

PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTOS APLICADO NO ESTUDO DA INSERÇÃO DE GRUPOS IÔNICOS EM POLÍMEROS TERMORRESISTENTES ¹

Márcia G. de Azevedo²
Ana Lucia D. Skury³
Cristiano P. Borges⁴
M. Eugênia R. Sena⁵

Resumo

Neste trabalho foi desenvolvido um material polimérico termorresistente. Este material apresentou permeabilidade e seletividade a prótons e propriedades mecânicas que possibilitam a preparação de filmes flexíveis apropriados para aplicação em células a combustível, bem como em outros processos que envolvam potencial elétrico. O polímero selecionado foi a poli(éter imida) (PEI) pois sendo um polímero termorresistente, vêm sendo estudado como um possível substituto de ionômeros perfluorados. Na obtenção dos polímeros modificados, utilizados no preparo de membranas de troca catiônica, empregou-se N-metil-2-pirrolidona (NMP), como solvente, sulfato de trifluoracetila como agente sulfonante. Com o objetivo de investigar as contribuições das variáveis de síntese dos polímeros sulfonados, no presente estudo foi utilizado um planejamento fatorial em dois níveis, com réplicas no ponto central. A caracterização foi realizada por análise térmica, determinação da viscosidade ($[\eta]$) e capacidade de troca iônica (CTI). Os resultados da CTI indicam que em todos os experimentos a sulfonação foi efetiva. Entretanto, observou-se uma sensível redução na viscosidade intrínseca para os polímeros modificados. Isto, provavelmente, indica a presença de reações de degradação do polímero durante a sulfonação. A determinação da temperatura de degradação confirmou esse resultado. Enquanto o polímero original inicia a degradação acima de 500°C, os polímeros sulfonados mostraram um estágio adicional de perda de massa entre 150°C a 400°C. Contudo, a temperatura de degradação do polímero modificado, PEIS, ainda é mais elevada do que os polímeros comerciais, o que torna este polímero útil para aplicações em transporte de íons.

Palavras-chave: Sulfonação; Polímeros termorresistentes; Membranas de troca catiônica.

PLANNING OF EXPERIMENTS APPLIED IN THE STUDY OF THE INSERT OF IONIC GROUPS IN THERMO-RESISTANT POLYMER

Abstract

The objective of this work is to develop a polymeric material, exhibiting high permeability and selectivity for protons, and maintaining mechanical properties adequate for preparation of flexible films. Polyetherimide (PEI), polymer with high temperature resistance was chosen to be studied as possible substitutes for perfluorinated ionomers. In the obtaining of the polymeric ones modified, used in the preparation of cation-exchange membranes, it was used N-methyl-2-pyrrolidone (NMP), as solvent, ammonium sulfate and trifluoroacetic anhydride as sulfonating agents. Polymer characterization was carried out by thermo gravimetric analysis, viscosity, ion-exchange capacity (IEC), conductivity and permeability. The IEC indicate that both polymers were effectively sulfonated. However, the reduction in the intrinsic viscosity indicates that degradation reactions also occur during polymer sulfonation. The original polymers have degradation temperature above 500°C, while the sulfonated polymers exhibit an additional weight loss stage from 200°C to 400°C. Nevertheless, in comparison with commercial polymers the degradation temperature of PEIS still is high, which turns this polymer useful for applications involving ion transport.

Key words: Sulfonation; Thermo-resistant polymer; Cation-exchange membranes.

¹ Contribuição técnica apresentada na 61º Congresso Anual da ABM, de 24 a 27 de julho de 2006, Rio de Janeiro – RJ

² DSc., Eng Química – PEQ – COPPE – UFRJ

³ DSc., Eng Materiais – LAMAV – CCT- UENF

⁴ DSc., Eng. Químico – PEQ – COPPE – UFRJ

⁵ DSc., Eng Química – DTPB – IQ – UERJ

1 INTRODUÇÃO

As membranas de troca catiônica são aplicadas em diversos processos que envolvem potencial elétrico tais como: eletrodialise, diálise, osmose inversa e eletrólise.^(1,2) Atualmente, com a procura de uma forma alternativa de produção de energia menos prejudicial ao meio ambiente, as membranas de troca catiônica têm sido utilizadas em células a combustível, tornando-as importantes no cenário de energias, porém uma das limitações da membrana atualmente empregada em células a combustível é suportar as temperaturas elevadas das células. E para se obter membranas economicamente viáveis, e com característica térmica superior a da Nafion[®], novos eletrólitos condutores de prótons que alcancem alto desempenho e que tenham baixo custo são estudados.^(3,4)

