

## ESTABILIDADE TÉRMICA E CONDUTIVIDADE IÔNICA DE MEMBRANAS CONTENDO SPEEK E DERIVADO DO BENZOIMIDAZOL MODIFICADO COM ÁCIDO TRIFLUOROACÉTICO

Aline de Moura Reis<sup>1\*</sup>, Guilherme Lazzaretti da Silva<sup>1</sup>, Ailton de Souza Gomes<sup>2</sup>, Raquel Santos Mauler<sup>3</sup>,  
Fabrício Celso<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Instituto de Ciências Exatas e Tecnológicas - Universidade Feevale – RS ([amr.reis@hotmail.com](mailto:amr.reis@hotmail.com))

<sup>2</sup>Instituto de Macromoléculas - UFRJ – RJ

<sup>3</sup>Instituto de Química - UFRGS - RS

**Resumo**– Membranas compostas de SPEEK e derivado do benzoimidazol modificado com ácido trifluoroacético foram produzidas em laboratório através do método de dissolução e evaporação de solvente, sendo avaliadas em relação à estabilidade térmica e à condutividade iônica. Os resultados de TGA mostraram que o ácido trifluoroacético diminui a estabilidade térmica na região de degradação do ácido sulfônico. O aumento da quantidade de derivado do benzoimidazol modificado com ácido trifluoroacético diminui o inchamento em água e a condutividade das membranas devido às interações iônicas entre o derivado do benzoimidazol e o ácido sulfônico do SPEEK.

**Palavras-chave:** Membranas poliméricas, SPEEK, Benzoimidazol, TFA.

### 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]. Os compostos heterocíclicos tais como imidazol, benzoimidazol e pirazol, bem como seus derivados, foram propostos como modificadores de membranas poliméricas [3-5], no sentido de melhorar suas propriedades eletroquímicas, especialmente em baixas condições de umidade [6]. O ácido trifluoroacético (TFA), geralmente utilizado como precursor para diversos compostos fluorados [7], recentemente foi utilizado na modificação de membranas de SPEEK, obtendo-se propriedades promissoras para aplicação em membranas [8]. Nesse sentido, o objetivo desse trabalho consistiu em avaliar o efeito da modificação dos derivados do benzoimidazol com TFA em membranas produzidas com SPEEK para uso em dispositivos eletroquímicos, tais como eletrodíálise e células a combustível.

### Parte Experimental

#### *Reação de funcionalização para obtenção do SPEEK*

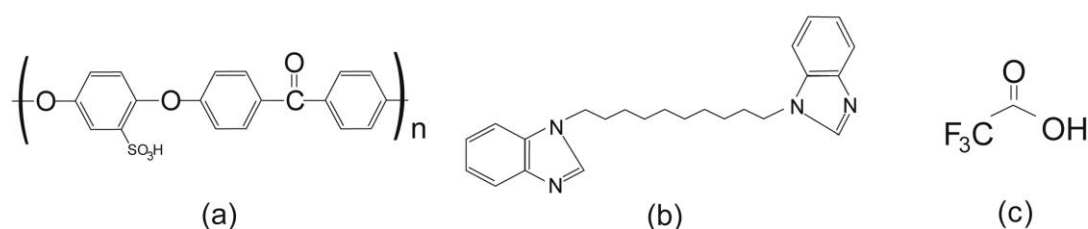
A sulfonação de 25g de Poli (éter éter cetona) (PEEK Victrex 450PF) fornecido pela Ensinger foi realizada utilizando 500 ml de ácido sulfúrico comercial (95-98%) na temperatura ambiente e em atmosfera inerte, utilizando procedimento semelhante ao da literatura [9-10]. Após a sulfonação, o SPEEK foi precipitado 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 (<sup>1</sup>H RMN).

