

ANÁLISE QUANTITATIVA DE GRUPOS ÁCIDOS EM PERFLUOROPOLIÉTER VIA TITULAÇÃO POTENCIOMÉTRICA

Ghilardi, E.*; Tubelis, S.*; Ticianelli, R.*; Castro, A.M.*; Lugão, A.B.**; Andrade e Silva, L.G.**

(*) Coordenadoria para Projetos Especiais (COPESP)

(**) Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN/CNEN-SP)

Summary

The fluorination process of acid perfluoropolyethers (PFPE) is usually carried out for the synthesis of neutral PFPEs. So, it is important to quantify those reactive acid end groups to follow the fluorination reaction and to control the quality of the lubricant. In this report it was studied a titrimetric method employing four different solubilization procedures. The solubilization systems studied were: standard, R-113/ethanol/ether, FC-129/FC-143 and Genapol PN-30-B. The alternative systems results were much better than the standard procedure. Considering the variance criteria, the best system was that containing Genapol. This was explained as a result of the improved solubilization of acid PFPE.

Introdução

Os perfluoropoliéteres (PFPE), comercialmente conhecidos como Fomblin, formam uma classe de fluidos caracterizados pela alta resistência térmica e inércia química. São oligômeros com estrutura de poliéteres perfluorados e consistem somente de átomos de carbono, oxigênio e flúor. A estrutura da cadeia é linear onde observa-se a repetição das unidades monoméricas $(C_3F_6O)_N$ e $(CF_2O)_M$. As unidades com índices M e N são distribuídas aleatoriamente ao longo da cadeia do polímero; M e N são inteiros na faixa de 0 até 200.

Na produção de perfluoropoliéter bruto, a partir da foto-polimerização do hexafluoropropileno, obtêm-se um produto tendo uma cadeia inerte, mas com um ou mais grupos quimicamente reativos. São grupos finais de natureza ácida ou cetônica: RCF_2COF , RCF_2OCOF , RC_2F_4OCOF e RC_3F_5OCOF .

O procedimento mais conveniente para obter-se o PFPE com extrema inércia química é por meio da fluoração direta. A técnica consiste em passar uma corrente de gás flúor, puro

ou diluído, com gás inerte através do PFPE bruto que está na fase líquida e mantido a uma temperatura selecionada para a reação.

A reação é mantida até que se observe o completo desaparecimento ou, pelo menos, uma diminuição satisfatória dos grupos terminais ácidos. Para o acompanhamento destes grupos terminais ácidos desenvolveu-se um método analítico para a determinação do que se convencionou chamar de *peso equivalente acidimétrico*.

Este trabalho mostra o desenvolvimento de quatro procedimentos analíticos baseados no método descrito na Patente 1,104,482 [1].

Metodologia

O peso equivalente acidimétrico (PEA) do perfluoropoliéter é definido como sendo a razão entre a massa da amostra em gramas (ma) e a diferença entre o número de equivalentes-grama de ácido ($n^{\circ}Eq_{ac}$) e o número de equivalentes de íons fluoretos ($n^{\circ}Eq_{F^-}$) [2].

$$PEA = \frac{ma}{n^{\circ}Eq_{ac} - n^{\circ}Eq_{F^-}}$$

Para a determinação do PEA seguiu-se o procedimento descrito a seguir [1]:

- Uma amostra de PFPE é adicionada em solução de hidróxido de sódio 0,1 N, mantendo a mistura sob vigorosa agitação por duas horas em temperatura ambiente. Em seguida titula-se potenciométricamente com solução padrão de ácido clorídrico 0,1N. Após a neutralização mede-se o teor de fluoretos utilizando-se a potenciometria direta com eletrodo seletivo para fluoretos. As reações envolvidas no processo são representadas nas seguintes etapas:

- hidrólise de grupos ácidos R-COF	$R-COF + H_2O \rightarrow R-COOH + HF$
- neutralização dos produtos de hidrólise	$R-COOH + NaOH \rightarrow R-COO^-Na^+ + H_2O$ $HF + NaOH \rightarrow NaF + H_2O$
- titulação do excesso de NaOH	$OH^- + H^+ \rightarrow H_2O$

As modificações introduzidas nos procedimentos alternativos comparadas ao método padrão ocorrem na etapa de solubilização do polímero em solução de NaOH. Foram empregados mais três sistemas de solubilização, a citar: R-113/etanol/éter, FC-129/FC-143 (produtos 3M) e

Genapol PN-30-B (produto Hoechst). Todas as medidas potenciométricas foram executadas com pHmetro Procyon modelo SA720. Os eletrodos são da marca Orion modelos: pH-91-04, referência-90-01 e eletrodo seletivo para fluoretos-94-09. As amostras de óleo Fomblin utilizadas para as análises são de uma mesma batelada.