O desenvolvimento de um material polimérico para a obtenção de membranas que resistam às condições operacionais do processo, visa estabilidade química e eletroquímica, além de boa resistência térmica e mecânica. Uma das formas de se obter membranas poliméricas trocadoras de prótons utilizadas nas células a combustível (PEMFCs) tem sido a modificação química de polímeros termorresistentes, como poli(sulfonas), poli(éter sulfonas), poli(éter cetonas), poli(imidas), poli(benzimidazol), poli(oxadiazóis) e outros, através da introdução de um grupo iônico (sulfônico) na unidade estrutural polimérica.⁽⁵⁻⁸⁾

A literatura registra três métodos principais para sulfonação de polímeros: sulfonação da cadeia principal, enxerto por radiação com subsequente sulfonação, e reação de polimerização com monômeros sulfonados. A Figura 1 apresenta a estrutura química da PEI.

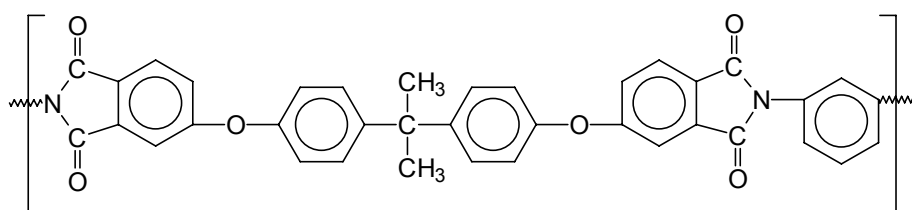


Figura 1. Estrutura química da Poli(éter imida), (PEI).

Uma característica importante desse polímero é a rigidez da cadeia polimérica, que confere uma baixa densidade de empacotamento molecular.⁽⁹⁾

A modificação química da PEI, por sulfonação da cadeia principal, foi conduzida em condições moderadas para minimizar a degradação polimérica. A otimização desta reação e das propriedades da PEI modificada, PEIS, foi realizada através de um planejamento experimental, utilizando um plano fatorial a dois níveis com réplicas no ponto central.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

A poli(éter imida), PEI (Ultem 1000), foi adquirida da GE. O N-metil-2-pirrolidona, NMP, (99%), o álcool isopropílico (99,5%) e a trietilamina, TEA, (99%) foram adquiridos da Vetec, o sulfato de amônia ((NH₄)₂SO₄, 99,5%) da Merck e o anidrido trifluoracético, ATA, (99%) da Aldrich.

2.1 Condições de Síntese

Para o estudo da modificação por sulfonação do polímero termorresistente selecionado, adotou-se as mesmas condições de sínteses utilizadas anteriormente por Carneiro.⁽¹⁰⁾ Dessa forma, a síntese da modificação por sulfonação utilizando o produto da reação de sulfato de amônia e anidrido trifluoracético ocorreu a uma temperatura de 60 °C, com duração de 4 h, e com quantidade dos reagentes determinada em função de 1 mol do polímero.

A reação foi realizada em um balão de 3 bocas, com agitação magnética, condensador e entrada de nitrogênio para manter a atmosfera da reação livre de oxigênio e umidade. Inicialmente o polímero, PEI, é solubilizado no solvente NMP, depois adicionado o $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. A mistura fica sob agitação na temperatura reacional desejada até formar uma solução homogênea. A seguir, é adicionada a solução de ATA em NMP caracterizando o início da reação, a qual é finalizada adicionando-se 2 mL de TEA. Ao término da reação o polímero é precipitado em álcool isopropílico, filtrado a vácuo e seco em estufa a 60°C.

2.3 Planejamento Fatorial Utilizado para o Estudo da PEI Sulfonada

Com o objetivo de investigar as contribuições das variáveis de síntese dos polímeros sulfonados, temperatura, tempo de reação e concentração polimérica, foi elaborado um planejamento fatorial 2^3 ,⁽¹¹⁾ com réplicas no ponto central. As variáveis independentes e os níveis dos fatores se encontram na Tabela 1.

