

FERNANDO AUGUSTO FERRAZ

**MODIFICAÇÃO QUÍMICA DO POLIBUTADIENO LÍQUIDO
HIDROXILADO PARA APLICAÇÃO EM MEMBRANAS POLIMÉRICAS
PARA CÉLULAS A COMBUSTÍVEL**

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre pelo Programa de Pós-Graduação em Química - Área de Química Orgânica, do Setor de Ciências Exatas da Universidade Federal do Paraná.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Maria Aparecida F. César-Oliveira

**CURITIBA
2006**

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço especialmente aos meus pais José e Leonilda, meus irmãos Amanda e Christian, pelo grande apoio, que me permitiu a realização desse trabalho.

Também agradeço especialmente à Prof^ª. Dr^ª. Maria Aparecida F. César-Oliveira, pela orientação neste trabalho, pela amizade e dedicação dispensada durante todo o desenvolvimento deste trabalho.

À Prof^ª. Dr^ª. Raquel Santos Mauler (IQ/UFRGS), ao Prof. Dr. Francisco de Assis Marques (DQUI/UFPR) e a Prof^ª. Dr^ª. Ana Luísa Lacava Lordello (DQUI/UFPR) pelas valiosas contribuições como membros componentes da banca examinadora desta dissertação.

Ao Prof. Dr. Mauricio Pereira Cantão (LACTEC), pelo grande apoio na execução deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Fábio Simonelli (DQUI/UFPR), ao Dr. Andersson Barison (DQUI/UFPR) e ao doutorando José Augusto Villar, pelo o apoio nas análises de RMN.

À Fundação Araucária, pela concessão da bolsa de estudos e ao LACTEC e a CAPES, pelo apoio financeiro para a execução deste trabalho.

À minha Priscilla, muito obrigado pelo apoio nos momentos difíceis, compreensão nos momentos ausentes e pelo grande amor que tenho por você.

Aos amigos de laboratório, pelo grande apoio, amizade e companheirismo em todos os momentos: Agne, Angelo, Alysson, Cida, José, Laudicéia, Maraíza, Mariana, Priscila, Rafael, Rony, Susana, Vitor.

Aos grandes amigos: Angelo, Emir, Sérgio (Foz), José Augusto (Zé), Rafael (Janjão), Leonardo (Beicho), Christiano (Nano), Alexandre Kimura, Cláudio, Carlos (Raul), Rodrigo (Planck), Vitor (Jesus), Edson (Tuper), Elinton (Tainha), Alysson (Café), Agne, Mariana e Maraíza, Bruno, Diego, Gilberto (Giba), pelo apoio, companheirismo e amizade em todos os momentos.

À grande amiga e *mãe científica* Cida, obrigado pela amizade e oportunidade dada desde o início, quando me recebeu para a realização do estágio supervisionado, época em que surgiu o grande interesse pela pesquisa e a

realização do mestrado. Agradeço por todo o apoio e conselhos dados de grande importância na minha vida.

A todos que contribuíram para este trabalho, direta e indiretamente, incluindo todos os colegas, professores e funcionários técnico-administrativos da UFPR e do Departamento de Química.

ÍNDICE

ÍNDICE DE FIGURAS	VI
ÍNDICE DE ABREVIATURAS	X
RESUMO	XI
ABSTRACT	XIII
1 - INTRODUÇÃO	1
1.1 - HISTÓRICO	2
1.2 - DEFINIÇÃO	3
1.3 - TIPOS DE CÉLULA A COMBUSTÍVEL	6
1.3.2 - Célula a Combustível de Metanol Direto (DMFC)	8
1.3.3 - Célula a Combustível de Carbonato Fundido (MCFC)	8
1.3.4 - Célula a Combustível de Ácido Fosfórico (PAFC)	9
1.3.5 - Célula a Combustível de Óxido Sólido (SOFC)	9
1.3.6 - Célula a Combustível de Eletrólito Polimérico (PEMFC)	10
1.4 - CÉLULA A COMBUSTÍVEL DE ELETRÓLITO POLIMÉRICO	11
1.4.1 - Membranas de Eletrólito Polimérico Sólido	12
1.5 - POLIBUTADIENO LÍQUIDO HIDROXILADO (PBLH)	16
1.6 - POLÍMEROS FUNCIONALIZADOS	17
2 - OBJETIVOS	20
3 - MATERIAIS E MÉTODOS	21
3.1 - MATERIAIS	21
3.2 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	22
3.2.1 - Síntese de Ésteres Poliméricos Derivados do PBLH	22
3.2.2 - Obtenção de Derivados Halogenados do PBLH	23
3.2.2.1 - Adição de bromo ao PBLH	23

3.2.2.2 - Interconversão de haletos	24
3.2.2.3 - Halogenação alílica do PBLH	24
3.2.2.4 - Adição de HBr ao PBLH	25
3.2.2.5 - Adição de HBr ao PBLH, via sistema de transferência de fases	25
3.2.3 - Hidrogenação do PBLH	26
3.2.3.1 - Síntese da <i>p</i> -toluenossulfonilhidrazida (PTSH)	26
3.2.3.2 - Hidrogenação do PBLH	27
3.2.4 - Transesterificação do HPBLH com Metacrilato de Metila	27
3.2.5 - Síntese do Copolímero HPBLH-Metacrilato com Estireno	28
3.2.6 - Síntese do Derivado Éter de Arila (PBLH-Fenol)	29
3.2.7 - Sulfonação do PBLH-Fenol com Sulfato de Acetila	30
3.2.8 - Determinação do Teor de Grupamentos Sulfônicos	30
3.2.9 - Formação da Membrana PBLH-Fenol Sulfonada	31
3.2.10 - Métodos de Caracterização	31
4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	32
4.1 - CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DO PBLH	32
4.2 - SÍNTESE DE ÉSTERES POLIMÉRICOS DERIVADOS DO PBLH	37
4.3 - OBTENÇÃO DE DERIVADOS HALOGENADOS DO PBLH	40
4.4 - REDUÇÃO DAS LIGAÇÕES DUPLAS DO PBLH	47
4.4.1 - Síntese da <i>p</i> -Toluenossulfonilhidrazida (PTSH)	48
4.4.2 - Hidrogenação do PBLH	49
4.5 - TRANSESTERIFICAÇÃO DO PBLH HIDROGENADO COM METACRILATO DE METILA	54
4.6 - SÍNTESE DO COPOLÍMERO HPBLH-METACRILATO COM ESTIRENO	57
4.7 - OBTENÇÃO DO DERIVADO ÉTER DE ARILA (PBLH-FENOL)	58
4.8 - OBTENÇÃO DO POLÍMERO SULFONADO	68