Resultados e Discussão

Na Tabela 1 pode-se observar os dados referentes ao PFPE solubilizado em uma mistura de solventes R-113, etanol e éter. A Tabela 2 mostra os dados do procedimento padrão, e as Tabelas 3 e 4 apresentam dados referentes à solubilização do óleo em contato com agentes tensoativos de duas classes diferentes.

TABELA 1 - Solubilização do PFPE em R-113 e/ou etanol/éter

mostra	solvente	massa de PFPE (g)	PEA	PEA médio	desvio (%)	desvio médio (%)
1	R113/álc.	0,4056	2583	2349	9,9	7,4
2	R113/alc.	0,4158	2529	2349	7,7	7,4
3	R113/álc.	0,4155	2225	2349	5,3	7,4
4	R113/álc.	0,4120	2370	2349	0,9	7,4
5	R113/éter	0,4011	2036	2349	13,3	7,4

TABELA 2 - Solubilização sem solventes e/ou agentes tensoativos

amostra	solvente e/ou tensoativo	massa de PFPE (g)	PEA	PEA médio	desvio (%)	desvio médio (%)
6	ausente	0,4058	1581	1803	12,3	9,5
7	ausente	0,4183	1564	1803	13,3	9,5
8	ausente	0,4247	1450	1803	19,6	9,5
9	ausente	0,4008	2077	1803	15,2	9,5
10	ausente	0,4068	1834	1803	1,7	9,5
11	ausente	0,4201	2260	1803	25,3	9,5
12	ausente	0,4077	1830	1803	1,5	9,5
13	ausente	0,4135	1774	1803	1,6	9,5
14	ausente	0,4052	1870	1803	3,7	9,5
15	ausente	0,4025	1787	1803	0,9	9,5

TABELA 3 - Solubilização com os agentes tensoativos: FC-129 e FC-143

amostra	agente tensoativo	Massa de PFPE (g)	PEA	PEA médio	desvio (%)	desvio médio (%)
16	FC-129	0,4073	2747	2807	2,1	7,8
17	FC-129	0,4127	3137	2807	11,8	7,8
18	FC-129	0,4028	2537	2807	9,6	7,8
19	FC-143	0,4000	2715	3062	11,3	7,5
20	FC-143	0,4159	3370	3062	10,1	7,5
21	FC-143	0,4117	3100	3062	1,2	7,5

TABELA 4 - Solubilização com o agente tensoativo Genapol PN-30-B

amostra	agente tensoativo	massa de PFPE (g)	PEA	PEA médio	desvio (%)	desvio médio (%)
22	genapol	0,4084	1732	1747	0,9	3,5
23	genapol	0,4039	1676	1747	4,0	3,5
24	genapol	0,4035	1856	1747	6,2	3,5
25	genapol	0,4063	1713	1747	1,9	3,5
26	genapol	0,4093	1826	1747	4,5	3,5
27	genapol	0,4122	1681	1747	3,8	3,5

Repetindo-se o procedimento padrão levantou-se a hipótese de que na etapa de solubilização do óleo em água poderiam ocorrer as maiores causas de erro. A constatação foi obtida após seguir todas as etapas determinadas no método. Ao se obter o espectro do óleo na região de infravermelho, após a titulação com ácido clorídrico 0,1 N, verificou-se a presença de bandas na região de 1887 cm^{-1} , características dos grupos -COF. Esta ocorrência indicava que havia apenas solubilização parcial dos grupos ácidos na fase aquosa. Constatou-se portanto, que somente a agitação mecânica não era suficiente para a completa solubilização dos grupos ácidos apesar destes grupos serem muito solúveis em água.

Os testes com o solvente fluorado R-113 e os agentes tensoativos FC-129, FC-143 e Genapol indicaram que houve maior regularidade nas propriedades da solução durante as medidas potenciométricas. Uma forte indicação deste fato é a diminuição da dispersão dos desvios relativos.

As análises efetuadas com os agentes tensoativos FC-129 e FC-143 (Tabela 3) apresentaram menor dispersão comparadas com o procedimento padrão (Tabela 2). Entretanto, o PEA apresentou valor médio alto, indicando baixa solubilização dos grupos ácidos.

Os dados da Tabela 4 mostraram que os testes onde se utilizou Genapol apresentaram os melhores resultados. Os desvios relativos médios mostraram razoável reprodutibilidade e os valores para o PEA indicaram a melhor solubilização. Como existem erros determináveis incorporados ao método, o valor médio para o PEA ainda está deslocado de seu valor mais provável.

Nos próximos estudos serão introduzidas algumas modificações visando melhorar o método, utilizando para isto novas relações de solventes e agentes tensoativos.

Referências

[1] LONDON The Patent Office 1,104,482 - Perfluoro-olefin Polymer-Montecatini Edison Corporate, April, 8, (1965).

[2] Estados Unidos U.S. Patent 3,442,942 Fluorinated Oxygen Containing Acyl Fluorides. SIANESI, D.; PASETTI, A.; CORTI, C. May, 6, (1969).