Tabela 1. Variáveis independentes e os níveis dos fatores do planejamento.

Variáveis independentes	Níveis	
	Inferior (-1)	Superior (+1)
Temperatura (T) (°C)	40	80
Tempo (t) (h)	2	6
Concentração do Polímero [P] (mol)	0,8	1,2

Como resposta ao sistema estudado foi utilizada a capacidade de troca iônica dos polímeros obtidos segundo as condições listadas na Tabela 1.

2.4 Caracterização

A avaliação das propriedades térmicas dos polímeros obtidos foi obtida através de análise termogravimétrica (TGA). Foi utilizado o Analisador Termogravimétrico, modelo TGA 7 da Parkin Elmer, calibrado com padrões de transição magnética. A análise foi realizada sob atmosfera de nitrogênio superseco na vazão de 54 mL/min. Foram realizadas duas corridas. Na primeira, a taxa de aquecimento foi de 20°C/min em um intervalo de 50 a 150 °C, para a remoção da umidade. A partir desse procedimento a massa da amostra foi determinada. Na segunda corrida, a taxa de aquecimento foi de 10°C/min em um intervalo de 50 a 700°C.

Para a determinação da viscosidade intrínseca foi utilizado um viscosímetro Ostwald n° 300, diâmetro interno de 1,27 mm. As medidas foram realizadas a 26°C utilizando três soluções em ácido sulfúrico, com concentrações de 0,125, 0,250 e 0,500 g/dL. Os resultados foram considerados quando três medidas do tempo de

escoamento, no mínimo, foram reproduzidas. A viscosidade intrínseca foi determinada conforme metodologia descrita por Gomes.⁽¹²⁾

A Capacidade de Troca Iônica (CTI) foi avaliada convertendo os polímeros sulfonados (ca. 5g) na forma ácida (H^+) com HNO_3 (1M), cujo excesso foi removido por sucessivas lavagens com água destilada. Uma parte da amostra (ca. 1g) foi colocada em solução de NaOH (0,1 mol/L), deixando a amostra em repouso por 24h. Alíquotas do líquido sobrenadante foram tituladas com solução padronizada de HCl (0,1N). A capacidade de troca catiônica é calculada pela Equação 1, abaixo:⁽¹³⁾

$$CTI = \frac{(200 \text{ mL} \times N_{NaOH}) - 4(mL_{HCl} \times N_{HCl})}{\text{Peso da Amostra} \times \frac{\text{Sólidos \%}}{100}} = \text{Meq.g}_{H^+}^{-1} \quad (1)$$

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Análise Termogravimétrica

A análise termogravimétrica foi efetuada para avaliar a resistência térmica do polímero modificado. Na Figura 2 se pode observar os termogramas de amostras típicas de PEI e PEIS, assim como de uma amostra da membrana de Nafion[®].