4.9 - FORMAÇÃO DA MEMBRANA PBLH-FENOL SULFONADA	70
5 - CONSIDERAÇÕES FINAIS	75
6 - BIBLIOGRAFIA	78

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1 - REPRESENTAÇÃO DE UMA CÉLULA A COMBUSTÍVEL	4
FIGURA 2 - REPRESENTAÇÃO DA ESTRUTURA DE MEMBRANAS POLIMÉRICAS PERFLUORADAS SULFONADAS COMERCIAIS [RIKUKAWA & SANUI, 2000].....	13
FIGURA 3 - REPRESENTAÇÃO DA ESTRUTURA QUÍMICA DE ALGUMAS MEMBRANAS POLIMÉRICAS SULFONADAS COMERCIAIS [RIKUKAWA & SANUI, 2000].....	15
FIGURA 4 - REPRESENTAÇÃO DA ESTRUTURA QUÍMICA DO POLIBUTADIENO LÍQUIDO HIDROXILADO.....	16
FIGURA 5 - ESPECTRO NO INFRAVERMELHO DO POLIBUTADIENO LÍQUIDO HIDROXILADO.....	32
FIGURA 6 - ESPECTRO NO INFRAVERMELHO DO POLIBUTADIENO LÍQUIDO HIDROXILADO (DETERMINAÇÃO DAS ABSORBÂNCIAS PELO MÉTODO DA LINHA BASE PARA A DETERMINAÇÃO DOS ISÔMEROS CONFIGURACIONAIS).....	33
FIGURA 7 - EQUAÇÕES UTILIZADAS PARA A O CÁLCULO DOS ISÔMEROS CONFIGURACIONAIS DA ESTRUTURA DO PBLH [DE PAOLI, 1982; RESENDE, 2001].....	34
FIGURA 8 - ESPECTRO DE ¹ H-RMN DO POLIBUTADIENO LÍQUIDO HIDROXILADO [200 MHz, CDCl ₃].....	36
FIGURA 9 - ESPECTRO DE ¹³ C-RMN DO POLIBUTADIENO LÍQUIDO HIDROXILADO [200 MHz, CDCl ₃].....	37
FIGURA 10 - ESPECTRO NO INFRAVERMELHO DOS ÉSTERES POLIMÉRICOS DERIVADOS DO PBLH	39
FIGURA 11 - ESPECTRO NO INFRAVERMELHO DO PBLH E DO DERIVADO BROMADO DO PBLH (PBLH-Br-1)	42

FIGURA 12 - ESPECTRO NO INFRAVERMELHO DO DERIVADO FLUORADO DO PBLH (PBLH-F) E DO DERIVADO BROMADO DO PBLH (PBLH-Br-1)	43
FIGURA 13 - ESPECTRO NO INFRAVERMELHO DO PRODUTO DERIVADO DA BROMAÇÃO ALÍLICA DO PBLH (PBLH-Br-2)	45
FIGURA 14 - ESPECTRO NO INFRAVERMELHO DO PRODUTO DA ADIÇÃO DE ÁCIDO BROMÍDRICO AO PBLH (PBLH-Br-3) E DO PBLH	46
FIGURA 15 - ESPECTRO NO INFRAVERMELHO DO PBLH E DO PRODUTO DA ADIÇÃO DE ÁCIDO BROMÍDRICO AO PBLH POR TRANSFERÊNCIA DE FASE (PBLH-Br-4).....	47
FIGURA 16 - ESPECTRO NO INFRAVERMELHO DO CLORETO DE <i>p</i> -TOLUENOSSULFONILA (a) E DA <i>p</i> -TOLUENOSSULFONILHIDRAZIDA (b).....	49
FIGURA 17 - MECANISMO DA HIDROGENAÇÃO POR TRANSFERÊNCIA DE HIDROGÊNIO A PARTIR DA DIIMIDA GERADA “ <i>in situ</i> ”	51
FIGURA 18 - ESPECTRO NO INFRAVERMELHO DO PBLH HIDROGENADO (a) E DO PBLH (b).....	52
FIGURA 19 - ESPECTRO DE ¹ H-RMN DO PBLH HIDROGENADO [200 MHz, CDCl ₃].....	53
FIGURA 20 - ESPECTRO DE ¹³ C-RMN DO PBLH HIDROGENADO [200 MHz, CDCl ₃].....	53
FIGURA 21 - ESPECTRO NO INFRAVERMELHO DO HPBLH-METACRILATO (a) E DO PBLH HIDROGENADO (b).....	55
FIGURA 22 - ESPECTRO DE ¹ H-RMN DO HPBLH-METACRILATO [200 MHz, CDCl ₃].....	56
FIGURA 23 - REPRESENTAÇÃO ESTRUTURAL DAS MOLÉCULAS DE HPBLH-METACRILATO	56
FIGURA 24 - ESPECTRO NO INFRAVERMELHO DOS PRODUTOS DA REAÇÃO DO PBLH COM FENOL.....	59

