1 e 4:1 de estireno/tolueno, v/v) o maior grau de enxertia (DOG) foi obtido após 21 dias do processo de radiação simultânea para todas as doses, exceto na amostra com concentração 1:1 e irradiada a 20 kGy que não houve enxertia.

Verifica-se também que após 21 dias há um decréscimo no grau de enxertia, claramente o fato de que com 28 dias ocorre este decréscimo demonstra que os enxertos de estireno não são estáveis nas condições de polimerização.

Com o aumento da dose, o grau de enxertia também aumenta. Este comportamento está relacionado com o fato de que quanto maior a dose, maior a formação de radicais livres e conseqüentemente mais radicais estão disponíveis para promover a reação de enxertia⁶⁹.

Em todas as doses estudadas os maiores rendimentos de enxertia foram obtidos com a concentração 4:1. Este resultado sugere que o grau de enxertia não depende somente da dose irradiada, mas também da difusibilidade do estireno pela matriz de PP e também pelas camadas enxertadas. Estes dados também podem ser relacionados com o processo de enxertia que começa na superfície do filme e continua nas camadas mais internas pela difusão do estireno.

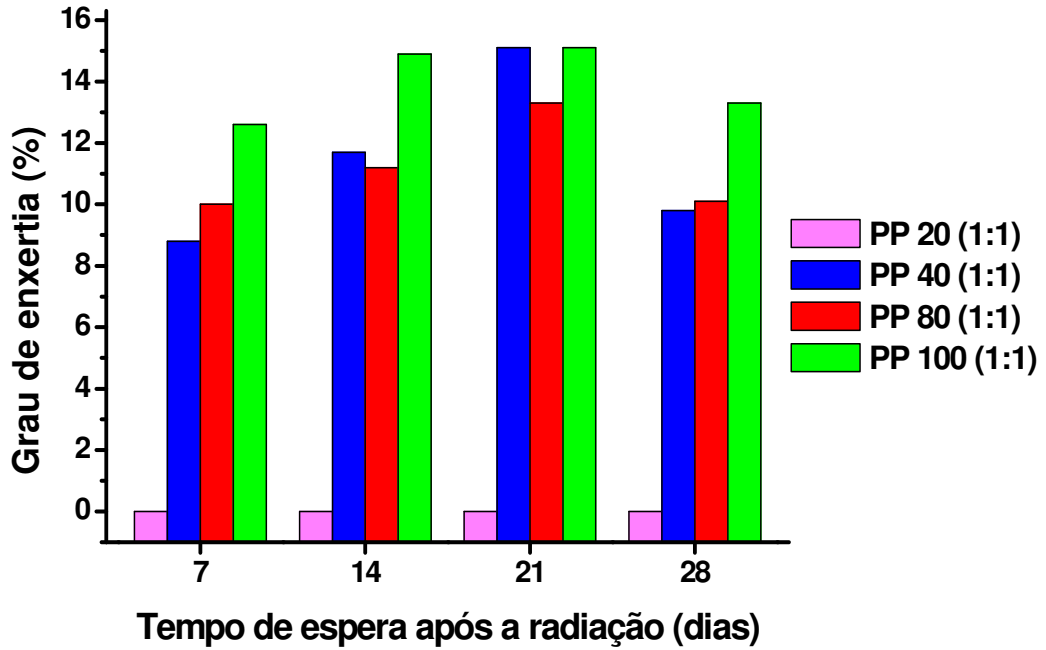


FIGURA 17: Relação entre o DOG e os dias de espera após a radiação, na concentração 1:1.

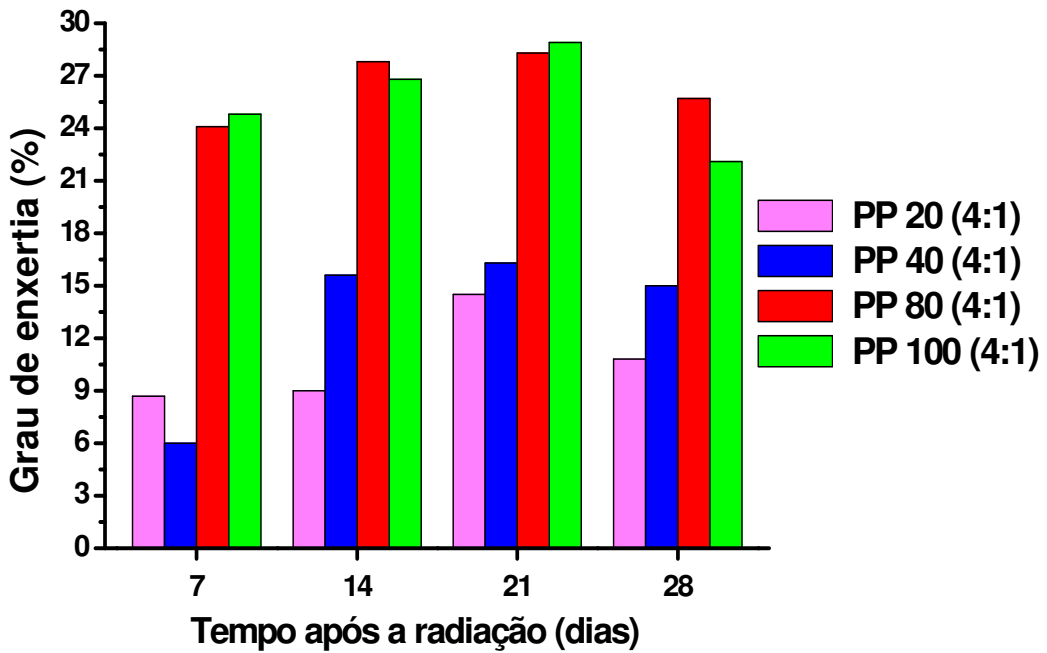


FIGURA 18: Relação entre o DOG e os dias de espera após a radiação, na concentração 4:1.

A enxertia do estireno na matriz de polipropileno pode ser comprovada pela análise de espectroscopia no infravermelho com o aparecimento de novas bandas (FIG. 19 e 20) apresentadas nos espectros das amostras enxertadas e que não estão presentes no espectro do polipropileno puro. A banda 700 cm^{-1} corresponde à deformação angular fora do plano C – H do anel benzeno monosubstituído⁴. As bandas de 3100 a 3000 cm^{-1} correspondem ao estiramento =C – H do estireno enxertado^{70,71}. O pico 1600 cm^{-1} indica a presença da ligação C=C do anel aromático do estireno enxertado⁷¹.

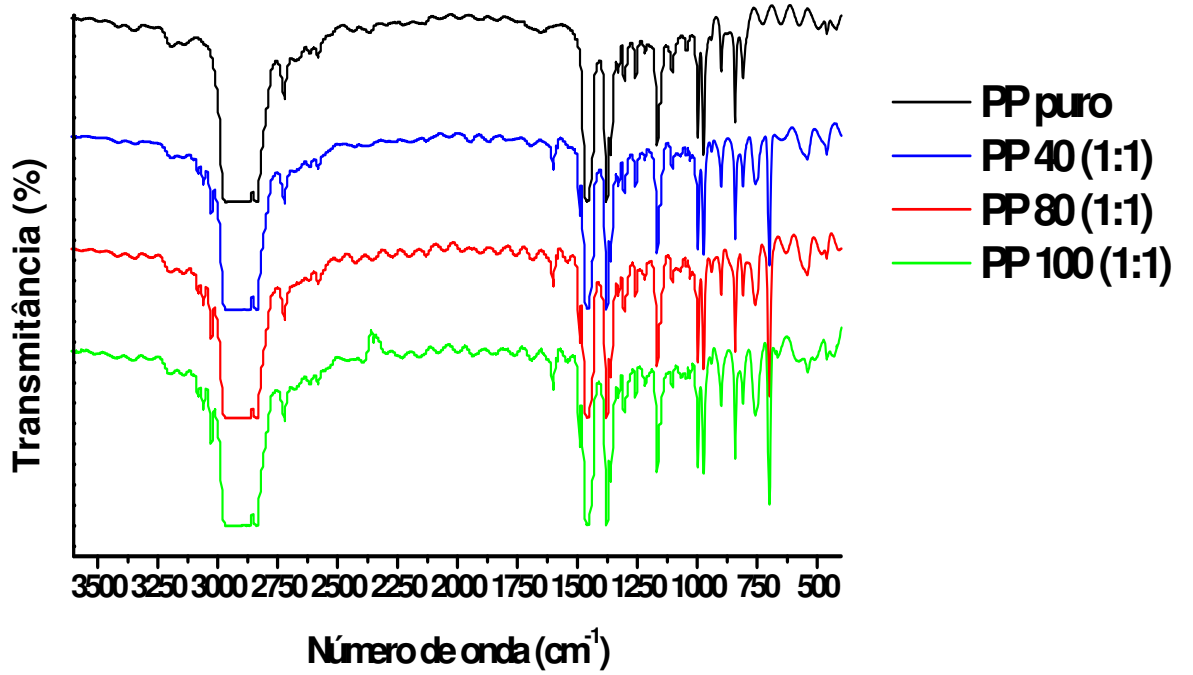


FIGURA 19: Espectros dos filmes puro e enxertados na concentração 1:1.

