

ESTABILIDADE TÉRMICA E CONDUTIVIDADE DE MEMBRANAS DE SPEEK MODIFICADAS COM POSS SULFONADO

Aline de Moura Reis¹, Guilherme Lazzaretti da Silva¹, Serguei Mikhailenko², Raquel Santos Mauler³, Fabrício Celso^{1*}

¹Instituto de Ciências Exatas e Tecnológicas - Universidade Feevale – RS (fabriciocelso@feevale.br)

²Departamento de Engenharia Química – Universidade Laval - Canadá

³Instituto de Química - UFRGS – RS

Resumo– Membranas compostas de SPEEK e etileno triácido sulfônico POSS foram avaliadas em relação à estabilidade térmica e à condutividade iônica. Os resultados de estabilidade térmica indicam a utilização das membranas em temperaturas até 150 °C. A condutividade das membranas desenvolvidas se equipara ou mesmo supera a membrana comercial Nafion 117, indicando a utilização do referido POSS juntamente com o SPEEK como uma combinação promissora para aplicações eletroquímicas como eletrodiálise e células a combustível.

Palavras-chave: SPEEK, POSS, membranas poliméricas

Introdução

O poli(éter éter cetona) sulfonado (SPEEK) consiste em um polímero de engenharia modificado através da reação com o ácido sulfúrico, muito empregado no desenvolvimento de membranas para uso em células a combustível, devido à sua facilidade de obtenção e propriedades obtidas [1-2]. Poliedros oligoméricos silsesquioxanos (POSS) compreendem uma nova classe de nanocargas. São materiais híbridos contendo silício-oxigênio nanoestruturados na forma de gaiolas ou esqueletos. A química dos POSS é muito versátil e permite ligações de diversos grupos funcionais para novas reações [3]. Recentemente, POSS têm sido estudados para modificação de membranas poliméricas. SPEEK reticulado com POSS contendo ácido sulfônico apresentou resultados superiores em condutividade de prótons e melhor barreira ao metanol [4].

Membranas de polietileno glicol contendo triácido sulfônico isobutila POSS para uso em células a combustível de metanol líquido apresentaram o mesmo nível de condutividade de prótons que as membranas Nafion 117, ao mesmo tempo em que apresentaram permeabilidade do metanol reduzida [5].

Uma pequena quantidade de trisilanol fenil (TSP) POSS aumentou a condutividade, reduziu a permeabilidade ao metanol e aumentou a estabilidade térmicas em membranas de SPEEK [6]. Ainda, TSP POSS foi utilizado em membranas de SPEEK reticulado com EG, apresentando alta condutividade de prótons e elevada estabilidade térmica [7]. O objetivo deste trabalho consistiu realizar uma avaliação preliminar do efeito da inserção de etileno triácido sulfônico POSS na estabilidade térmica e na condutividade de membranas contendo SPEEK, para potencial uso em dispositivos eletroquímicos.

Parte Experimental

Preparação do SPEEK

A sulfonação de 25g de Poli (éter éter cetona) (PEEK Victrex 450PF) fornecido pela Ensinger foi realizada utilizando 500 ml de ácido sulfúrico comercial (95-98%) na temperatura ambiente e em atmosfera inerte, utilizando procedimento semelhante ao da literatura [8-9]. Após a sulfonação, o SPEEK foi precipitado em banho de água deionizada e gelo, sendo lavado até atingir o mesmo pH da água adicionada. A secagem do SPEEK foi realizada em estufa a 60 °C, sendo posteriormente armazenado em dessecador. A determinação do grau de sulfonação (GS) foi realizada por Ressonância Magnética Nuclear de Prótons (¹H RMN).

Preparação das membranas

As membranas foram formadas a partir de uma solução de SPEEK e etileno triácido sulfônico POSS (sPOSS). Na Fig. 1 é mostrada a estrutura química do sPOSS utilizado neste trabalho.

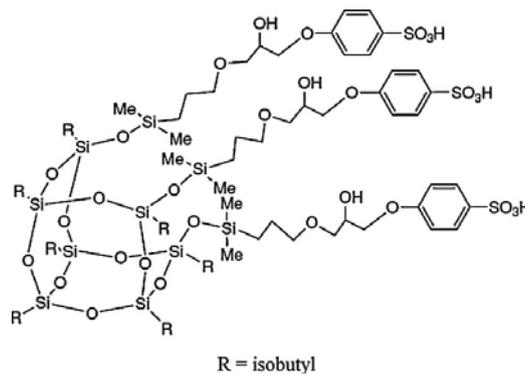


Figura 1 – Estrutura química do sPOSS avaliado neste trabalho [5]

O SPEEK de GS 67% foi utilizado, pois membranas produzidas com GS abaixo de 50% apresentam baixa condutividade de prótons e com GS acima de 70% apresentam baixa estabilidade dimensional [10]. Os componentes foram misturados com o solvente n-metilpirrolidona (NMP) e aquecidos à temperatura de 70°C, sob agitação magnética, durante 2 h. A solução foi vertida e espalhada em placa de vidro demarcada com faixas na forma de um molde quadrado (7 cm x 7 cm), ficando em repouso numa capela com ventilação, durante uma semana, para que o solvente evaporasse lentamente, evitando a formação de bolhas. Após esse procedimento, as membranas foram removidas da placa de vidro e aquecidas em estufa, a 60°C, durante 48 horas, sendo armazenadas em sacos plásticos fechados individuais.