FIGURA 25 - REPRESENTAÇÃO DOS COPOLÍMEROS DE PBLH-FENOL	61
FIGURA 26 - ESPECTRO DE ^1H -RMN DO PBLH-FENOL 56 °C [400 MHz, $\text{CDCl}_3/\text{DMSO-d}_6$].....	62
FIGURA 27 - ESPECTRO DE ^1H -RMN DO PBLH-FENOL 73 °C [400 MHz, $\text{CDCl}_3/\text{DMSO-d}_6$].....	63
FIGURA 28 - ESPECTRO DE ^1H -RMN DO PBLH-FENOL 80 °C [400 MHz, $\text{CDCl}_3/\text{DMSO-d}_6$].....	63
FIGURA 29 - ESPECTRO DE ^1H -RMN DO PBLH-FENOL 98 °C [400 MHz, $\text{CDCl}_3/\text{DMSO-d}_6$].....	64
FIGURA 30 - ESPECTRO DE ^1H -RMN DO PBLH-FENOL 117 °C 5 h [400 MHz, $\text{CDCl}_3/\text{DMSO-d}_6$].....	64
FIGURA 31 - ESPECTRO DE ^1H -RMN DO PBLH-FENOL 117 °C 10 h [400 MHz, $\text{CDCl}_3/\text{DMSO-d}_6$].....	65
FIGURA 32 - ESPECTRO DE ^1H -RMN DO PBLH-FENOL 117 °C 15 h [400 MHz, $\text{CDCl}_3/\text{DMSO-d}_6$].....	65
FIGURA 33 - ESPECTRO DE ^1H -RMN DO PBLH-FENOL 117 °C 20 h [400 MHz, $\text{CDCl}_3/\text{DMSO-d}_6$].....	66
FIGURA 34 - ESPECTRO NO INFRAVERMELHO DOS PRODUTOS DA REAÇÃO DE SULFONAÇÃO DO PBLH-FENOL	70
FIGURA 35 - REPRESENTAÇÃO DA LIGAÇÃO CRUZADA DO TIPO SULFONA EM POLIESTIRENO SULFONADO	72
FIGURA 36 - MEMBRANAS POLIMÉRICAS PBLH-FENOL PREPARADAS COM (a) METANOL E (b) 1-PROPANOL	73

ÍNDICE DE TABELAS

TABELA 1 - COMPARAÇÃO ENTRE AS SEIS TECNOLOGIAS DE CÉLULAS A COMBUSTÍVEL	7
TABELA 2 - COEFICIENTES DE ABSORÇÃO MOLAR (ϵ) UTILIZADOS NA ANÁLISE QUANTITATIVA DOS ISÔMEROS CONFIGURACIONAIS DO PBLH ATRAVÉS DA TÉCNICA DE FTIR	34
TABELA 3 - CÁLCULO DO PERCENTUAL DE UNIDADES 1,2 E 1,4 DO PBLH	35
TABELA 4 - DETERMINAÇÃO DA COMPOSIÇÃO DOS COPOLÍMEROS DE PBLH-FENOL.....	62
TABELA 5 - DETERMINAÇÃO DO TEOR DE GRUPOS SULFÔNICOS PRESENTES NA MEMBRANA PBLH-FENOL SULFONADA.....	74

ÍNDICE DE ABREVIATURAS

- ^{13}C -RMN - Ressonância Magnética Nuclear de Carbono
- ^1H -RMN - Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio
- AFC - Célula a Combustível Alcalina
- BPO - Peróxido de benzoíla
- CDCl_3 - Clorofórmio deuterado
- DMFC - Célula a Combustível de Metanol Direto
- DMSO-d_6 - Dimetilsulfóxido deuterado
- DQUI/UFPR - Departamento de Química da Universidade Federal do Paraná
- FTIR - Espectrometria no Infravermelho com Transformada de Fourier
- HPBLH - Polibutadieno Líquido Hidroxilado Hidrogenado
- HPBLHMAS - Copolímero (PBLH hidrogenado-metacrilato-estireno)
- HPBLHMAS - Copolímero de HPBLH-Metacrilato e Estireno
- HPBLHMMA - Produto da transesterificação do HPBLH com Metacrilato de Metila
- LABPOL - Laboratório de Polímeros Sintéticos (DQUI/UFPR)
- LACTEC - Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento
- MCFC - Célula a Combustível de Carbonato Fundido
- MMA - Metacrilato de Metila
- PAFC - Célula a Combustível de Ácido Fosfórico
- PBLH - Polibutadieno Líquido Hidroxilado
- PEEK - Poli(éter-éter-cetona)
- PEMFC - Célula a Combustível de Membrana Trocadora de Próton
- PES - Poli(éter-sulfona)
- PTSA - Ácido *p*-toluenossulfônico
- SHPBLHMAS - Copolímero (PBLH hidrogenado-metacrilato-estireno) sulfonado
- SOFC - Célula a Combustível de Óxido Sólido
- SPEEK - Poli(éter-éter-cetona) sulfonado
- YSZ - Óxido de Zircônio estabilizado com Óxido de Ítrio

RESUMO

Dentre os diferentes métodos de geração de energia destacam-se as células a combustível devido à sua capacidade de converter a energia química em energia elétrica, sem a necessidade de combustão. Uma grande atenção tem sido dada para as células a combustível por seu enorme potencial de aplicação de uso residencial, comercial e industrial, visando à produção de energia elétrica de maneira mais limpa. Uma vez que materiais poliméricos têm sido amplamente empregados como eletrólitos, em membranas trocadoras de prótons de células a combustível (PEMFC), neste trabalho, propõe-se o desenvolvimento de novos materiais poliméricos para uso em células PEM, a partir da utilização do polibutadieno líquido hidroxilado (PBLH) na composição das PEMFC. O PBLH é um polímero insaturado hidroxilado que apresenta uma variedade de grupos funcionais e de sítios reativos, cujas propriedades e reatividade foram exploradas neste trabalho. Inicialmente foram realizadas reações de esterificação e transesterificação dos grupamentos hidroxílicos do polímero, gerando vários ésteres poliméricos, os quais foram submetidos à reação com estireno. Os copolímeros formados foram utilizados na obtenção de materiais poliméricos sulfonados através da introdução de grupamentos sulfônicos nos anéis aromáticos oriundos das unidades de estireno. Na sulfonação dos copolímeros com ácido sulfúrico concentrado foi observada a degradação oxidativa do material que ocorreu devido à presença de ligações duplas na estrutura do polímero. Em razão disso, foram investigadas várias reações visando a extinção das ligações duplas do polímero: reações de halogenação, hidrogenação e de eterificação, visando obter materiais com maior resistência à degradação oxidativa. Os derivados halogenados, produtos das reações de adição de bromo à ligação dupla, interconversão de haletos e halogenação das posições alílicas, apresentaram resultados pouco conclusivos e baixas conversões, fazendo com que o estudo destas reações fosse temporariamente suspenso. Apesar das diversas metodologias investigadas, a redução total das ligações duplas só foi possível pela hidrogenação utilizando *p*-toluenossulfonilhidrazida. O PBLH hidrogenado foi submetido à reação de transesterificação com metacrilato de metila para a obtenção de um éster polimérico, sendo copolimerizado com estireno. O copolímero apresentou uma boa