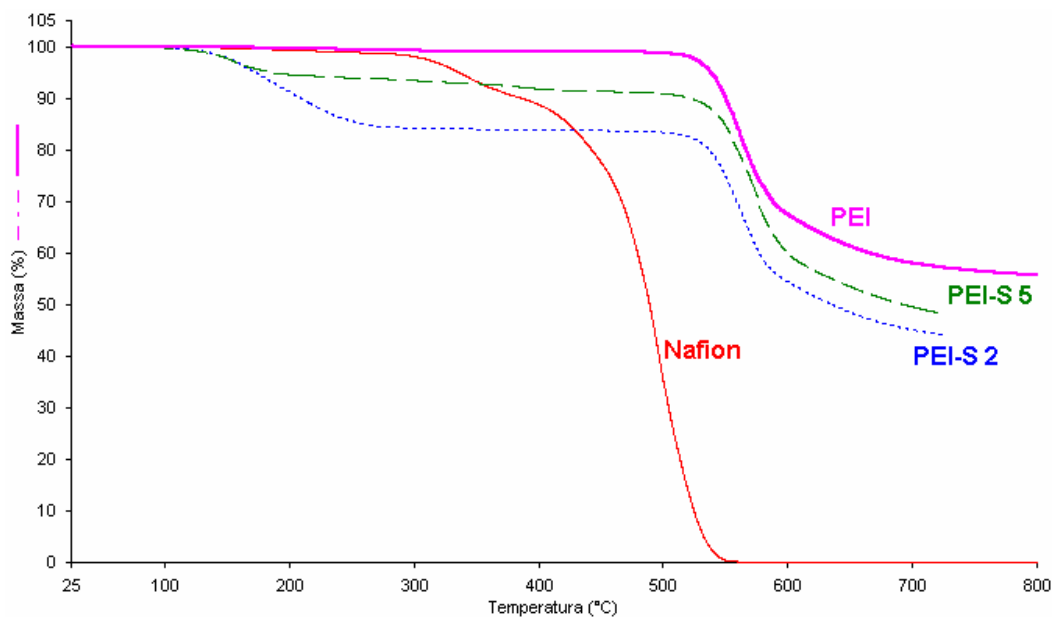


Figura 2. Termograma das amostras de PEI, PEIS e da membrana de Nafion[®].

Como observado nos termogramas da Figura 2, a PEI é estável termicamente, iniciando sua decomposição no intervalo de 480 a 550°C. No caso dos polímeros modificados, PEIS, observou-se uma etapa inicial de perda de massa, ocorrendo no intervalo de 150 a 200°C, que pode ser atribuída a dessulfonação parcial do polímero.

A etapa seguinte, entre 450 a 550°C, pode ser atribuída à decomposição da cadeia polimérica. Resultados similares a estes foram obtidos nos estudos realizados por Lufrano,⁽⁷⁾ onde são comparada amostras de poli(sulfonas) sulfonadas e não sulfonadas. A membrana de Nafion[®], que contém grupos HSO_3^- ,

também apresenta duas regiões de perda de massa, a primeira ocorrendo entre 280 a 300°C, superior a região dos polímeros sulfonados (PEIS) e a segunda, iniciando após 400°C. A comparação com os polímeros modificados mostra a maior estabilidade térmica destes em relação à membrana de Nafion[®].

3.2 Viscosidade Intrínseca $[\eta]$, Sorção de Água e Capacidade Troca Iônica (CTI)

Os valores obtidos para as medidas de viscosidades intrínsecas dos polímeros, PEI e PEIS nas condições experimentais investigadas, assim como os resultados encontrados para as análises de sorção de água e capacidade de troca iônica são mostrados na Tabela 2.

Tabela 2. Valores das medidas de viscosidade intrínseca, capacidade de troca iônica e sorção de água bem como as condições experimentais investigadas.

Variáveis de Controle				Variáveis Resposta		
NE	T(°C)	t(h)	[P](mol)	CTI	H ₂ O(%)	$[\eta]$
1	40	2	0,8	0,92	0,94	0,55
2	40	2	1,2	1,36	0,64	0,35
3	40	6	0,8	1,26	0,78	0,41
4	40	6	1,2	0,90	3,35	0,40
5	80	2	0,8	1,39	1,26	0,44
6	80	2	1,2	0,87	1,29	0,45
7	80	6	0,8	1,01	0,61	0,47
8	80	6	1,2	1,10	1,61	0,41
9	60	4	1,0	0,96	0,90	0,49
10	60	4	1,0	0,85	1,28	0,48
11	60	4	1,0	0,85	0,46	0,50
PEI				-	0,10	0,78
Nafion [®]				1,85	15,0	-

NE=nº de experimento, [P]= concentração do polímero

O comportamento observado para todos os polímeros modificados foi idêntico, ou seja, após a introdução dos grupos substituintes, ocorreu uma redução na viscosidade intrínseca, indiciando uma correspondente redução na massa molar. Considerando os resultados da análise termogravimétrica, onde se observou uma redução da termoestabilidade nos polímeros com os grupos substituintes, pode-se concluir que esta modificação leva a uma degradação parcial da estrutura principal do polímero original.

Os resultados dos testes de sorção de água e determinação da capacidade de troca iônica confirmam a presença dos grupos substituintes nas amostras de PEIS. Uma amostra da membrana de Nafion[®] também foi utilizada nesses testes para efeito de comparação.

Os resultados mostrados na Tabela 2 indicam que os polímeros com os grupos substituintes possuem uma natureza mais hidrofílica do que o original, assim como, os valores de CTI mostram que uma quantidade razoável de grupos capazes de realizar troca iônica foi incorporada a matriz polimérica. Cabe ressaltar que os resultados destes experimentos corroboram com a análise termogravimétrica e com a variação de viscosidade intrínseca, mostrando que, efetivamente, ocorreu a inclusão de grupos substituintes na matriz polimérica.