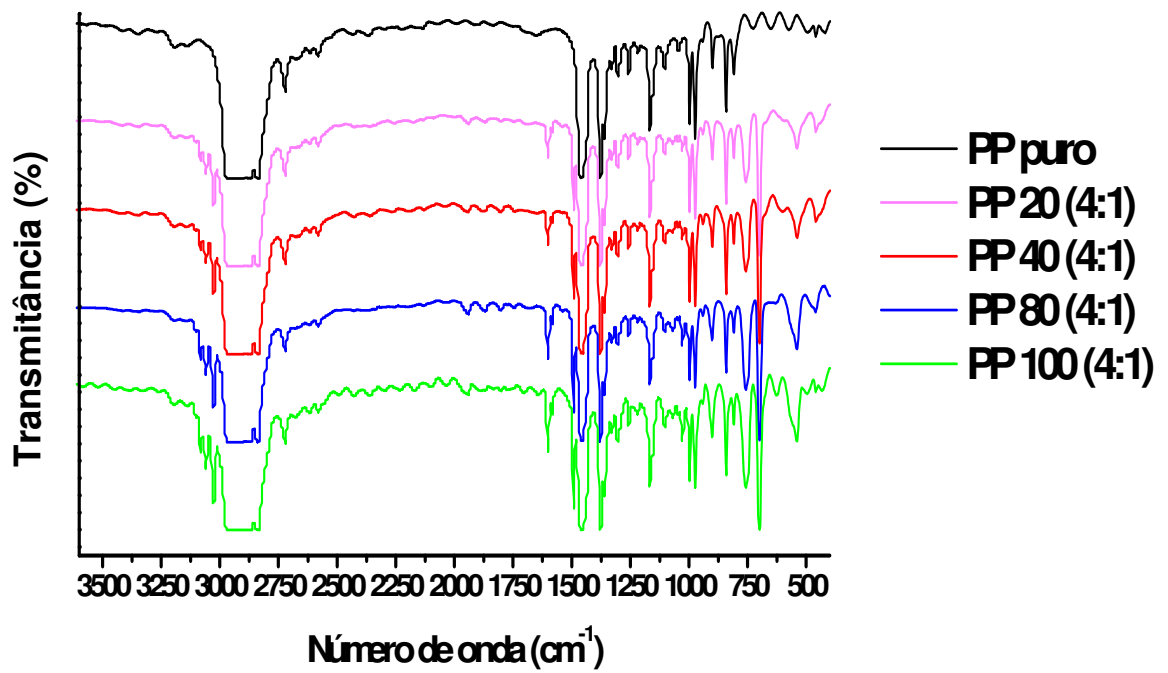


FIGURA 20: Espectros dos filmes puro e enxertados na concentração 4:1.

Em todos os filmes irradiados e enxertados verifica-se uma única etapa de decomposição (FIG. 21 e 22) e uma inclinação da reta menos acentuada em relação ao PP puro, pois possivelmente a inclusão do estireno tornou a matriz menos estável termicamente.

As curvas termogravimétricas da FIG. 21 relativas às amostras modificadas apresentam os perfis de perda de massa muito parecidos. Este fato pode estar relacionado com os rendimentos de enxertia que são muito próximos em todas as amostras modificadas.

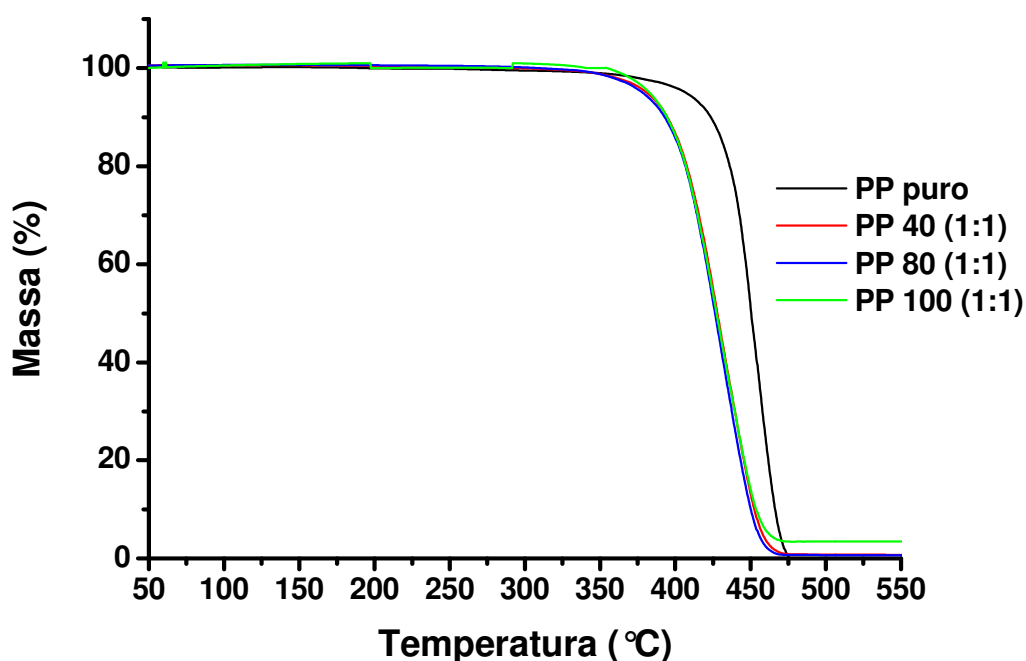


FIGURA 21: Curvas termogravimétricas do PP puro e enxertado, na concentração 1:1.

O perfil de decomposição das curvas termogravimétricas na FIG. 22 das amostras enxertadas apresenta uma inclinação semelhante entre si e diferente do perfil da amostra pura. A amostra PP 20 (4:1) apresenta um perfil de perda de massa semelhante ao perfil da amostra PP puro, provavelmente por ter o menor grau de enxertia e também há a possibilidade de o enxerto estar bem protegido pela matriz de PP.

A amostra PP 40 (4:1) apesar de ter o grau de enxertia (16,3%) próximo ao da amostra PP 20 (4:1) (14,5%) apresenta um perfil de perda de massa muito diferente, mostrando uma queda contínua desde o início do aquecimento que acelera a partir da temperatura inicial de decomposição. Esta diferença no perfil destas amostras pode ser a camada enxertada que não está distribuída homoganeamente na matriz polimérica e estar mais exposta ao calor, isto é, não protegida pela matriz.

As amostras PP 80 (4:1) e PP 100 (4:1) possuem o mesmo grau de enxertia e o perfil de decomposição de suas curvas também é o mesmo. A diferença no perfil destas amostras para a amostra PP 20 (4:1) pode ser devido à camada enxertada nestas amostras estar menos protegida pela matriz e na amostra PP 20 (4:1) mais protegida, portanto, o enxerto de estireno começa a se decompor antes da matriz polimérica.

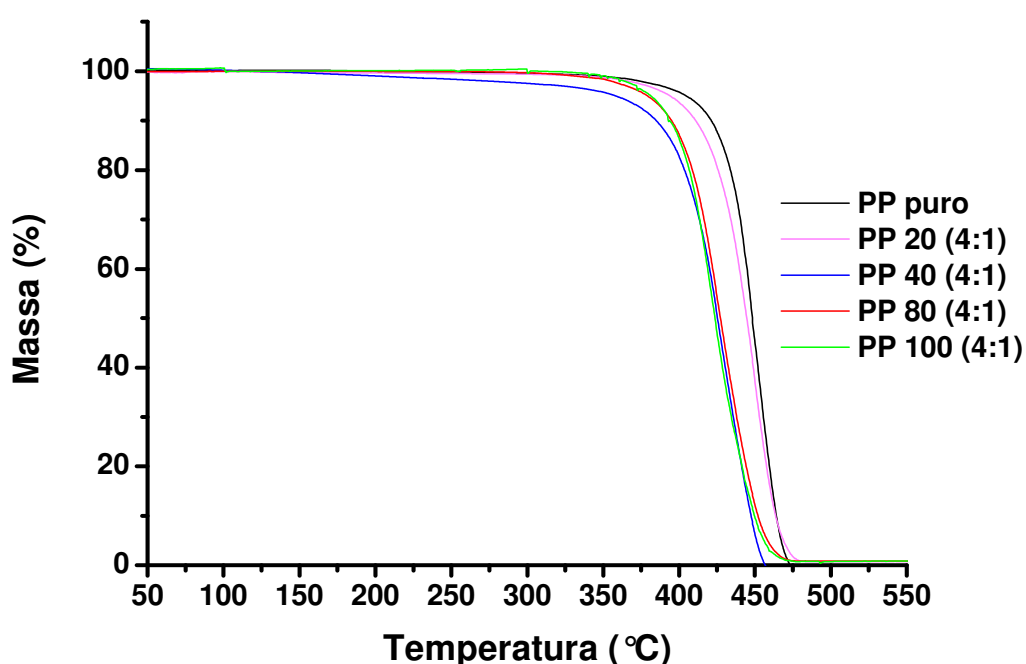


FIGURA 22: Curvas termogravimétricas do PP puro e enxertado, na concentração 4:1.

Na TAB. 4 e 5 estão indicados os valores do grau de enxertia obtido após 21 dias da irradiação da amostra e verificam-se os valores de temperatura inicial e final de decomposição para as amostras enxertadas utilizando-se as concentrações 1:1 e 4:1 de estireno/tolueno. Em todos estes filmes enxertados ocorreu um decréscimo de aproximadamente 40 °C na temperatura inicial de decomposição (T_{onset}) em relação ao filme puro.

TABELA 4: Valores do DOG e as temperaturas inicial e final de decomposição, concentração 1:1.