resistência à degradação oxidativa frente à reação de sulfonação. Uma outra estratégia de redução do teor de ligações duplas do PBLH foi investigada através da formação de éteres aromáticos por reação com fenol na presença de um catalisador ácido. Esta estratégia resultou na introdução parcial de anéis aromáticos, variando de 50 a 93% o teor de éteres fenílicos formados. Estes anéis aromáticos foram submetidos à reação de sulfonação utilizando o sulfato de acetila como agente sulfonante, o que possibilitou a formação de membranas com teores de grupos sulfônicos de 2,4, 2,5 e 2,8 mmol/g de polímero seco, a partir dos copolímeros PBLH-Fenol 80, 98 e 117 respectivamente. As membranas poliméricas sulfonadas obtidas neste trabalho apresentaram valores bem superiores aos das membranas comerciais Nafion[®], que possuem uma capacidade de troca iônica na faixa de 0,67 até 1,25 mmol/g de grupos sulfônicos.

ABSTRACT

Among the different methods of energy generation, the fuel cells stand out, due to its capacity to convert the chemical energy in electric energy, without combustion. A great attention has been given for fuel cells due to its great potential of application for residential, commercial and industrial uses, aiming to the production of electric energy in a cleaner way. Polymeric materials have been widely used as electrolytes, in proton exchange membranes fuel cells (PEMFC). In this work, the development of new polymeric materials for use in PEMFC from the hydroxyl terminated polybutadiene (HTPB) in PEMFC composition is proposed. HTPB is an unsaturated hydroxylated polymer, presenting a variety of functional groups and reactive sites, and which had its properties and reactivity explored in this work. In a first stage, esterification and transesterification reactions of the hydroxyl groups of the polymer were accomplished, generating several polymeric esters which were submitted to a reaction with styrene to form various copolymers. To obtain sulfonated copolymers, sulfonic groups were inserting in the aromatic rings of styrene units by sulfonation reaction with concentrated sulfuric acid. In these reactions, the oxidative degradation of polymeric esters was observed due to the presence of the double bonds in the polymer backbone. For that reason several reactions for the extinction of the double bonds had been initiated as: bromination, hydrogenation and etherification reactions with phenol, aiming to obtain materials with larger resistance to the oxidative degradation. The halogenated products obtained from reactions involving a bromine addition to double bonds, interconversion of halides, halogenation reactions of allylic positions, presented not very conclusive results and the study of these reactions has been temporarily suspended. The total reduction of the double bonds was only possible for the hydrogenation using *p*-toluenesulfonylhydrazide. Hydrogenated HTPB was submitted to the transesterification reaction with methyl methacrylate for the obtaining a polymeric ester, which was copolymerized with styrene. This copolymer presented a good oxidative degradation resistance when submitted to the sulfonation reaction conditions. Another method to reduction of the HTPB double bonds was investigated through the reaction with phenol in the presence of an acid catalyst. Polymeric ethers were obtained with the partial introduction of aromatic rings

varying from 50 to 93%. These aromatic rings were submitted to the sulfonation reaction using the acetyl sulfate as sulfonating agent, making possible the formation of membranes with amount of sulfonated groups of 2,4, 2,5 and 2,8 mmol/g of dry polymer from HTPB-phenol 80, 98 and 117 respectively. These results mean a bigger values than those of the Nafion[®] membranes, that possess an ion exchange capacity of 0,67 up to 1,25 mmol/g of sulfonated groups.

1 - INTRODUÇÃO

Atualmente, a maior parte de toda energia consumida no mundo é proveniente de fontes derivadas de petróleo, carvão e gás natural. Estes combustíveis fósseis não são renováveis e seu beneficiamento e usos geram vários contaminantes atmosféricos, como o dióxido de carbono, o principal responsável pela ocorrência do efeito estufa, que é a causa do aquecimento global verificado nas últimas décadas. Em razão disso, há uma preocupação mundial para se controlar os diversos tipos de poluição, seja no âmbito local, como é o caso dos particulados e da poluição sonora, seja no âmbito regional, a chuva ácida decorrente da emissão de óxidos de nitrogênio e de enxofre, seja no âmbito global, as emissões de gases de efeito estufa decorrente principalmente das emissões de gás carbônico [RIBEIRO, 2001].

Desta forma buscam-se novas tecnologias para a geração de energia utilizando preferencialmente recursos renováveis, alternativas menos agressivas ao meio ambiente.

Dentre as diferentes rotas tecnológicas para geração de energia elétrica de forma mais sustentável destacam-se as células a combustível. Estas são equipamentos capazes de converter a energia química de certos combustíveis em energia elétrica, sem a necessidade de combustão, com maior eficiência e menores emissões de poluentes que os equipamentos atuais. O melhor combustível para células a combustível é o hidrogênio, que pode ser produzido por uma variedade de recursos fósseis (carvão, petróleo e gás natural), renováveis (biomassa), e a partir de eletricidade, por eletrólise da água, usando energias renováveis (como eólica,

fotovoltaica, hidráulica, geotérmica ou outras, como a energia nuclear) [TOLMASQUIM, 2003].

1.1 - HISTÓRICO

Em 1839, William Grove, foi o primeiro pesquisador a descobrir os princípios da célula a combustível. Em um de seus experimentos sobre eletrólise de água, imaginou como seria o processo inverso, ou seja, reagir hidrogênio com oxigênio para gerar eletricidade. Seu experimento era constituído de eletrodos de platina, colocados em tubos de ensaio contendo hidrogênio e oxigênio, imersos em um banho de ácido sulfúrico diluído. Devido a problemas de corrosão dos eletrodos e à instabilidade dos materiais, este experimento gerou pouca pesquisa e desenvolvimento [APPLEBY, 1996].