#### *Modificação dos derivados de benzoimidazol com TPA*

O derivado do benzoimidazol produzido a partir do dibrometo de decila (D-BZI), que se demonstrou promissor em trabalhos anteriores [11-12] foi modificado com ácido trifluoroacético 97% (TPA – Merck). Esta modificação foi realizada utilizando uma relação molar de 1:2 Derivado de BZI/TFA e diclorometano como solvente, na temperatura de 50 °C, durante 24 horas, sob agitação. Após a lavagem, a solução foi seca com sulfato de sódio anidro e o solvente removido em um evaporador rotatório.

#### *Preparação das membranas*

As membranas foram formadas a partir de uma solução de SPEEK e derivado do benzoimidazol modificado com TFA, dissolvido em n-metilpirrolidona (NMP), nas proporções de 10 até 30%. SPEEK de GS 67% foi utilizado, uma vez que membranas produzidas com GS abaixo de 50% apresentam baixa condutividade de prótons e com GS acima de 70% apresentam baixa estabilidade dimensional [13]. Os componentes foram misturados e aquecidos, à temperatura de 70°C, sob agitação magnética, durante 2 h. As estruturas químicas dos componentes utilizados nas membranas são mostradas na Figura 1 a seguir.

**Figura 1 - Estruturas químicas dos componentes utilizados nas membranas a) SPEEK b) D-BZI c) TFA.**

A solução solubilizada totalmente 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 dispostas em estufa, a 60°C, durante 48 horas a fim de remover o solvente, sendo armazenadas em sacos plásticos fechados individuais.

#### 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.

#### Inchamento das membranas em água

O inchamento em água foi determinado pela diferença de massa entre a membrana completamente úmida e seca. As amostras foram secas a 70 °C sob vácuo durante 6h, pesadas e então imersas em água deionizada durante 24 h. As membranas tiveram o excesso de água removido com papel absorvente e a massa imediatamente medida. O inchamento (I) foi determinado pela equação Eq. 1.

$$\text{Eq. 1} \quad I = \frac{M_U - M_s}{M_s} 100\%$$

Onde  $M_u$  e  $M_s$  são as massas úmida e seca das membranas, respectivamente.

#### 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.

$$\text{Eq. 2} \quad \sigma = \frac{C}{R \times E \times L}$$

Onde:  $\sigma$  = 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)

## Resultados e Discussão

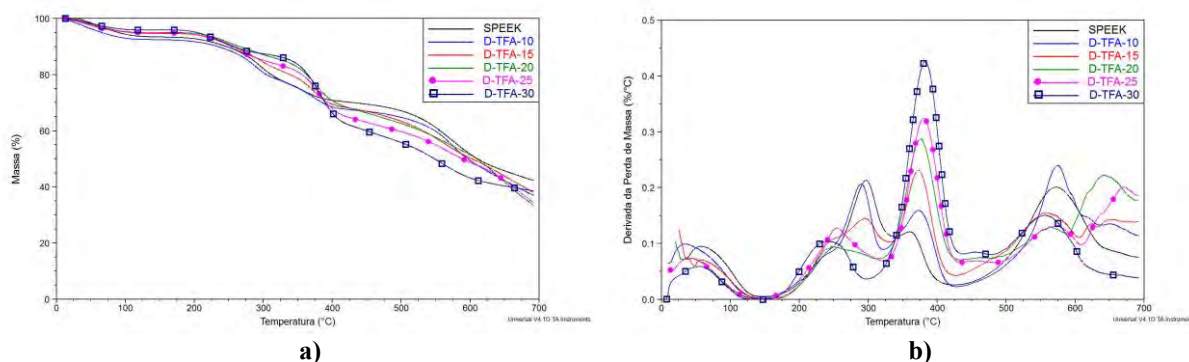
Neste trabalho foram produzidas e avaliadas 5 membranas contendo SPEEK e derivado do benzoimidazol modificado com TFA, realizando uma comparação com uma membrana de referência de SPEEK sem modificação. A Tabela 1 mostra as membranas produzidas, com suas composições correspondentes. A abreviação denota o derivado do benzoimidazol obtido a partir do dibrometo de decila e modificado com TFA nas quantidades utilizadas. Assim, no caso da membrana D-TFA 10 foi utilizado derivado de benzoimidazol obtido a partir de dibrometo de butila modificado com TFA, num percentual de 10% em massa em relação à quantidade de SPEEK.