Amostra	DOG (%)	T_{onset} (°C)	T_{endset} (°C)
PP puro	-----	434	467
PP 40 (1:1)	15,1	396	453
PP 80 (1:1)	13,3	397	449
PP 100 (1:1)	15,1	395	453

DÓG: grau de enxertia; Tonset: temperatura inicial de decomposição; Tendset: temperatura final de decomposição.

TABELA 5: Valores do DOG e as temperaturas inicial e final de decomposição, concentração 4:1.

Amostra	DOG (%)	T_{onset} (°C)	T_{endset} (°C)
PP puro	-----	434	467
PP 20 (4:1)	14,5	410	458
PP 40 (4:1)	16,3	405	450
PP 80 (4:1)	28,3	399	447
PP 100 (4:1)	28,9	400	453

DÓG: grau de enxertia; T_{onset} : temperatura inicial de decomposição; T_{endset} : temperatura final de decomposição.

As curvas de temperatura de fusão obtidas no primeiro aquecimento estão apresentadas nas FIG. 23 e 24 e mostram que em todas as amostras enxertadas há uma diminuição desta temperatura em relação ao filme puro.

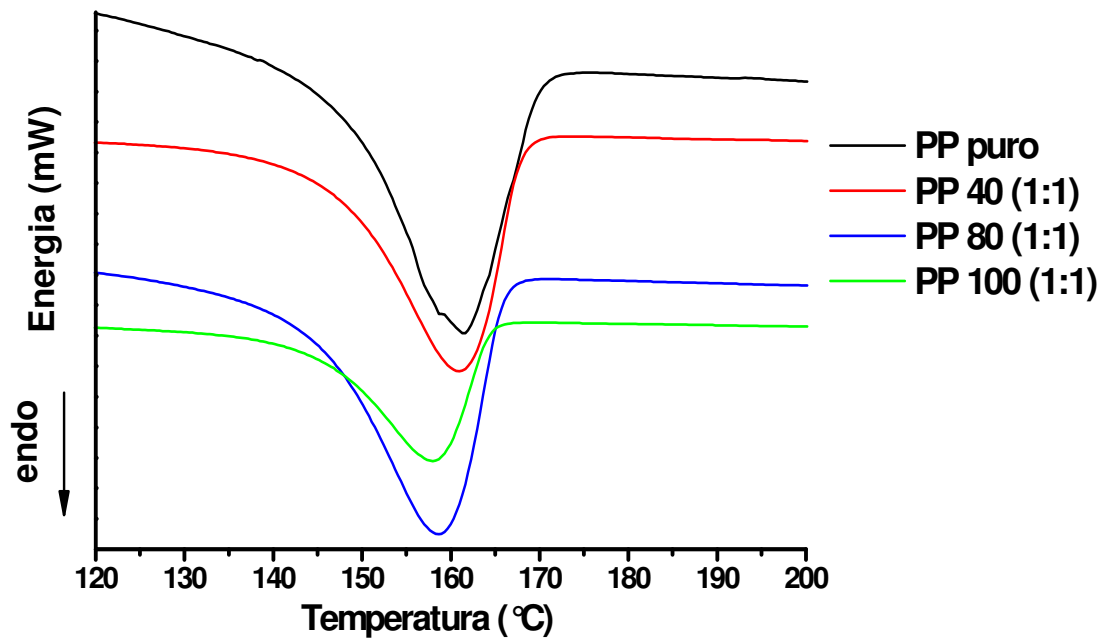


FIGURA 23: Curvas de fusão no primeiro aquecimento dos filmes puro e enxertados, na concentração 1:1.

TABELA 6: Resultados da análise de DSC na concentração 1:1

Amostra	DOG (%)	T_m (°C)
PP puro	-----	161
PP 40 (1:1)	15,1	161
PP 80 (1:1)	13,3	158
PP 100 (1:1)	15,1	158

DOG: grau de enxertia; T_m : temperatura de fusão.

A análise das curvas de fusão das amostras enxertadas (FIG. 23 e 24) revela uma diminuição da temperatura de fusão como efeito direto da radiação. Aparentemente o grau de cristalinidade também foi alterado nestas amostras, porém não é possível utilizar a equação (2) para comprovar esta suposição, pois esta equação é utilizada somente para homopolímero e neste caso as amostras enxertadas são copolímeros e haveria a interferência deste enxerto. Talvez, para este caso fosse possível obter o grau de cristalinidade utilizando a técnica de Difração de Raio – X.

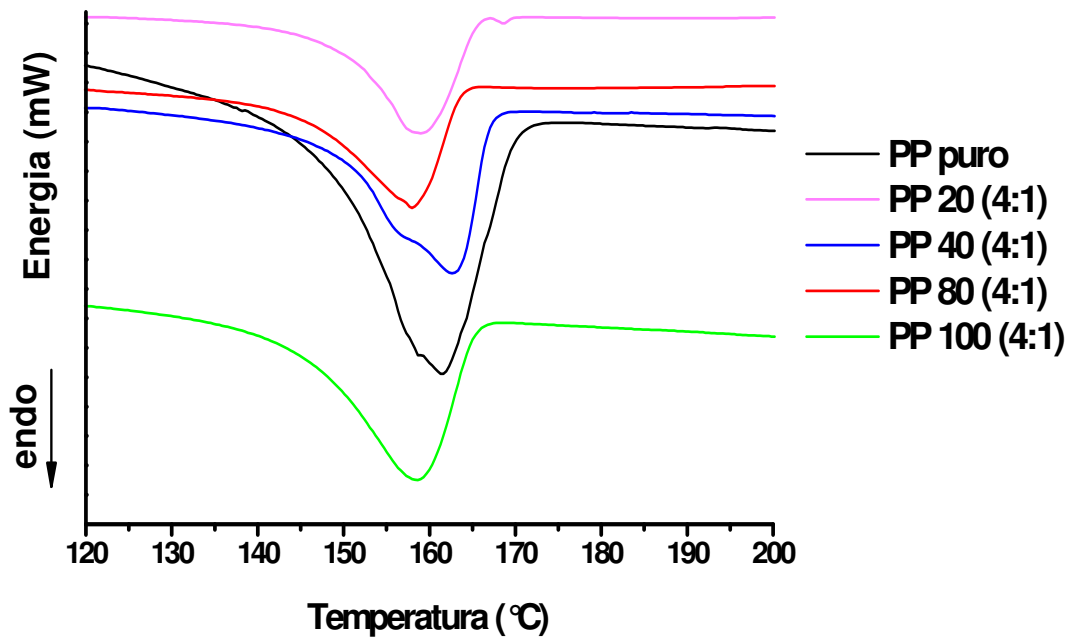


FIGURA 24: Curvas de fusão no primeiro aquecimento dos filmes puro e enxertados, na concentração 4:1.

TABELA 7: Resultados da análise de DSC na concentração 4:1

Amostra	DOG (%)	T _m (°C)
PP puro	-----	161
PP 20 (4:1)	14,5	159
PP 40 (4:1)	16,3	161*
PP 80 (4:1)	28,3	158
PP 100 (4:1)	28,9	158

* presença de dois picos de fusão; DOG: grau de enxertia; T_m: temperatura de fusão

Esta diminuição da temperatura de fusão (TAB. 6 e 7) nas amostras enxertadas é o efeito direto da radiação, porém, quando comparamos com as temperaturas das amostras irradiadas verificamos um pequeno acréscimo nestes valores. Este fato pode ocorrer eventualmente por causa da presença do solvente e do estireno durante a irradiação, pois neste caso o polipropileno é atingido por uma dose menor durante a irradiação.

5.2.1 Resultados obtidos após a sulfonação nas diferentes concentrações

O tempo de sulfonação foi variado em 5, 10 e 15 minutos em todas as amostras enxertadas. Nas TAB. 8 e 9 estão representados os valores calculados de capacidade de troca iônica para os três tempos de reação de sulfonação realizados para as amostras com maior grau de enxertia.

TABELA 8: Valores de capacidade de troca iônica em várias doses e diferentes tempos de reação (concentração 1:1).

Tempo de sulfonação (minutos)	Dose			
	20 kGy	40 kGy	80 kGy	100 kGy
5	0 (meq g ⁻¹)	0,5 (meq g ⁻¹)	0,4 (meq g ⁻¹)	0,2 (meq g ⁻¹)
10	0 (meq g ⁻¹)	0,6 (meq g ⁻¹)	0,5 (meq g ⁻¹)	0,8 (meq g ⁻¹)
15	0 (meq g ⁻¹)	0,6 (meq g ⁻¹)	0,5 (meq g ⁻¹)	0,8 (meq g ⁻¹)

TABELA 9: Valores de capacidade de troca iônica em várias doses e diferentes tempos de reação (concentração 4:1).

Tempo de sulfonação (minutos)	Dose			
	20 kGy	40 kGy	80 kGy	100 kGy
5	0 (meq g ⁻¹)	0,5 (meq g ⁻¹)	1,3 (meq g ⁻¹)	1,0 (meq g ⁻¹)
10	0,4 (meq g ⁻¹)	0,5 (meq g ⁻¹)	0,9 (meq g ⁻¹)	0,9 (meq g ⁻¹)
15	1,0 (meq g ⁻¹)	0,8 (meq g ⁻¹)	1,3 (meq g ⁻¹)	0,8 (meq g ⁻¹)

Verifica-se pelos valores de capacidade de troca iônica (TAB. 8 e 9) que quando o polímero é irradiado em alta dose o resultado varia muito pouco entre 5, 10 e 15 minutos de reação de sulfonação.