Charles Langer e Ludwig Mond introduziram o termo "célula a combustível" em 1889. Eles desenvolveram eletrodos porosos com estrutura tridimensional para aumentar a área interfacial da superfície, tentando criar a primeira célula a combustível prática, utilizando ar e gás de carvão [STONE & MORRISON, 2002; GOMES NETO, 2005].

O período moderno das células a combustível inicia-se com os trabalhos de Francis Thomas Bacon na década de 1930. Em 1959, Bacon desenvolveu uma célula a combustível alimentada com hidrogênio e ar, utilizando um eletrólito alcalino KOH diluído a 45%, operando a 205 °C e 20 atm (5 kW), [FUEL CELL HANDBOOK, 2004; GOMES NETO, 2005].

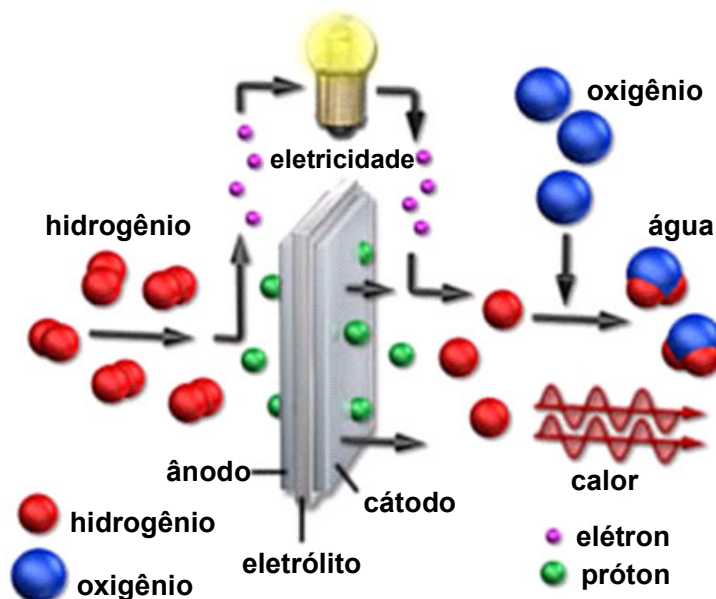
No mesmo ano, Harry Karl Ihrig demonstrou um trator acionado por célula a combustível contendo 1008 células divididas por 12 pilhas, com a produção total de

15 kW [STONE & MORRISON, 2002]. Em função da crise do petróleo na década de 1970, surge o interesse por fontes alternativas na geração de energia. No final dos anos 1990, as células a combustível tornam-se novamente foco de atenção em função dos problemas ambientais, como aquecimento global, causados pela combustão dos combustíveis fósseis.

1.2 - DEFINIÇÃO

Células a combustível são dispositivos eletroquímicos que convertem a energia química de uma reação diretamente em energia elétrica. As diferentes tecnologias de célula a combustível têm basicamente o mesmo princípio. São compostas por dois eletrodos porosos: o anodo (terminal negativo) onde o combustível é alimentado continuamente, e o catodo (terminal positivo) por onde um oxidante (ex. oxigênio do ar) é alimentado continuamente, cada eletrodo é revestido num dos lados por uma camada de catalisador (platina ou níquel) e são separados por um eletrólito (material impermeável que permite movimento aos íons positivos, prótons) [FUEL CELL HANDBOOK, 2004]. Também há tipos de célula a combustível onde há fluxo de íons negativos através do eletrólito, ocorrendo à formação de água no anodo [TOLMASQUIM, 2003].

FIGURA 1 - REPRESENTAÇÃO DE UMA CÉLULA A COMBUSTÍVEL



FONTE: <http://www.ipen.br/cel/index.html>

As reações eletroquímicas acontecem nos eletrodos para produzir uma corrente elétrica. Uma célula a combustível, embora tenha componentes e características semelhante à de uma bateria, diferem em diversos aspectos. A bateria é um dispositivo de armazenamento de energia. A máxima energia disponível é determinada pela quantidade de reagente químico armazenado dentro da própria bateria. A bateria deixará de produzir energia elétrica quando o reagente químico for consumido (ex. descarregada). Por outro lado, a célula a combustível é um dispositivo de conversão de energia que teoricamente tem a capacidade de produzir energia elétrica por muito tempo desde que seja abastecida com combustível e oxidante aos eletrodos [FUEL CELL HANDBOOK, 2004].

As células a combustível, de modo geral, apresentam vantagens inerentes em relação aos motores de combustão interna e outras máquinas térmicas. Entre elas:

- Maior eficiência energética: as células a combustível convertem a energia química do combustível diretamente em energia elétrica, sem passar pela transformação intermediária em energia térmica como fazem os motores a combustão.
- Menor impacto ambiental: devido à maior eficiência na transformação de energia, as células a combustível, quando alimentadas com hidrocarbonetos, geram menos CO_2 por energia produzida que os motores a combustão e, além disso, geram menos poluentes como CO, hidrocarbonetos volatilizados, SO_x , NO_x e particulados. Outro aspecto importante é que as células a combustível podem ser projetadas para serem auto-suficientes em água.
- Maior confiabilidade e menor poluição sonora: as células a combustível não possuem peças móveis, embora em seus componentes possa haver compressores, sofrem menor desgaste das partes e a necessidade de manutenção é diminuída.
- Montagem em módulos: as células a combustível são constituídas por arranjos em série de célula unitárias, estes arranjos, por sua vez, podem ser agrupados. Estas características conferem às células a combustível grande flexibilidade para serem produzidas com diferentes potências e facilidade de manutenção.