A Tabela 1 mostra as membranas produzidas, com suas composições correspondentes. As abreviações denotam as quantidades de sPOSS utilizadas. Assim, no caso da membrana POSS_15 foi utilizado sPOSS, num percentual de 15% em massa em relação à quantidade de SPEEK.

Tabela 1 – Composição das membranas de SPEEK contendo POSS

Membrana	% SPEEK	% sPOSS
SPEEK	100	0
sPOSS_5	95	5
sPOSS_15	85	15
sPOSS_30	70	30

Análise termogravimétrica das membranas

Os ensaios de termogravimetria foram realizados em equipamento TGA Q50 TA Instruments. Foram utilizados de 5 a 10 mg de membrana e após 3 minutos a 30°C, a temperatura foi aumentada até 700°C numa taxa de 20°C/min.

Condutividade das membranas por impedância eletroquímica

A condutividade das membranas foi calculada a partir de medidas de resistividade, que foram realizadas em uma amostra retangular de membrana inserida em uma célula eletroquímica com medida no sentido longitudinal, utilizando um potenciostato AUTOLAB modelo PGSTAT1230302 com módulo/software FRA versão 4.9.007, em modo de varredura de frequências entre 10 Hz e 1 MHz, na temperatura ambiente e a 100% de umidade relativa. A Eq. 2 foi utilizada para determinação da condutividade.

Eq. 1

$$\sigma = \frac{C}{R \times E \times L}$$

Onde: σ = Condutividade iônica (S/cm)

C = Comprimento da amostra na célula (cm)

R = Resistividade medida no ensaio (ohm)

E = Espessura da amostra na célula (cm)

L = Largura da amostra na célula (cm)

Neste trabalho foram produzidas e avaliadas 3 composições de membranas contendo SPEEK e sPOSS, realizando uma comparação com uma membrana de referência de SPEEK sem modificação.

Estabilidade térmica das membranas

Conforme mostrado na Fig. 2, todas as membranas apresentam três regiões de perda de massa, a primeira próxima a 100 °C, devido à perda de umidade absorvida do ar, a segunda entre 200 °C e 450 °C, referente à perda do solvente residual e degradação do ácido sulfônico, e a terceira acima de 500 °C relativa à degradação da cadeia principal do polímero.

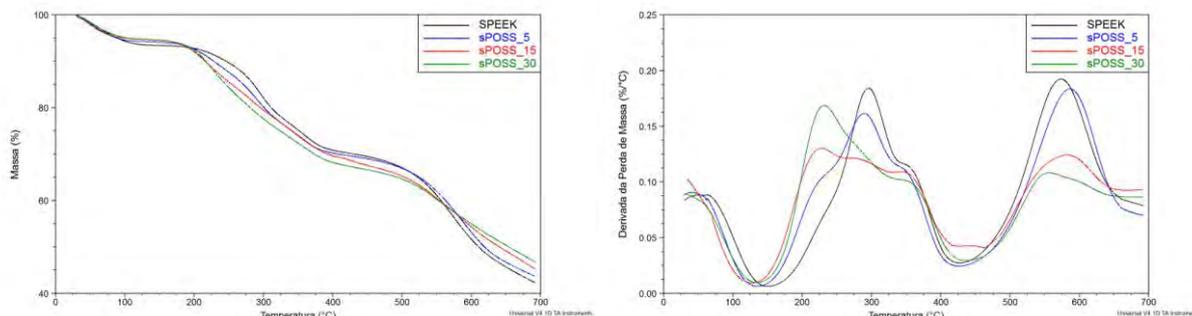


Figura 2 – Termogramas de TGA das membranas de SPEEK contendo diversos percentuais de sPOSS

Os resultados de termogravimetria indicam o uso das membranas avaliadas a temperaturas inferiores a 150 °C. Ocorre a sobreposição na região das curvas relacionada à degradação do ácido sulfônico, devido a duas clivagens: a primeira oriunda do sPOSS e a segunda relacionada ao SPEEK. É importante notar que o aumento na quantidade do sPOSS presente na membrana acelera o processo de degradação na região do ácido sulfônico, conforme verificado entre 200 °C e 400 °C na Fig. 2b. Isso é indicado pelo deslocamento das curvas da Derivada da Perda de Massa das membranas POSS_15 e POSS_30 a temperaturas inferiores às das membranas SPEEK e sPOSS_5.

Condutividade de prótons das membranas

A Fig. 3 mostra os resultados de condutividade das membranas avaliadas, comparadas com a membrana comercial Nafion 117. A introdução de 5% em massa de sPOSS aumenta a condutividade. Entretanto, quantidades maiores de sPOSS (15 e 30%) reduzem a condutividade.