De acordo com Li et al.⁷² teoricamente após a reação de sulfonação para cada estireno enxertado haverá um grupo do ácido sulfônico, atingindo, portanto 100% de sulfonação, o que significa que o DOG está diretamente relacionado com a capacidade de troca iônica e esse valor teórico é obtido a partir da equação (4):

$$IEC = (1000 \times DOG / M_{est}) / (100 + DOG + [DOG \times M_{sulf} / M_{est}]) \quad \text{eq (4)}$$

sendo que M_{est} é a massa de estireno (104 g mol⁻¹) e M_{sulf} é a massa do grupo sulfônico, SO₃ (80 g mol⁻¹), simplificando a equação (4) obtemos a equação (5) que foi utilizada para o cálculo do IEC_t:

$$IEC = 9,62 \times DOG / (100 + 1,77 \times DOG) \quad (\text{meq g}^{-1}) \quad \text{eq (5)}$$

Podemos verificar nas TAB. 10 e 11 que a capacidade de troca iônica obtida experimentalmente (IEC_{exp}) não está diretamente relacionada com o DOG como acontece com a capacidade de troca iônica teórica. Neste caso a sulfonação não ocorre em 100% da camada enxertada, atingindo o máximo de 72% na amostra PP 80 (4:1) e o mínimo de 45% na amostra PP 100 (4:1).

A solução de sulfonação utilizada para esta reação intumesce pouco as membranas, mostrando que a penetração dos grupos sulfônicos é inadequada para atingir o estireno enxertado na interface das fases cristalina e amorfa.

TABELA 10: Valores das capacidades de troca iônica teórica e experimental para as amostras sulfonadas (1:1 estireno/tolueno)

Amostra	DOG (%)	IEC _t (meq g ⁻¹)	IEC _{exp} (meq g ⁻¹)
PP 40 (1:1)	15,1	1,2	0,6
PP 80 (1:1)	13,3	1,0	0,5
PP 100 (1:1)	15,1	1,2	0,8

DOG: grau de enxertia; IEC: capacidade de troca iônica.

TABELA 11: Valores das capacidades de troca iônica teórica e experimental para as amostras sulfonadas (4:1 estireno/tolueno)

Amostra	DOG (%)	IEC _t (meq g ⁻¹)	IEC _{exp} (meq g ⁻¹)
PP 20 (4:1)	14,5	1,1	1,0
PP 40 (4:1)	16,3	1,2	0,8
PP 80 (4:1)	28,3	1,8	1,3
PP 100 (4:1)	28,9	1,8	0,8

DOG: grau de enxertia; IEC: capacidade de troca iônica.

Nas FIG. 25 e 26 estão representados os espectros referentes às amostras sulfonadas nas concentrações 1:1 e 4:1 respectivamente. Nestes espectros verifica-se uma banda larga em torno de 3500 cm⁻¹ que representa o grupo -OH ácido⁴⁰. Um pico próximo de 1600 cm⁻¹ referente à ligação C=C do

anel benzeno do estireno enxertado^{35, 71, 73} que continua na cadeia. Em 1140 a 1250 cm^{-1} há uma terceira banda larga que corresponde ao estiramento assimétrico do SO_3^- ⁷⁴⁻⁷⁶. O pico 1045 cm^{-1} refere-se ao estiramento simétrico do SO_3^- ^{74, 76}. Em 580 cm^{-1} há um pico correspondente à deformação S – O^{73, 75}.

Os espectros das amostras sulfonadas representados nas FIG. 25 e 26 apresentam superfícies rugosas, pois não há franjas de interferências.

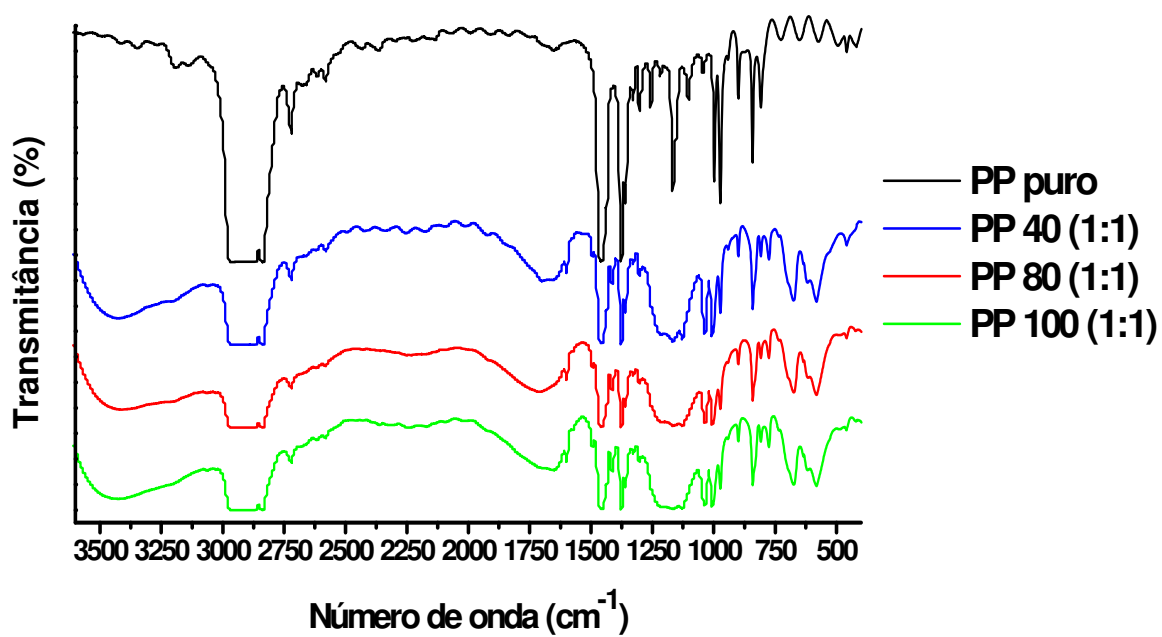


FIGURA 25: Espectros de infravermelho dos filmes sulfonados (1:1 estireno/tolueno)

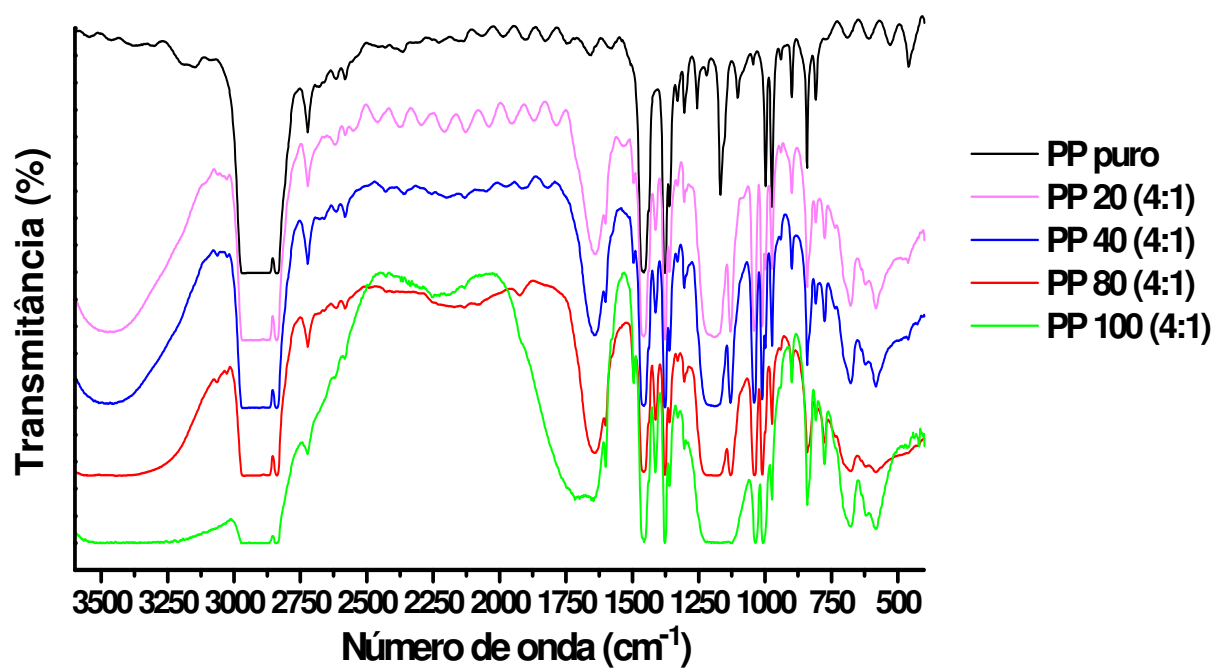


FIGURA 26: Espectros de infravermelho dos filmes sulfonados (4:1 estireno/tolueno)

As curvas termogravimétricas das amostras sulfonadas (FIG. 27 a 30) mostram três etapas de decomposição:

- Etapa 1: a perda de massa que começa em 50 °C e continua até 150 °C refere-se à evaporação da água residual da amostra^{26, 39} com o início da perda dos grupos ácidos.
- Etapa 2: a perda de massa entre 220 e 360 °C refere-se à perda dos grupos ácidos sulfônicos^{27, 56, 58, 77} associada à perda de massa do enxerto de estireno, que não está presente na curva do PP puro.
- Etapa 3: esta perda de massa refere-se à matriz polimérica.

Observa-se pelas curvas termogravimétricas das FIG. 27 e 29 que não há perda de massa de 100% nas amostras sulfonadas, o que indica que houve resíduo ao final da análise. Este fato é confirmado pela presença de um pó preto no interior do cadinho no término da análise termogravimétrica.