- Flexibilidade de combustível: as células a combustível podem operar, além do hidrogênio, com os mais diversos combustíveis, renováveis ou não, como derivados de combustíveis fósseis (gás natural, destilados de petróleo, GLP, gás de síntese da gaseificação do carvão), álcoois (principalmente metanol e etanol), gases resultantes da gaseificação da biomassa e nitrogenados (amônia e hidrazina). Nas células a combustível de alta temperatura é possível realizar internamente a reforma dos hidrocarbonetos e álcoois, mas já existem equipamentos, desenvolvidos ou em fase final de desenvolvimento, que permitem gerar hidrogênio a partir destes combustíveis para alimentação das células a combustível que operam em temperaturas mais baixa.
- Flexibilidade de aplicação: as células a combustível podem ser aplicadas nas mais diversas áreas hoje atendidas por baterias, motores a combustão interna, geradores, turbinas e pilhas.

1.3 - TIPOS DE CÉLULA A COMBUSTÍVEL

A classificação das tecnologias referente às células a combustível depende da natureza do eletrólito empregado. Cada tipo de tecnologia demanda materiais e combustíveis particulares (Tabela 1) [TOLMASQUIM, 2003; FUEL CELL HANDBOOK, 2004; GOMES NETO, 2005].

TABELA 1 - COMPARAÇÃO ENTRE AS SEIS TECNOLOGIAS DE CÉLULAS A COMBUSTÍVEL

Célula a Combustível	Eletrólito	Eficiência Elétrica	Densidade de Potência (kW/m ²)	Temperatura de Operação (°C)
Membranas de Troca de Prótons (PEMFC)	Polímeros Orgânicos	35-55%	3,8-13,5	50-100
Metanol Direto (DMFC)	Polímeros Orgânicos	40-50%	1,0-6,0	50-200
Alcalina (AFC)	Solução Aquosa de Hidróxido de Potássio	45-65%	0,7-8,1	90-100
Ácido Fosfórico (PAFC)	Ácido fosfórico líquido	40-50%	0,8-1,9	160-210
Óxido Sólido (SOFC)	Óxido de Zircônio sólido com uma pequena quantidade de ítrio	50-65%	1,5-5,0	500-1000
Carbonato Fundido (MCFC)	Solução líquida de lítio, sódio e/ou carbonatos de potássio	50-65%	0,1-1,5	600-800

FONTES: GOMES NETO, E. H. **Hidrogênio, Evoluir Sem Poluir: a era do hidrogênio, das energias renováveis e das células a combustível**. Curitiba: Brasil H2 Fuel Cell Energy, 2005.

1.3.1 - Célula a Combustível Alcalina (AFC)

Células a combustível alcalina utilizam uma solução aquosa e alcalina de hidróxido de potássio (KOH) como eletrólito (*Alkaline Fuel Cell*). Podem usar uma variedade de catalisadores (por exemplo, Níquel, Prata, óxidos de metais e metais nobres). A desvantagem da célula a combustível alcalina é que ela é facilmente contaminada pelo dióxido de carbono (CO₂), formando com o eletrólito o carbonato de potássio (K₂CO₃). Na verdade, até uma pequena quantidade de CO₂ no ar (cerca de 370 ppm) pode afetar a operação da célula, fazendo com que seja necessária uma purificação do hidrogênio e do oxigênio utilizado. E este processo de

purificação adiciona custos. Além disso, esta sensibilidade à contaminação afeta a vida útil da célula a combustível alcalina.

1.3.2 - Célula a Combustível de Metanol Direto (DMFC)

Este tipo de célula a combustível não precisa de reformador para a produção de hidrogênio. O metanol é diretamente oxidado no anodo (*Direct Methanol Fuel Cell*). Estas células operam na temperatura média de 120-130 °C, que é um pouco maior que a temperatura padrão de uma PEMFC (80 °C), e atinge uma eficiência de aproximadamente 40%. A desvantagem é que a baixa temperatura de conversão do metanol para hidrogênio e dióxido de carbono precisa de uma quantidade maior de platina como catalisador do que na PEMFC convencional, o que aumenta o custo da célula a combustível. O aumento no custo é, entretanto, compensado pela praticidade de utilizar um combustível líquido e de não necessitar de um reformador.

A tecnologia existente nas DMFC's ainda está em início de desenvolvimento, mas já têm demonstrado sucesso em aplicações em telefones celulares laptops, mercados potenciais para esta tecnologia.

1.3.3 - Célula a Combustível de Carbonato Fundido (MCFC)

Estas células utilizam como eletrólito, sais de carbonato de sódio, lítio e potássio, ou uma combinação, que são retidos em uma matriz cerâmica de aluminato de lítio (LiAlO_2), conhecida pela sigla em inglês (*Molten Carbonate Fuel Cell*). Quando aquecidos a uma temperatura de 650°C estes sais se fundem e

geram íons carbonato (CO_3^{2-}) que fluem do cátodo para o ânodo (diferentemente das PAFC e PEMFC que fluem do ânodo para o cátodo) onde combinam com o hidrogênio para produzir água, dióxido de carbono e elétrons. Estes elétrons fluem por um circuito externo de volta ao cátodo, gerando corrente elétrica.

Este tipo de tecnologia é empregado para geração de energia para sistema estacionário, como residências e indústrias.

1.3.4 - Célula a Combustível de Ácido Fosfórico (PAFC)

Estas células utilizam ácido fosfórico concentrado a 100% como eletrólito (*Phosphoric Acid Fuel Cell*), normalmente colocado em contato com uma rede de silício, que opera em temperaturas de 160 a 210 °C. Em temperatura baixa, o ácido fosfórico é um fraco condutor iônico, e a contaminação do monóxido de carbono contra o catalisador de platina no anodo se torna mais crítica.

Esta é a tecnologia mais avançada comercialmente, com várias unidades instaladas em todo o mundo, como hospitais, hotéis, centros comerciais, escolas, aeroportos. Está presente no Brasil, nas cidades de Curitiba e Rio de Janeiro.

1.3.5 - Célula a Combustível de Óxido Sólido (SOFC)

Um sistema de célula a combustível de óxido sólido (*Solid Oxide Fuel Cell*) normalmente utiliza um material cerâmico, não poroso e sólido, de óxido de zircônio e um estabilizante de óxido de ítrio em pequena quantidade, conhecida pela sigla em inglês, YSZ (*Ytria Stabilized Zirconia*), ao invés de um eletrólito líquido, tal como

nas MCFC's, permitindo que as temperaturas de operação atinjam até 1000 °C e pressões de 15 psi (1 bar). Como o eletrólito é sólido, não há necessidade da construção de uma matriz de apoio para o eletrólito tal como é feito com outras células que utilizam eletrólito líquido.