**Tabela 1 – Composição das membranas de SPEEK contendo derivado do benzoimidazol modificadas com TFA**

Membrana	% SPEEK	% D-TFA
SPEEK	100	0
D-TFA-10	90	10
D-TFA-15	85	15
D-TFA-20	80	20
D-TFA-25	75	25
D-TFA-30	70	30

*Estabilidade térmica das membranas*

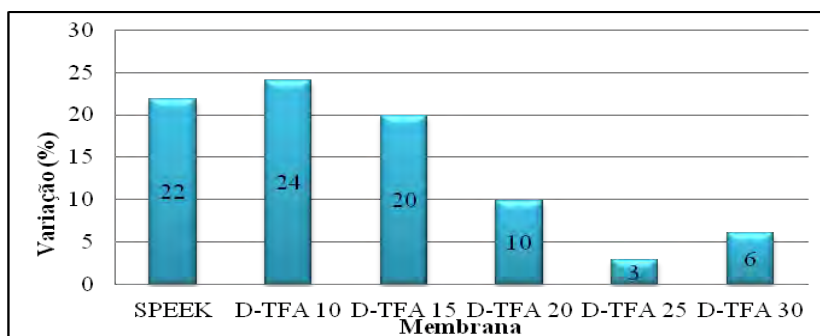
Conforme mostrado na Fig. 2, todas as membranas apresentam três regiões de perda de massa, a primeira próxima aos 100 °C, devido à perda de umidade absorvida do ar, a segunda entre 200 °C e 450 °C, referente à perda do solvente residual e degradação do ácido sulfônico, e a terceira acima de 500 °C relativa à degradação da cadeia principal do polímero. É importante notar que o aumento na quantidade do modificador contendo TFA presente na membrana, acelera o processo de degradação do ácido sulfônico, conforme mostrado pelas curvas da Derivada da Perda de Massa na Fig. 2b, na região entre 350 °C e 400 °C.

**Figura 2 – Termogramas de TGA das membranas contendo diversos percentuais de modificador**

Os resultados obtidos por termogravimetria restringem o uso das membranas avaliadas até temperaturas em torno de 150 °C. Um estudo com SPEEK e propilamida modificada com TFA mostrou que o componente contendo TFA diminui a estabilidade térmica das membranas [8]. É importante mencionar que tais ensaios foram realizados em atmosfera de inerte, sendo válido realizar tais ensaios também em atmosfera oxidante (ar sintético) para uma avaliação mais precisa em relação à condição real de aplicação das membranas.

*Inchamento das membranas*

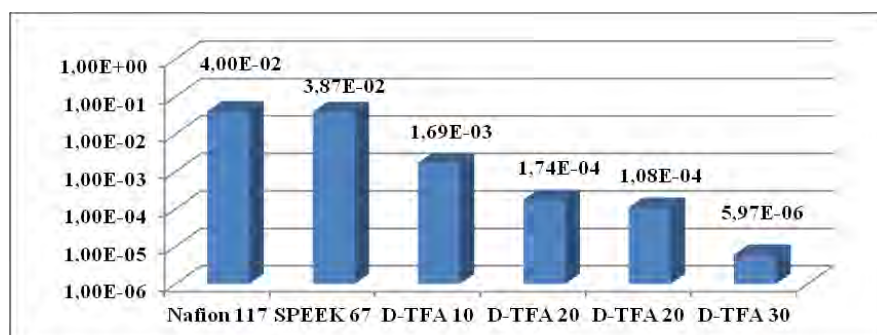
Na Fig. 3 são mostrados os resultados de inchamento em água das membranas avaliadas, onde a adição de modificador contendo TFA na composição das membranas reduz sua absorção de água. Quanto maior a quantidade de modificador, menor é a quantidade de água absorvida.