Comparando as curvas termogravimétricas da FIG. 27 com as curvas da FIG. 21 e com o apoio da FIG. 28 observa-se que um perfil de decomposição muito parecido, pois possuem valores de capacidade de troca iônica experimental muito próximos.

A curva termogravimétrica da amostra PP 20 (4:1) na FIG. 29 apresenta um perfil de decomposição diferente das outras amostras, pois não há perda de massa de grupos sulfônicos, apesar de ter sido obtido valor de IEC. Entretanto, o perfil de decomposição das demais amostras da FIG. 29 apresenta as três etapas de perda de massa e com as inclinações parecidas.

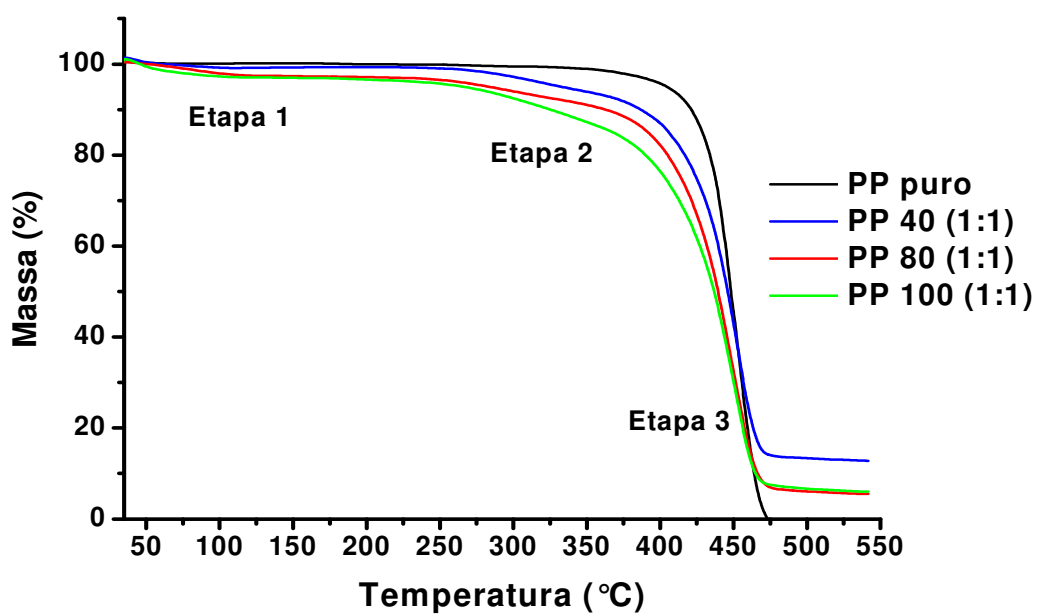


Figura 27: Curvas termogravimétricas das amostras sulfonadas (1:1 estireno/tolueno)

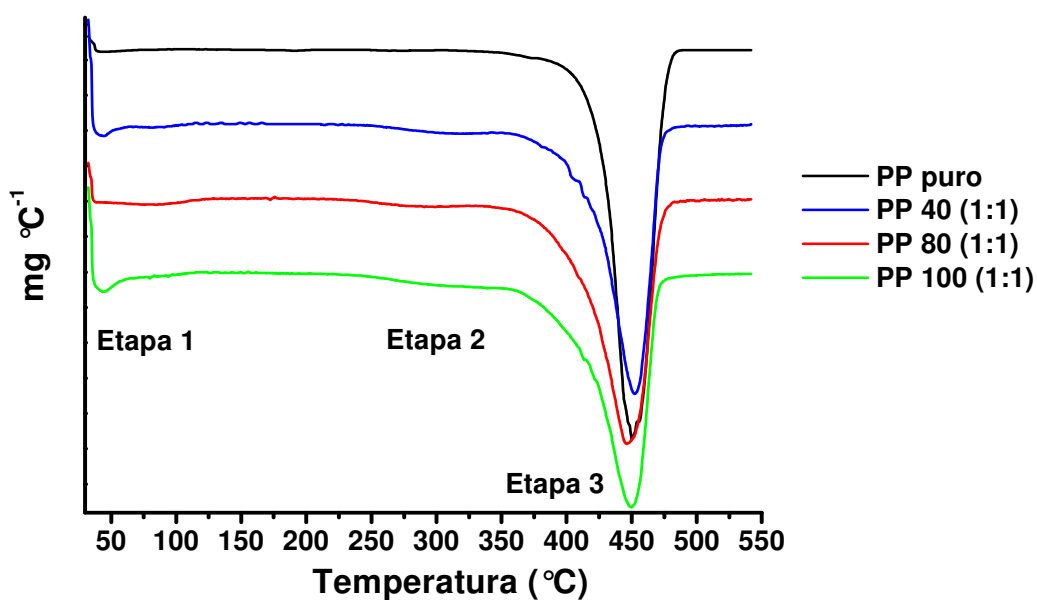


Figura 28: Derivada primeira das curvas termogravimétricas das amostras sulfonadas (1:1 estireno/tolueno)

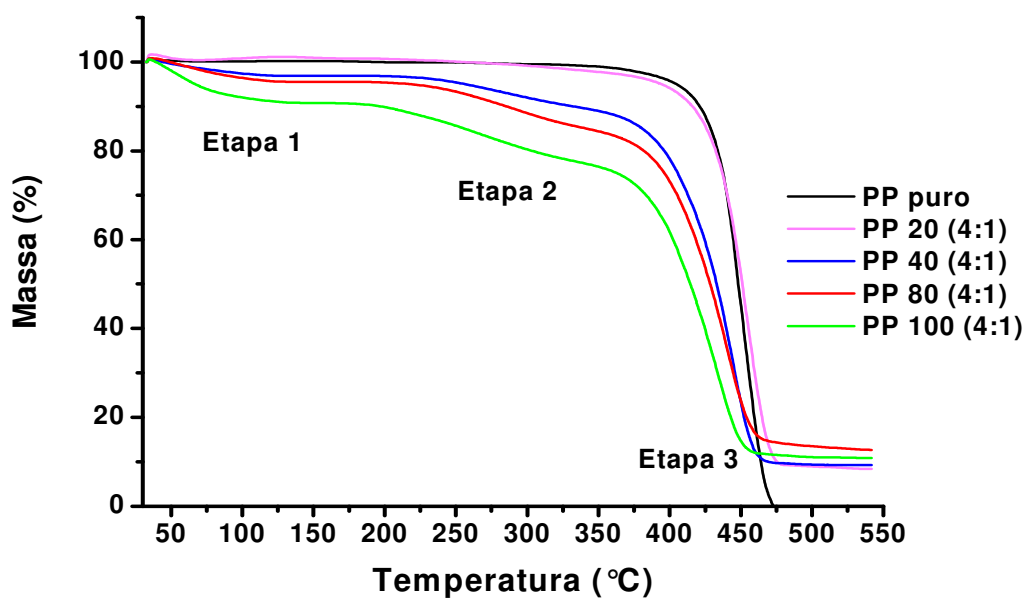


Figura 29: Curvas termogravimétricas das amostras sulfonadas (4:1 estireno/tolueno)

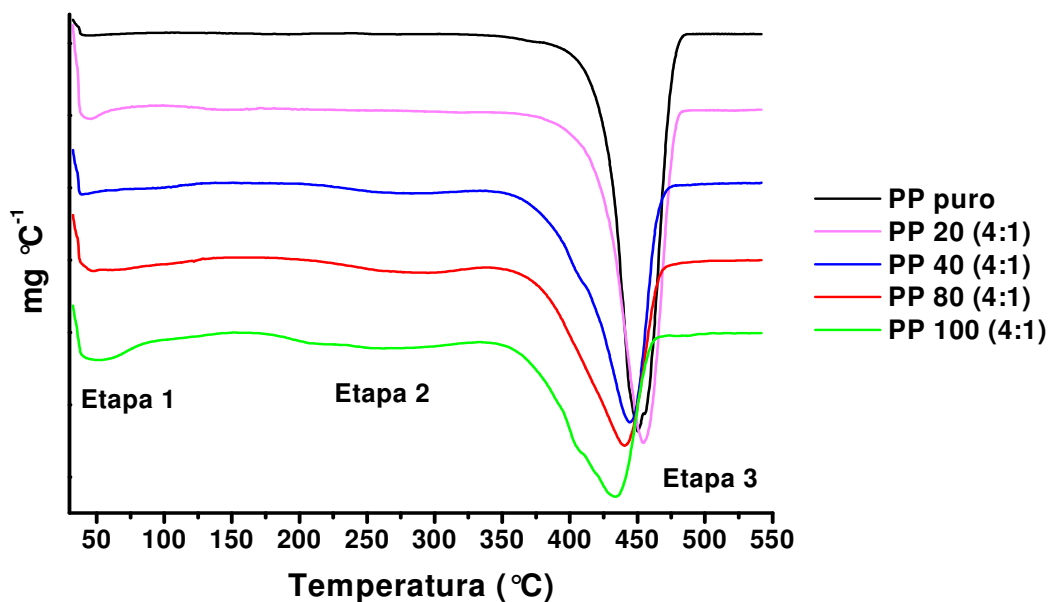


Figura 30: Derivada primeira das curvas termogravimétricas das amostras sulfonadas (4:1 estireno/tolueno)

Nas TAB. 12 e 13 são mostrados os valores de temperatura inicial de decomposição referentes à Etapa 3 nas FIG. 27 a 30. Verifica-se que após a sulfonação há aumento da estabilidade térmica do PP nas membranas sulfonadas em relação às membranas enxertadas. Este aumento pode estar relacionado com o fato de que a amostra, depois de perder a água, perde os grupos sulfônicos que estão ligados nos grupos enxertados e o material restante é a própria matriz polimérica, por isso que as temperaturas se aproximam da temperatura do polímero puro.