Esta tecnologia é outra grande promessa para geração de energia em residências e indústrias.

1.3.6 - Célula a Combustível de Eletrólito Polimérico (PEMFC)

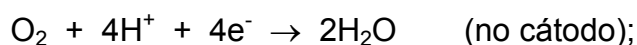
O eletrólito nesta célula a combustível é uma membrana trocadora de íons (polímero perfluorado contendo ácido sulfônico ou outro polímero semelhante) sendo um excelente condutor de prótons (*Proton Exchange Membrane Fuel Cell*). O único líquido nesta célula a combustível é a água, sendo assim, problemas de corrosão são mínimos. A célula a combustível deve operar sob condições onde a água obtida como subproduto não evapore rapidamente para que a membrana permaneça hidratada. Por causa da limitação na temperatura operacional imposta pelo polímero, normalmente menor de 120 °C, e por problemas com equilíbrio da água, necessita de hidrogênio puro para operar, pois elas são suscetíveis à contaminação pelo monóxido de carbono e outras impurezas, principalmente devido ao fato de operarem a temperaturas baixas e terem que utilizar catalisadores muito sensíveis como a platina.

Este tipo de tecnologia será melhor abordado a seguir no próximo tópico.

1.4 - CÉLULA A COMBUSTÍVEL DE ELETRÓLITO POLIMÉRICO

A idéia de usar uma membrana orgânica trocadora de cátions como um eletrólito sólido em células eletroquímicas foi descrito primeiramente, para uma célula a combustível, por William T. Grubbs em 1959 [RIKUKAWA & SANUI, 2000; FUEL CELL HANDBOOK, 2004]. No momento, a célula a combustível de eletrólito polimérico (PEMFC) mostra-se como o sistema mais promissor dentre todos os sistemas de célula a combustível, em termos do modo de operação e aplicações. Como mostrado na Figura 1, uma PEMFC é composta por uma membrana polimérica sólida, que atua como um eletrólito, intercalada entre dois eletrodos porosos de platina. Em geral, as PEMFC's requerem gases umedecidos, hidrogênio e oxigênio (ou ar) como combustível para a sua operação [RIKUKAWA & SANUI, 2000].

As reações eletroquímicas que acontecem nas PEMFC's são:



e a reação global da célula é dada por:



1.4.1 - Membranas de Eletrólito Polimérico Sólido

Em geral, polímeros condutores de prótons são baseados em eletrólitos poliméricos que apresentam grupos funcionais, negativamente carregados, ligados à cadeia principal do polímero. Estes eletrólitos poliméricos tendem a ser bastante rígidos e são fracos condutores de prótons, a menos que apresentem um adequado teor de água absorvida. A condutividade de prótons de um eletrólito polimérico hidratado aumenta fortemente com o teor de água e alcança valores de 10^{-2} a 10^{-1} S.cm⁻¹ [RIKUKAWA & SANUI, 2000].

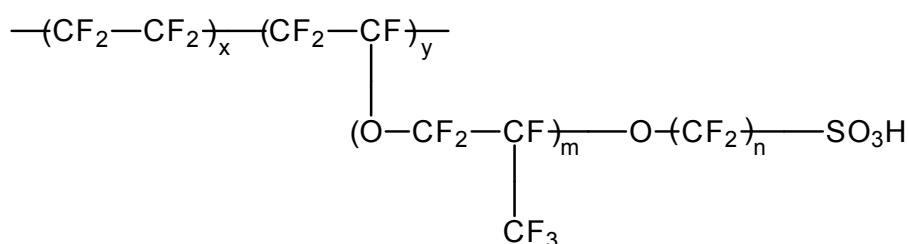
A primeira PEMFC utilizada em um sistema operacional foi desenvolvida pela General Electric nos Estados Unidos na década de 1960, como fonte de energia primária para a nave espacial Gemini da NASA [RIKUKAWA & SANUI, 2000; SONG, 2002]. O desempenho e vida útil das PEMFC's eram limitados devido à degradação das membranas poliestireno sulfonado, empregadas naquele momento [RIKUKAWA & SANUI, 2000].

A membrana Nafion[®] fabricada pela DuPont foi usada como o eletrólito. A Figura 2 mostra as estruturas químicas da Nafion e outras membranas de eletrólito perfluorado. O desempenho e a vida útil das PEMFC's melhoraram significativamente desde que a Nafion foi desenvolvida em 1968. A vida útil de mais de 50.000 horas foi conseguida com a membrana comercial Nafion[®] [RIKUKAWA & SANUI, 2000; KERRES, 2001].

As limitações para uso comercial em grande escala incluem pobres condutividades iônicas em umidades baixas e/ou as temperaturas elevadas, uma suscetibilidade à degradação química em temperaturas elevadas e finalmente, custo da membrana. Estes fatores podem adversamente afetar o desempenho da célula a

combustível e tender a limitar as condições sob as quais uma célula a combustível pode ser operada. Por exemplo, a condutividade da Nafion[®] alcança até 10^{-2} S.cm⁻¹ em seu estado completamente hidratado, mas diminui consideravelmente com temperatura acima da temperatura de ebulição da água por causa da perda de água absorvida nas membranas. Conseqüentemente, o desenvolvimento de novos eletrólitos de polímeros sólidos, que são materiais baratos e possuem propriedades eletroquímicas suficientes, tornou-se uma das mais importantes áreas para pesquisa em PEMFC [RIKUKAWA & SANUI, 2000].