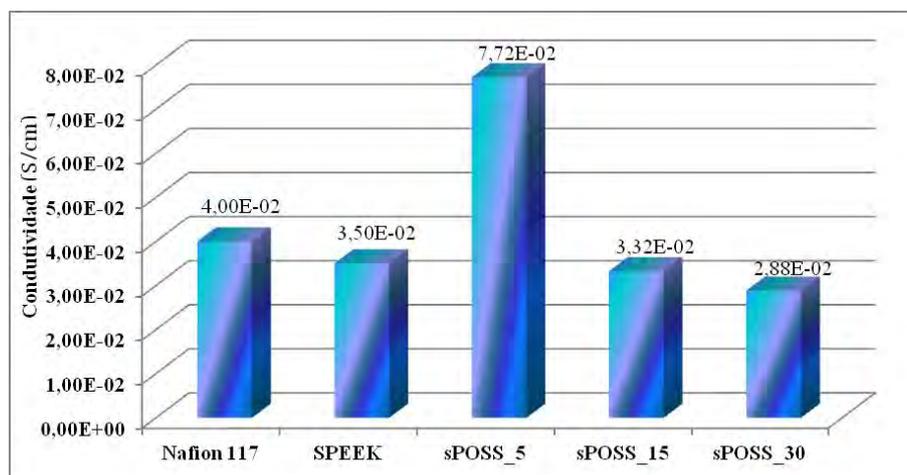


Figura 3 – Condutividade das membranas (T. A. e 100% UR) com diversos percentuais sPOSS

Comportamento similar ao encontrado neste estudo foi reportado para membranas de SPEEK contendo TSP POSS [6], onde há aumento de condutividade em membranas contendo de 0,5% a 2% em massa de TSP POSS e uma redução nesta propriedade quando utilizado 5%. Para membranas de polietileno glicol (PEG) onde o mesmo sPOSS foi utilizado para reticulação [5], o efeito observado foi o contrário, quanto maior a quantidade de sPOSS na membrana, maior a condutividade. A diferença nesse comportamento está diretamente relacionada à natureza distinta entre os dois polímeros utilizados na mistura com o sPOSS, influenciando na interação entre os grupos funcionais do sPOSS e os polímeros constituintes das membranas, pois enquanto o SPEEK contém grupos ácido sulfônico, o PEG não apresenta tal funcionalidade e não possui sua própria condutividade.

Conclusão

Membranas compostas de SPEEK e etileno triácido sulfônico POSS (sPOSS) foram produzidas com sucesso em laboratório. Os resultados de estabilidade térmica indicam a possibilidade utilização das membranas em temperaturas até 150 °C. A condutividade das membranas desenvolvidas com 5% em massa de sPOSS supera a membrana comercial Nafion 117, indicando seu potencial de aplicação e justificando a continuidade dos estudos nessa composição para buscar compreender os mecanismos de interação entre os componentes das membranas, de modo a controlar seu desempenho em aplicações eletroquímicas como eletrodialise e células a combustível.

Agradecimentos

F. Celso agradece ao apoio da FAPERGS (Processo 10/0398-6), S. Mikhailenko agradece à bolsa Pesquisador Visitante concedida pelo CNPQ, R. S. Mauler agradece ao apoio do CNPQ, A. M. Reis e G. Lazzaretti agradecem às bolsas de Iniciação Científica concedidas pela Universidade FEEVALE.

Referências

1. S. Bose; T. Kuila; T.X.H. Nguyen; N.H. Kim; K.T. Lau; J.H. Lee *Prog. Polym. Sci.* 2011, 36, 813.
2. E. Sgreccia; M.L. Di Vona; P. Knauth *Int. J. Hydrogen Energy* 2011, 36, 8063.
3. S. Li; G.P. Simon; J.G. Matison *J. Appl. Polym. Sci.* 2010, 115, 1153.
4. Y.-C. Yen; Y.-S. Ye; C.-C. Cheng; C.-H. Lu; L.-D. Tsai; J.-M. Huang; F.-C. Chang *Polymer*. 2010, 51, 84.
5. Y.-W. Chang; G. Shin *J. Ind. Eng. Chem.* 2011, 17, 730.
6. P. Chhabra; V. Choudhary *J. Appl. Polym. Sci.* 2010, 118, 3013.
7. D. Gupta; V. Choudhary *Int. J. Hydrogen Energy* 2012, 37, 5979.
8. S.D. Mikhailenko; K.P. Wang; S. Kaliaguine; P. Xing; G. Robertson; M.D. Guiver *J. Membr. Sci.* 2004, 233, 93.
9. S.D. Mikhailenko; G. Robertson; M.D. Guiver; S. Kaliaguine *J. Membr. Sci.* 2006, 285, 306.
10. P. Krishnan; J.S. Park; T.H. Yang; W.Y. Lee; C.S. Kim *J. Power Sources* 2006, 163, 2.