TABELA 12: Relação entre a temperatura inicial de decomposição da matriz polimérica após os processos de enxertia e de sulfonação (1:1 estireno/tolueno)

Amostra	DOG (%)	IEC _{exp}	T _{onset} (°C)	T _{onsetsulf} (°C)
PP puro	---	-----	434	----
PP 40 (1:1)	15,1	0,6	396*	433
PP 80 (1:1)	13,3	0,5	397*	425
PP 100 (1:1)	15,1	0,8	395*	427

*temperatura inicial de decomposição das membranas enxertadas; T_{onsetsulf}: temperatura inicial de decomposição das amostras sulfonadas.

TABELA 13: Relação entre a temperatura inicial de decomposição da matriz polimérica após os processos de enxertia e de sulfonação (4:1 estireno/tolueno)

Amostra	DOG (%)	IEC _{exp}	T _{onset} (°C)	T _{onsetsulf} (°C)
PP puro	---	---	434	----
PP 20 (4:1)	14,5	1,0	410*	433
PP 40 (4:1)	16,3	0,8	405*	420
PP 80 (4:1)	28,3	1,3	399*	409
PP 100 (4:1)	28,9	0,8	400*	403

*temperatura inicial de decomposição das membranas enxertadas; T_{onsetsulf}: temperatura inicial de decomposição das amostras sulfonadas.

As curvas de fusão referentes às amostras sulfonadas estão representadas nas FIG. 31 e 32 e são referentes ao primeiro aquecimento, nestas curvas se observa uma variação de temperatura (Evento 1) na região de 50 a 130 °C. Este evento está relacionado à volatilização da água e dos grupos sulfônicos presentes na membrana. Este perfil é diferente para cada amostra sulfonada, pois a água presente pode estar localizada em camadas mais internas ou externas e estar como água livre ou ligada aos grupos sulfônicos.

O Evento 2 (FIG. 31 e 32) é a temperatura de fusão da matriz polimérica que decresce com o aumento da dose irradiada. Esta diminuição da temperatura de fusão não está relacionada com o grau de sulfonação, pois conforme descrito nos itens 5.1 a temperatura de fusão do polímero é afetada pela irradiação.

Além da fragilização da amostra devido à radiação, também foi verificado que a amostra torna-se extremamente mais frágil após o processo de sulfonação. Esta maior fragilidade é por causa da hidrofilização do polímero pela presença da água.

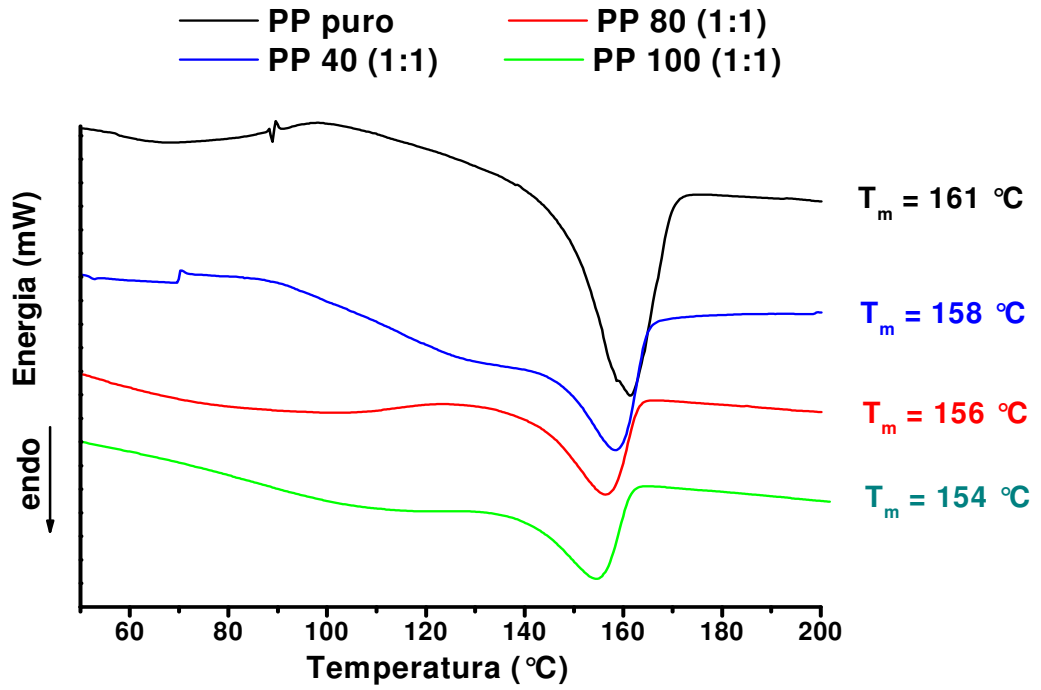


FIGURA 31: Curvas de fusão no primeiro aquecimento (1:1 estireno/tolueno)

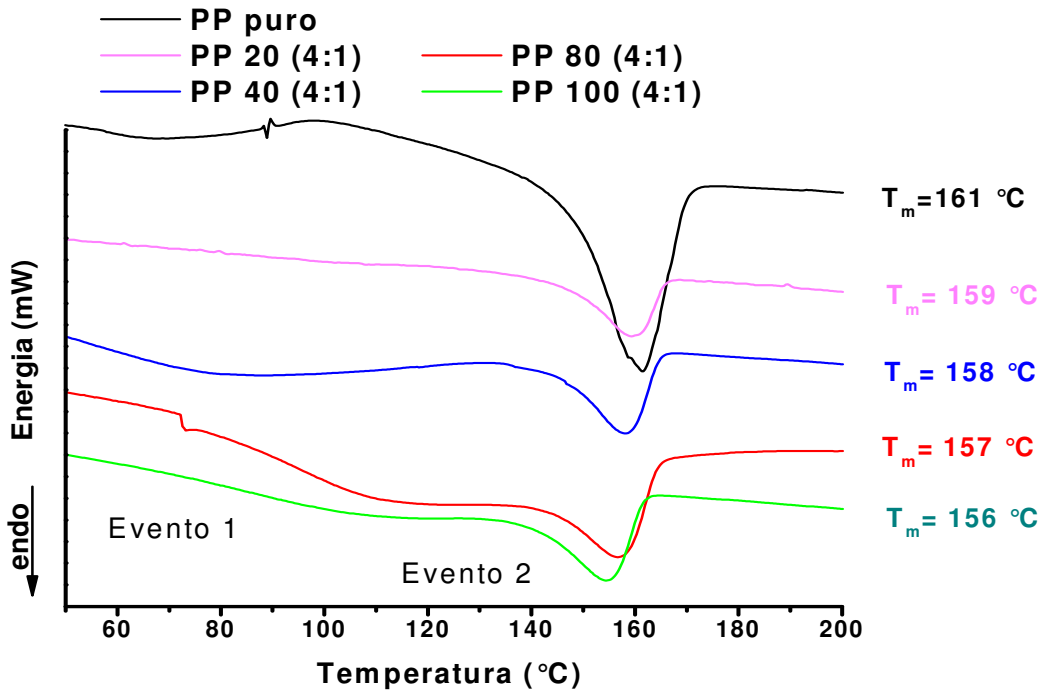


FIGURA 32: Curvas de fusão no primeiro aquecimento (4:1 estireno/tolueno)

6 CONCLUSÕES

6.1 Conclusão

A reação de enxertia induzida por radiação gama foi realizada com sucesso nas duas concentrações estudadas e nas doses as quais o material foi submetido, excetuando-se a dose de 20 kGy na concentração 1:1 de estireno/tolueno.

Pela técnica de espectroscopia no infravermelho foi possível confirmar a presença do estireno e também dos grupos ácidos que foram introduzidos na membrana pelo processo de sulfonação posterior ao da enxertia induzida por radiação.

O polipropileno sofre um efeito intenso da radiação confirmado pela diminuição da temperatura de fusão de todas as amostras modificadas em relação ao polímero puro.

Por termogravimetria dos filmes enxertados foi possível observar um perfil de decomposição diferente do perfil da amostra pura, e em alguns casos diferentes entre si. Estas diferenças possivelmente estão associadas à camada enxertada, que pode estar mais ou menos protegida pela matriz polimérica. Quando o enxerto está mais protegido o perfil da curva de decomposição é mais parecido com o perfil da matriz.

Por termogravimetria das amostras sulfonadas verifica-se que a decomposição dos grupos sulfônicos com o enxerto de estireno ocorre em temperaturas menores que a da matriz e conseqüentemente, a temperatura inicial de decomposição se aproxima da amostra pura.

Por calorimetria exploratória diferencial das amostras irradiadas verificou-se um decréscimo na temperatura de fusão e no grau de cristalinidade da cadeia polimérica como efeito direto da radiação. Esta diminuição na temperatura de fusão também ocorreu nas amostras enxertadas e nas sulfonadas em consequência da radiação.

Quando analisado o primeiro aquecimento da análise de DSC nas amostras sulfonadas, verificou-se que a volatilização da água e dos grupos sulfônicos ocorre em temperatura mais baixa que a temperatura da matriz polimérica.