Sendo a capacidade de troca iônica uma das principais propriedades requeridas em membranas seletivas, é interessante avaliar como as variáveis de processamento influenciam sobre esta propriedade. Para este fim foi utilizado o software Statistica®. A partir dos dados da Tabela 2 foi elaborado um modelo matemático. Após a análise estatística pertinente chegou-se a Equação 1:

$$CTI = 0,89 - 0,06t.p + 0,18t.T.p + 0,22.T^2 \quad (1)$$

Este modelo apresentou um coeficiente de correlação de 0,954 e uma variância explicada de 91%. Estes dados indicam que somente alguns efeitos de segunda e terceira ordens foram significativos, assim como a inclusão de um termo quadrático para a temperatura.

A correlação entre os valores preditos pelo modelo e os valores experimentais obtidos é mostrada na Figura 3. O grau de predição do modelo pode ser considerado satisfatório, uma vez que somente poucos pontos encontram-se fora do limite de confiança de 95%.

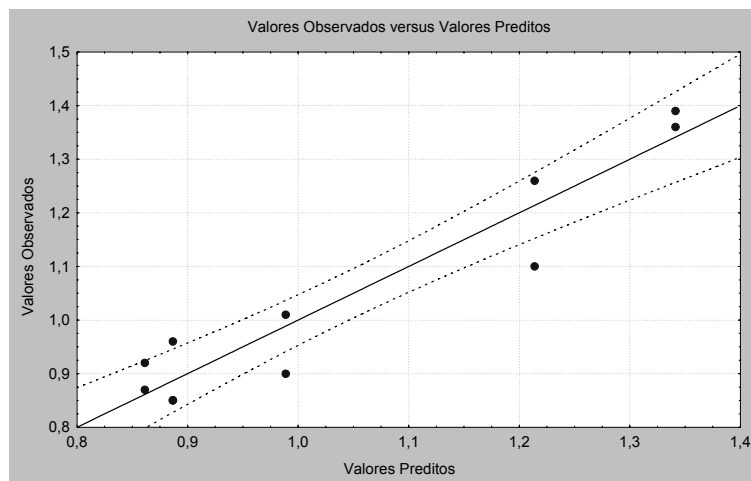


Figura 3. Valores preditos versus valores observados.

Com base neste modelo é possível pesquisar o ponto dentro do domínio investigado no qual a CTI é máxima. Para este fim foram construídas as curvas de nível utilizando-se o software Surfer®.

Conforme pode ser notado na Equação 1, a maior CTI pode ser alcançada quando as variáveis são fixadas no nível superior. Assim sendo, foram construídas três curvas relativas a cada variável fixada no nível superior. Nas Figuras de 4 a 6 encontram-se representadas as curvas obtidas.

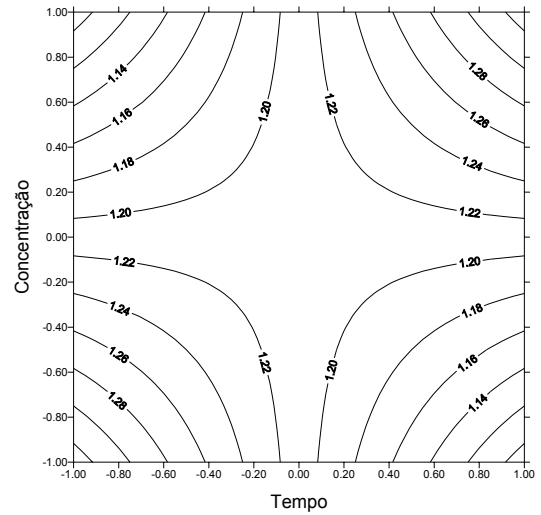
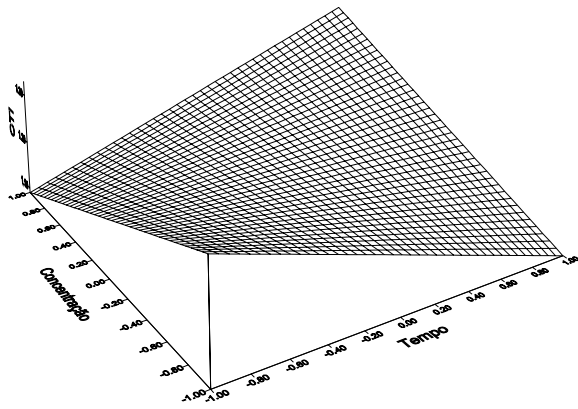


Figura 4. Superfície e curva de nível geradas a partir da equação (1) para $T = +1$.