**Figura 3 – Inchamento em água (T. A.) das membranas contendo diversos percentuais de modificador**

Esse comportamento indica que o modificador contendo TFA interage com os grupos ácidos sulfônico do SPEEK, reduzindo a disponibilidade de grupos livres para atuarem na condução de prótons [12].

*Condutividade iônica das membranas*

A Fig. 4 apresenta os resultados de condutividade das membranas avaliadas. A adição de modificador contendo TFA na composição das membranas diminui a condutividade. Quanto maior a quantidade de modificador, menor é a quantidade de água absorvida.



**Figura 4 – Condutividade das membranas (T. A. e 100% UR) com diversos percentuais de modificador**

Os resultados de condutividade em água estão de acordo com o inchamento em água, pois esse comportamento indica que os derivados de benzoimidazol modificados com TFA atuam como agentes de reticulação iônica do SPEEK. Essa interação compromete os grupos livres para atuarem na condução de prótons, os quais são também responsáveis pela absorção de água, uma vez que a condução de prótons nesse sistema está relacionada à presença de umidade adequada na membrana [5, 12].

## Conclusão

Membranas contendo SPEEK e derivado do benzoimidazol modificado com ácido trifluoroacético foram produzidas com sucesso em laboratório. Os resultados indicam a utilização das membranas em temperaturas até 150 °C. O aumento da quantidade de derivado do benzoimidazol modificado com ácido trifluoroacético diminuiu a absorção de água e a condutividade das membranas devido às interações iônicas entre o derivado do benzoimidazol e o ácido sulfônico do SPEEK. A membrana contendo 10% de derivado do benzoimidazol modificado com ácido trifluoroacético apresenta potencial de uso em aplicações eletroquímicas, pois embora tenha apresentado menor condutividade que a membrana comercial Nafion 117, apresentou também menor absorção de água. Devem-se considerar os resultados restritos deste trabalho onde se verificou tanto o inchamento como a condutividade em água na temperatura ambiente, uma vez que há tendência de aumento dessas propriedades com o aumento da temperatura.

## Agradecimentos

F. Celso agradece ao apoio da FAPERGS (Processo 10/0398-6), R.S. Mauler e A.S. Gomes agradecem ao apoio do CNPQ, A. M. Reis e G. L. Silva 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. K.D. Kreuer *J. Membr. Sci.* 2000, 185, 29.
4. M. Schuster; M.H. Meyer; G. Wegner; H.G. Herz; M. Ise; M. Schuster; K.D. Kreuer; J. Maier *Solid State Ionics* 2001, 145, 85.
5. W. Münch; K.D. Kreuer; W. Silvestri; J. Maier; G. Seifert *Solid State Ionics* 2001, 145, 437.
6. M. Yamada; I. Honma *Electrochim. Acta* 2003, 48, 2411.
7. G. Siegemund; W. Schwertfeger; A. Feiring; B. Smart; F. Behr; H. Vogel; B. McKusick, *Fluorine Compounds, Organic. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, John Wiley & Sons, New York, 2000.
8. Q. Che; B. Sun; R. He *Electrochim. Acta* 2008, 53, 4428.
9. S.D. Mikhailenko; K.P. Wang; S. Kaliaguine; P. Xing; G. Robertson; M.D. Guiver *J. Membr. Sci.* 2004, 233, 93.
10. S.D. Mikhailenko; G. Robertson; M.D. Guiver; S. Kaliaguine *J. Membr. Sci.* 2006, 285, 306.
11. F. Celso; R.S. Mauler; A.S. Gomes *Polímeros* 2008, 18, 178.
12. F. Celso; S.D. Mikhailenko; S. Kaliaguine; U.L. Duarte; R.S. Mauler; A.S. Gomes *J. Membr. Sci.* 2009, 336, 118.
13. P. Krishnan; J.S. Park; T.H. Yang; W.Y. Lee; C.S. Kim *J. Power Sources* 2006, 163, 2.