Os ensaios mecânicos para confirmar a fragilização das membranas não foram realizados, porém pelo próprio manuseio das amostras após a sulfonação podemos constatar que da membrana torna-se extremamente frágil e em alguns casos até quebradiça. Portanto, devido a essa fragilidade mecânica e também térmica esta membrana pode apresentar problemas ao ser utilizada em célula a combustível.

Porém, pelo cálculo de IEC pode-se afirmar que esta membrana desenvolvida possui propriedade de troca iônica e pode ser testada em outras aplicações.

6.2 Perspectivas futuras

Teste destas membranas em célula a combustível para avaliar a vida útil e a eficiência da membrana.

Realizar novos experimentos com filme de polipropileno de maior espessura para diminuir a perda de propriedades do polímero.

Na reação de enxertia pode ser utilizado agente inibidor de formação de homopolímero, agente de reticulação e caracterizar estas membranas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. CHEN J.; YANG L.; CHEN L.; WU M.; NHO Y. C.; KAETSUA I. An interesting grafting reactivity of EB preirradiated polypropylene film. ***Radiation Physics and Chemistry***, v. 69, p. 149 – 154, 2004.
2. MAZZEI R.; TADEY D.; SMOLKO E.; ROCCO C. Radiation grafting of different monomers onto PP foils irradiated with a 25 MeV proton beam. ***Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B***, v. 208, p. 411 – 415, 2003.
3. HUANG C.-Y.; CHEN C.-L. The effect of plasma surface modification from a rotary plasma reactor on the styrene grafting onto a polypropylene. ***Surface, Surface & Coatings Technology***, v. 153, p. 194 – 202, 2002.
4. IZUMI Y.; MAGAIKE H.; TABUSE S.; YOSHIDA Y.; TAGAWA S. Radiation grafting of styrene onto polyethylene. ***Radiation Physics and Chemistry***, v. 62, p. 83 – 88, 2001.
5. GUBLER S.; PROST N.; GÜRSEL S. A.; SCHERER G. G. Proton exchange membranes prepared by radiation grafting of styrene/divinylbenzene onto poly(ethylene-alt-tetrafluoroethylene) for low temperature fuel cell. ***Solid State Ionics***, v. 176, p. 2849 – 2860, 2005
6. GUPTA B.; SHERER G. G. Proton exchange membranes prepared by radiation grafting of styrene onto FEP films I: Thermal characteristics of copolymer membranes. ***Journal of Applied Polymer Science***, v. 50, p. 2129 – 2134, 1993.
7. NASEF M. M. Thermal stability of radiation grafted PTFE-g-polystyrene sulfonic acid membranes. ***Polymer Degradation and Stability***, v. 68, p. 231 – 238, 2000.
8. NASEF M. M Structural investigation of polystyrene grafted and sulfonated poly(tetrafluoroethylene) membranes. ***European Polymer Journal***, v. 38, p. 87-95, 2002.
9. NASEF M. M.; SUPPIAH R. R.; DAHLAN K. Z. M. Preparation of polymer electrolyte membranes for lithium batteries by radiation – induced graft copolymerization. ***Solid State Ionics***, v. 171, p. 243 – 249, 2004.
10. ACRES G. J. K. Recent advances in fuel cell technology and its applications. ***Journal of Power Sources***, v. 100, p. 60 – 66, 2001.

11. MOND L. The history of my process of nickel extraction. *The Journal of The Society of Chemical Industry*, v. 14, p. 945, 1895.
12. BACON F. T. The high pressure hydrogen-oxygen fuel cell. *Fuel Cells*, v. 52, n. 4, p. 301, 1960.
13. LITSTER S.; MCLEAN G. Review PEM fuel cell electrodes. *Journal of Power Sources*, v. 130, p. 61 – 76, 2004.
14. BACON F. T. Fuel cells, past, present and future. *Electrochimica Acta*, v. 14, p. 569 – 585, 1969.
15. PORTAL CÉLULA A COMBUSTÍVEL. Disponível em: <<http://www.celulaacombustivel.com.br>>. Acesso em 20 nov. 2007.
16. PORTAL AMBIENTE BRASIL. Disponível em: <<http://www.ambientebrasil.com.br>>. Acesso em 20 nov. 2007.
17. UTC POWER. Disponível em: <<http://www.utcpower.com/>>. Acesso em 25 de nov. 2007.
18. YAMAKI T.; KOBAYASHI K.; ASANO M.; KUBOTA H.; YOSHIDA M. Preparation of proton exchange membranes based on crosslinked polytetrafluoroethylene for fuel cell applications, *Polymer*, 45, p. 6569-6573, 2004.
19. BAE B.; HA H. H.; KIM D. Nafion – *graft* – polystyrene sulfonic acid membranes for direct methanol fuel cells. *Journal of Membrane Science*, v. 276, p. 51 – 58, 2006.
20. BAE B.; KIM D. Sulfonated polystyrene grafted polypropylene composite electrolyte membrane for direct methanol fuel cells. *Journal of Membrane Science*, v. 220, p. 75 – 87, 2003.
21. DU PONT. Disponível em <<http://www.dupont.com>>. Acesso em 25 de nov. 2007.
22. FUEL CELL STORE. Disponível em <<http://www.fuelcell.com>>. Acesso em 22 out. 2007
23. BASURA V. I.; BEATTIE P. D.; HOLDCROFT S. Solid-state electrochemical oxygen reduction at Pt/Nafion[®] 117 and Pt/BAM3G[™] 407 interfaces. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 458, p. 1 – 5, 1998.
24. MERLO L.; GHIELMI A.; CIRILLO L.; GEBERT M.; ARCELLA V. Resistance to peroxide degradation of Hyflon[®] Ion membranes. *Journal of Power Sources*, v. 171, p. 140 – 147, 2007.

25. PARK K. R.; KANG P. H.; NHO Y. C. Preparation of PFA-g-polystyrene sulfonic acid membranes by the γ -radiation grafting of styrene onto PFA films. ***Reactive & Functional Polymers***, v. 65, p. 47 – 56, 2005.
26. SHI Z.; HOLDCROFT S. Synthesis and Proton Conductivity of Partially Sulfonated Poly([vinylidene difluoride-co-hexafluoropropylene]-*b*-styrene) Block Copolymers. ***Macromolecules***, v. 38, p. 4193 – 4201, 2005.
27. GAO Y.; ROBERTSON G. P.; GUIVER M. D.; JIAN X.; MIKHAILENKO S. D.; WANG K.; KALIAGUINE S. Sulfonation of poly(phthalazinones) with fuming sulfuric acid mixtures for proton exchange membrane materials. ***Journal of Membrane Science***, v. 227, p. 39 – 50, 2003.
28. ASANO S.; MUTOU F.; ICHIZURI S.; LI J.; MIURA T.; OSHIMA A.; KATSUMURA Y.; WASHIO M. Fabrication of PEFC membrane based on PTFE/FEP polymer-alloy using radiation-grafting. ***Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B***, v. 236, p. 437 – 442, 2005.
29. LI J.; ICHIZURI S.; ASANO S.; MUTOU F.; IKEDA S.; IIDA M.; MIURA T.; OSHIMA A.; TABATA Y.; WASHIO M. Proton exchange membranes prepared by grafting of styrene divinylbenzene into crosslinked PTFE membranes. ***Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B***, v. 236, p. 333 – 337, 2005.
30. BRANDRUP J.; IMMERGUT E. H. ***Polymer Handbook***, Ed. Wiley – Interscience, New York, 1989, V – 27 a V – 33.
31. SPINKS J. W. T.; WOODS R. J. ***An introduction to radiation chemistry***, Ed. Wiley & Sons, New York, 1964, cap. 6
32. O'DONNELL J. H. ***Radiation chemistry of polymers***. In: The effects of radiation on high-technology polymers Ed. Elsa Reichmanis e James H. O'Donnell. In: ACS SYMPOSIUM SERIES: AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, Washington DC, 1989, p. 1 – 13.
33. SPINKS J. W. T.; WOODS R. J. ***An introduction to radiation chemistry***, Ed. Wiley & Sons, New York, 1964, cap. 11.
34. CHARLESBY A. The effects of ionizing radiation on polymers In: CLEGG D. W.; COLLYER A. A. (Ed) ***Irradiation effects on polymers***, New York, Elsevier Applied Science, 1991, cap. 2.
35. VAHDAT A.; BAHRAMI H.; ANSARI N.; ZIAIE F. Radiation grafting of styrene onto polypropylene fibers by 10MeV electron beam. ***Radiation Physics and Chemistry***, v. 76, p. 787 – 793, 2007.