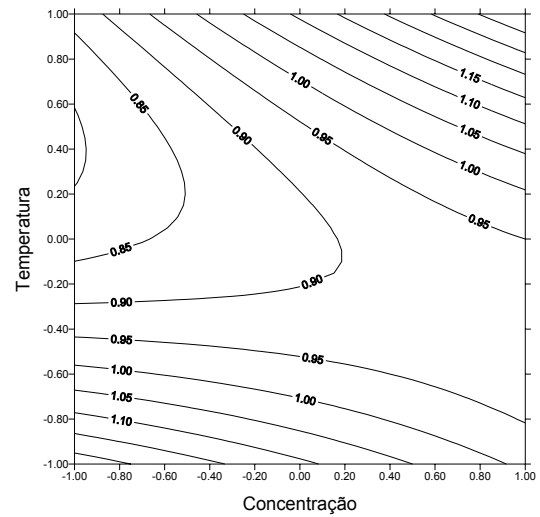
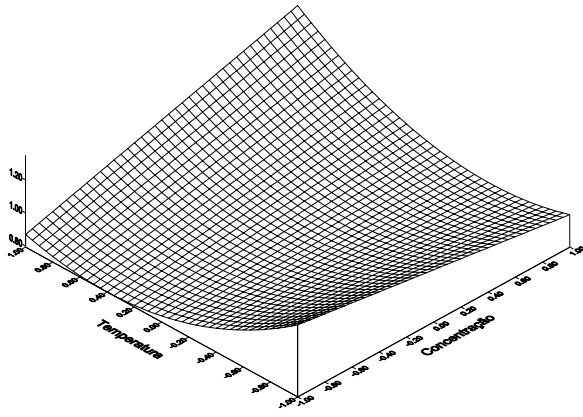


Figura 5. Superfície e curva de nível geradas a partir da equação (1) para $t = +1$.

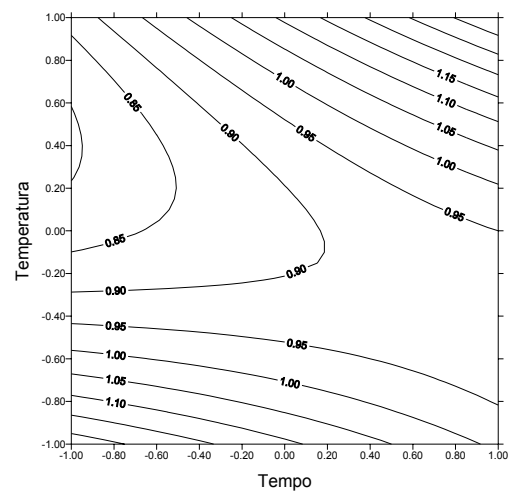
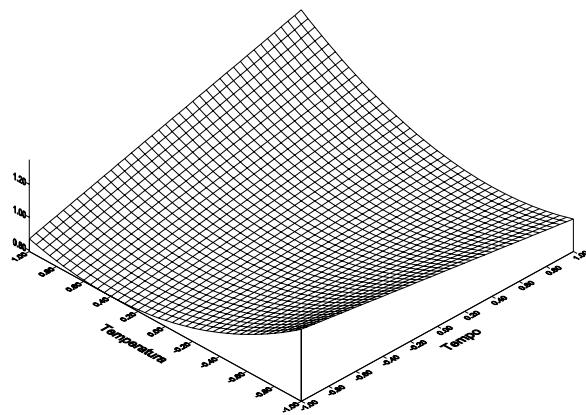


Figura 6. Superfície e curva de nível geradas a partir da equação (1) para $P = +1$.

Comparando-se os dados da Tabela 2 com os gráficos das Figuras 4, 5 e 6 conclui-se que a CTI é mais sensível à variação da temperatura e da concentração do que ao tempo. Os maiores valores de CTI foram obtidos em duas condições

distintas: temperatura baixa e concentração alta ou temperatura alta e concentração baixa. Nota-se também que, dependendo dos níveis de concentração e da temperatura, o aumento do tempo de processo está deteriorando a CTI dos polímeros. Este fato é bem evidenciado comparando-se os ensaios 5 e 7 apresentados na Tabela 2.