36. KUNITA M. H.; RINALDI A. W.; GIROTTO E. M.; RADOVANIC E.; MUNIZ E. C.; RUBIRA A.F. Grafting glycidyl methacrylate onto polypropylene using supercritical carbon dioxide. *European Polymer Journal*, v. 41, p. 2176 – 2182, 2005.
37. PICCHIONI F.; GOOSSENS J. G. P.; VAN DUIN M.; MAGUSIN P. Solid-state modification of isotactic polypropylene (iPP) via grafting of styrene. I polymerization experiments. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 89, p. 3279 – 3291, 2003.
38. CHARLESBY A. Radiation Chemistry of polymers In: FARHTAZIZ; RODGERS M. A. J. (Ed) *Radiation Chemistry: principles and applications*, VCH, 1987, cap 15.
39. KHALIL M. M. I.; EL-SAWY N. M.; EL-SHOBAKY G. A. γ -irradiation effects on the thermal and structural characteristics of modified, grafted polypropylene. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 102, p. 505 – 515, 2006.
40. ZU J.; WU M.; FU H.; YAO S. Cation – exchange membranes by radiation – induced graft copolymerization of monomers onto HDPE. *Radiation Physics and Chemistry*, 72, p. 759 – 764, 2005.
41. BUSFIELD W. K.; MORLEY-BUCHANAN T. Post gamma-irradiation grafting of polypropylene film – I. *European Polymer Journal*, v. 19, p. 1131 – 1136, 1983.
42. ANJUM N.; MOREAU O.; RIQUET A. M. Surface designing of polypropylene by critical monitoring of the grafting conditions. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 100, p. 546-553, 2006.
43. PERERA R.; ALBANO C.; GONZALEZ J.; SILVA P.; ICHAZO M. The effect of gamma radiation on the properties of polypropylene blends with styrene – butadiene – styrene copolymers. *Polymer Degradation and Stability*, v. 85, p. 741 – 750, 2004.
44. GEORGE J.; KUMAR R.; SAJEEVKUMAR V. A.; SABAPATHY S. N.; VAIJAPURKAR S. G.; KUMAR D.; KCHAWAHHA A.; BAWA A. S. Effect of γ -irradiation on commercial polypropylene based mono and multy-layered retortable food packaging materials. *Radiation Physics and Chemistry*, v. 76, p. 1205 – 1212, 2007.
45. WILLIAMS J.L. Stability of polypropylene to gamma irradiation In: WILLIAMS J.L. *Radiation effects on polymers*, New York, Ed. American Chemical Society, 1991, cap. 35.
46. GEYMER D. O. Polypropylene In: GEYMER D. O. *The radiation chemistry of macromolecules*, New York, Ed. American Press, 1973, vol. 2, cap 1.

47. ABROL K.; QAZI G. N.; GHOSH A. K. Characterization of an ion-exchange porous polypropylene hollow fiber membrane for immobilization of ABL lipase. *Journal of Biotechnology*, v. 128, p. 838 – 848, 2007.
48. KHAYET M.; NASEF M. M.; MENGUAL J. I. Radiation grafted poly(ethylene terephthalate) – graft - polystyrene pervaporation membranes for organic/organic separation. *Journal of Membrane Science*, v. 263, p. 77 – 95, 2005.
49. YANG J. M.; LIN H. T.; WU T. H.; CHEN C.-C. Wettability and antibacterial assessment of chitosan containing radiation-induced graft nonwoven fabric of Polypropylene-*g*-Acrylic Acid. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 90, p. 1331 – 1336, 2003.
50. FURTADO FILHO A. A. M.; GOMES A. S. Copolymerization of styrene onto polyethersulfone films induced by gamma ray irradiation. *Polymer Bulletin*, v. 57, p. 415 – 421, 2006.
51. MASSA G.; MAZZEI G.; BERMÚDEZ G.G.; FILEVICH A.; SMOLKO E. Grafting of acrylic acid onto polypropylene films irradiated with argon ions. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, v. 236, p. 272 – 276, 2005.
52. KOU R.-Q.; XU Z.-K.; DENG H.-T.; LIU Z.-M.; SETA P.; XU Y. Surface modification of microporous polypropylene membranes by plasma-induced grafting polymerization of γ -allyl glucoside. *Langmuir*, v. 19, p. 6869 – 6875, 2003.
53. NAGUIB H. F.; ALY R. O.; SABAA M. W.; MOKHTAR S. M. Gamma radiation induced graft copolymerization of vinylimidazole-acrylic acid onto polypropylene films. *Polymer Testing*, v. 22, p. 825 – 830, 2003.
54. MA H.; DAVIS R. H.; BOWMAN C. N. A novel sequential photoinduced living graft polymerization. *Macromolecules*, v. 33, p. 331 – 335, 2000.
55. MOKHTAR S. M.; MOSTAFA T. B. Gama radiation-induced graft copolymerization of N-p-hidroxifenilmaleimida onto polypropylene films. *Journal of Polymer Research*, v. 7, p. 215 – 219, 2000.
56. SHANG X.; LI X.; XIAO M.; MENG Y. Synthesis and characterization of sulfonated fluorine-containing poly(arylene ether ketone) for high temperature proton exchange membrane. *Polymer*, v. 47, p. 3807 – 3813, 2006.
57. GUPTA B.; SCHERER G. G. Proton Exchange membranes by radiation-induced graft copolymerization of monomers into Teflon – FEP films. *Chimia*, v. 48, p. 127 – 137, 1994.

58. SEVIL U. A.; GÜVEN O. Spectroscopic, viscosimetric and mechanical characterization of γ -irradiated isotactic polypropylene syringes. ***Radiation Physics and Chemistry***, v. 46, n. 4 – 6, p. 875 – 878, 1995.
59. RIVATON A.; LALANDE D.; GARDETTE J. L. Influence of the structure on the γ -irradiation of polypropylene and on the post – irradiation effects. ***Nuclear Instruments and methods in Physics Research B***, v. 22, p. 187 – 200, 2002.
60. KEEN I.; RINTOUL L.; FREDERICKS P. M. Raman and Infrared microspectroscopic mapping of plasma-treated and grafted polymer surfaces. ***Applied Spectroscopy***, v. 55, p. 984 – 991, 2001.
61. GEORGE J.; KUMAR R.; SAJEEVKUMAR V. A.; SABAPATHY S. N.; VAIJAPURKAR S. G.; KUMAR D.; KCHAWAHHA A.; BAWA A. S. Effect of γ -irradiation on commercial polypropylene based mono and multi-layered retortable food packaging materials. ***Radiation Physics and Chemistry***, v. 76, p. 1205 – 1212, 2007.
62. MOTHÉ C. G.; AZEVEDO A. D. ***Análise Térmica de Materiais***, São Paulo: editora, 2002.
63. HARPER C. A. ***Handbook of plastics, elastomers and composites***. 4th ed. New York: Mc Graw Hill. 2002.
64. NASEF M. M. Effect of solvents on radiation-induced grafting of styrene onto fluorinated polymer films. ***Polymer International***, v. 50, p. 338 – 346, 2001.
65. CARDONA, F.; GEORGE, G. A.; HILL, D. J. T.; RASOUL, F.; MAEJI, J. Copolymers obtained by the radiation-induced grafting of styrene onto poly(tetrafluoroethylene – co – perfluoropropylvinyl ether) substrates. 1. preparation and structural investigation, ***Macromolecules***, v. 35, p. 355 – 364, 2002.
66. WALSBY, N.; PARONEN, M.; JUHANOJA, J.; SUNDHOLM F. Radiation grafting of styrene onto poly(vinylidene fluoride) films in propanol: The influence of solvent and synthesis conditions. ***Journal of Polymer Science: Part A***, v. 38, p. 1512 – 1519, 2000.
67. BRYDSON J. A. ***Plastics materials***, 6th ed., Butterworth Heinemann, 1995.
68. KRAUSE B.; HAUBLER L.; VOIGT D. Comparison of the molecular properties and morphology of polypropylenes irradiated under different atmospheres and after annealing. ***Journal of Applied Polymer Science***, v. 100, p. 634 – 639, 2006.

69. NASEF M. M.; SAIDI H.; NOR H. M.; DAHLAN K. Z. M.; HASHIM K. Cation exchange membranes by radiation-induced graft copolymerization of styrene onto PFA copolymer films. I Preparation and characterization of the graft copolymer. ***Journal of Applied Polymer Science***, v. 73, p. 2095 – 2102, 1999.
70. LI J.; SATO K.; ICHIZURI S.; ASANO S.; IKEDA S.; IIDA M.; OSHIMA A.; TABATA Y.; WASHIO M. Pre-irradiation induced grafting of styrene into crosslinked and non-crosslinked polytetrafluoroethylene films or polymer electrolyte fuel cell applications. II: Characterization of the styrene grafted films. ***European Polymer Journal***, v. 41, p. 547 – 555, 2005.
71. BAE B.; KIM D. Sulfonated polystyrene grafted polypropylene composite electrolyte membranes for direct methanol fuel cells. ***Journal of Membrane Science***, v. 220, p. 75 – 87, 2003.
72. LI, J.; SATO, K.; ICHIDURI, S.; ASANO, S.; IKEDA, S.; IIDA, M.; OSHIMA, A.; TABATA, Y.; WASHIO, M. Pre-irradiation induced grafting of styrene into crosslinked and non-crosslinked polytetrafluoroethylene films for polymer electrolyte fuel cell applications. I: Influence of styrene grafting conditions. ***European Polymer Journal***, v. 40, p. 775 – 783, 2004.
73. TADA H.; ITO S. Conformational change restricted selectivity in the surface sulfonation of polypropylene with sulfuric acid. ***Langmuir***, v. 13, p. 3982 – 3989, 1997.
74. SOWA M. G.; FISCHER D.; EYSEL H. H.; MANTSCH H. H. FT – IR PAS depth profiling investigation of polyethylene surface sulfonation. ***Journal of Molecular Structure***, v. 379, p. 77 – 85, 1996.
75. WU G. M.; LIN S. J.; YANG C. C. Preparation and characterization of high ionic conducting alkaline non-woven membranes by sulfonation. ***Journal of Membrane Science***, v. 284, p. 120 – 127, 2006.
76. SOCRATES G. ***Infrared Characteristics group frequencies***. New York: Wiley-Interscience Publication, 1980.
77. LU D.; ZOU H.; GUAN R.; DAÍ H.; LI L. Sulfonation of polyethersulfone by chlorosulfonic acid. ***Polymer Bulletin***, v. 54, p. 21 – 28, 2005.