Finalmente, a análise da Equação 1 e dos gráficos das Figuras de 4 a 6 mostra que para a otimização do processo o planejamento deve ser deslocado para regiões de maiores valores de concentração e temperatura. Entretanto, deve-se ter em mente que o aumento excessivo da temperatura poderá acarretar na degradação do polímero. Assim sendo, mais estudos nesta área se fazem necessários.

4 CONCLUSÃO

As condições empregadas para as reações de sulfonação foram efetivas na introdução de grupos substituintes no polímero selecionado, PEI. Nos polímeros com grupos substituintes ocorreram reduções da termoestabilidade. Desta forma, a modificação na cadeia polimérica levou a uma degradação parcial da estrutura principal do polímero original. Entretanto, o polímero modificado apresenta estabilidade térmica superior ao principal material utilizado em membranas comerciais, o que possibilita um maior tempo de vida útil para a membrana de troca iônica.

Agradecimentos

M. Azevedo agradece ao CNPq pela Bolsa de Estudos; os autores agradecem ao CNPq/CTPETRO (Processo 460303-01/5NV) pelo apoio financeiro e ao Programa de Engenharia Química/COPPE/UFRJ.

REFERÊNCIAS

- 1 SHAPOSHNIK, V. A., KESORE, K., An early history of electro dialysis with permselective membranes, *J. Membrane Sci.* 136, 35 – 39, 1997.
- 2 SATA, T., SATA, T., YANG, W., Studies on cation-exchange membranes having permselectivity between cations in electro dialysis, *J. Membrane Sci.* 206, 31 – 60, 2002.
- 3 WENDT, H., GÖTZ, M., LINARD, M., Tecnologia de células a combustível, *Quím. Nova* 23 n.4, 2000.
- 4 WOO, Y., OH, Y. S., KANG, Y. S., JUNG, B., Synthesis and characterization of sulfonated polyimide membranes for direct methanol fuel cell, *J. Membrane Sci.* 220, 31 - 45, 2003.
- 5 GLIPA, X., HADDAD, M. E., JONES, D. J., ROZIÈRE, J., Synthesis and characterization of sulfonated polybenzimidazole: a highly conducting proton exchange polymer, *Solid State Ionics* 97, 323 – 331, 1997.
- 6 HWANG, G.-J., OHYA, H., NAGAI, T., Ion exchange membrane based on block copolymers. Part III: preparation of cation exchange membrane, *J. Membrane Sci.*, 156, 61 – 65, 1999.
- 7 LUFRANO, F., SQUADRITO, G., PATTI, A., PASSALACQUA, E., Sulfonated polyisofone as promising membranes for polymer electrolyte fuel cells, *J. Applied Polymer Sci.*, 77, 1250 – 1257, 2000.

- 8 BASTOS, M.G.A., Polímeros termorresistentes modificados com a inserção de grupos iônicos para o preparo de membranas seletivas de íons, Tese de D.Sc., COPPE/Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2005.
- 9 GIESELMAN, M. B., e REYNOLDS, J. R., Water – Soluble Polybenzimidazole – Based Polyelectrolytes, *Macromolecules* v. 25, pp. 4832 – 4834, 1992.
- 10 CARNEIRO, C.C., SENA, M.E.R. e BORGES, C.P., Investigação da Nitração do Poli(4,4'-Difenil Éter 1,3,4-Oxadiazol) para Permeação de Gás, in: 6º Congresso Brasileiro de Polímeros / IX International Macromolecular Colloquium, pp. 1162-1165, 2001.
- 11 BARROS NETO, B.; SCARMÍNIO, I.S.; BRUNS, R.E., Planejamento e Otimização de Experimentos. Editora da Unicamp, Campinas, 1995.
- 12 GOMES, D. F., PINTO, J.C. e BORGES, C. P., Evaluation of parameter uncertainties during the determination of the intrinsic viscosity of polymer solutions, *Polymer*, v. 41, 5531 – 5534, 2000.
- 13 KUNIN, R., Ion exchange resins, 2ª Ed, John Wiley e Sons, New York, p 341, 1958.