FIGURA 2 - REPRESENTAÇÃO DA ESTRUTURA DE MEMBRANAS POLIMÉRICAS PERFLUORADAS SULFONADAS COMERCIAIS [RIKUKAWA & SANUI, 2000]



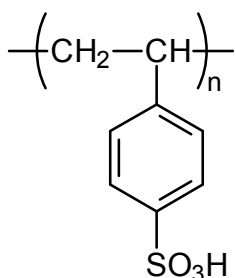
Nafion [®] 117	$m \geq 1, n=2, x=5-13.5, y=1000$
Flemion [®]	$m=0, 1; n=1-5$
Aciplex [®]	$m=0, 3; n=2-5, x=1.5-14$
Dow membrane	$m=0, n=2, x=3.6-10$

Atualmente, a maioria das PEMFC's é produzida utilizando a membrana Nafion[®] (DuPont). Este polímero, de matriz perfluorcarbônica contendo grupos sulfônicos, tem apresentado melhor desempenho, como alta condutividade iônica, boa estabilidade térmica, resistência mecânica adequada, excelente estabilidade química e capacidade de troca iônica de 0,67 até 1,25 mmol/g de grupos sulfônicos. Entretanto, seu custo muito elevado (US\$ 800/m²) e o processo de produção

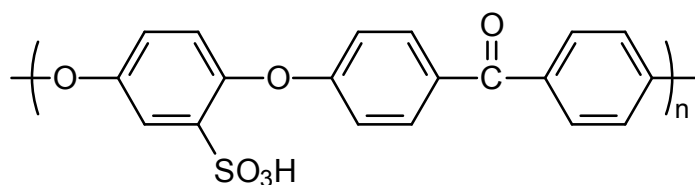
extremamente tóxico, têm levado diversos grupos de pesquisa a buscarem o desenvolvimento de novos materiais poliméricos que possam ser empregados como PEMFC para uma produção em larga escala [FLINT & SLADE, 1997; KERRES, 2001; RIKUKAWA & SANUI, 2000; SONG, 2002; YU *et al.*, 2002; CHEN *et al.*, 2004; CURTIN *et al.*, 2004; SMITHA *et al.*, 2005].

Diversos trabalhos visando o desenvolvimento de materiais poliméricos alternativos, para aplicação como PEMFC, têm utilizado polímeros aromáticos como o poliestireno, copolímeros de poliestireno e resinas de poliestireno reticulado e entre outros (Figura 3), para a obtenção de derivados sulfonados, devido à baixa reatividade da matriz polimérica, nas condições de operação das células a combustível e a facilidade de obtenção dos derivados aromáticos sulfonados. Do mesmo modo, polímeros que apresentam o grupo funcional éter (como resinas do tipo poliéter) são bastante utilizados também devido à relativa estabilidade química deste grupo funcional. Uma vez que a presença de longas cadeias de poliestireno contribui para o aumento da rigidez do material polimérico, misturas poliméricas contendo poliestireno e poliéteres aromáticos têm sido estudados, neste caso, onde uma maior polaridade e flexibilidade dos polímeros são desejadas [CHAKRABARTI & SHARMA, 1993; KOBAYASHI *et al.*, 1998; CARRETTA *et al.*, 2000; ZAIDI *et al.*, 2000; ALBERTI *et al.*, 2001; RIKUKAWA & SANUI, 2000; YU *et al.*, 2002; SMITHA *et al.*, 2003; ARTHANAREESWARAN *et al.*, 2004; CHEN *et al.*, 2004; XU *et al.*, 2004; ZHANG *et al.*, 2005].

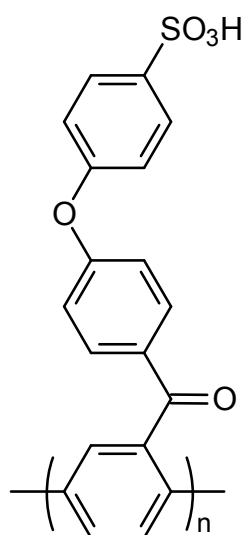
FIGURA 3 - REPRESENTAÇÃO DA ESTRUTURA QUÍMICA DE ALGUMAS MEMBRANAS POLIMÉRICAS SULFONADAS COMERCIAIS [RIKUKAWA & SANUI, 2000]



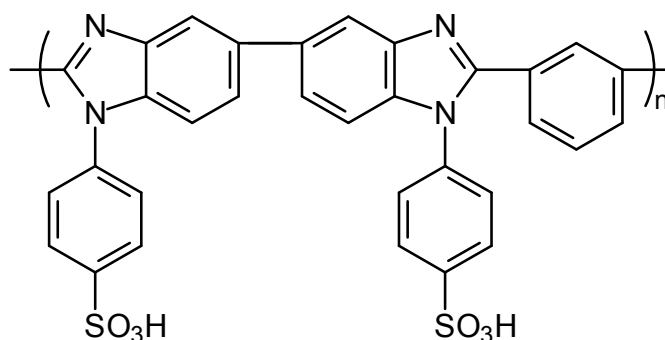
Poliestireno sulfonado



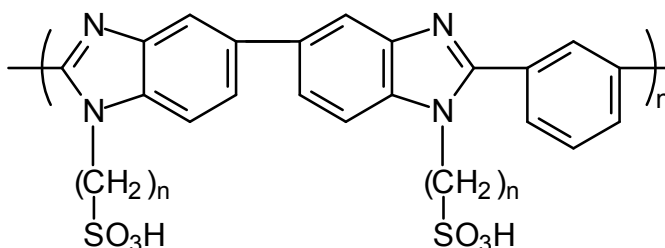
Poli(éter-éter-cetona) sulfonado



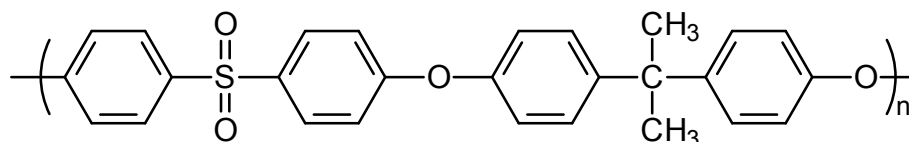
Poli(4-fenoxibenzoil-1,4-fenileno) sulfonado



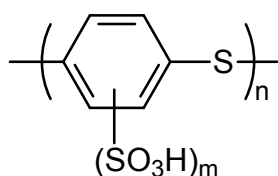
Poli(benzimidazol) aril sulfonado



Poli(benzimidazol) alquil sulfonado



Poli(éter sulfona)

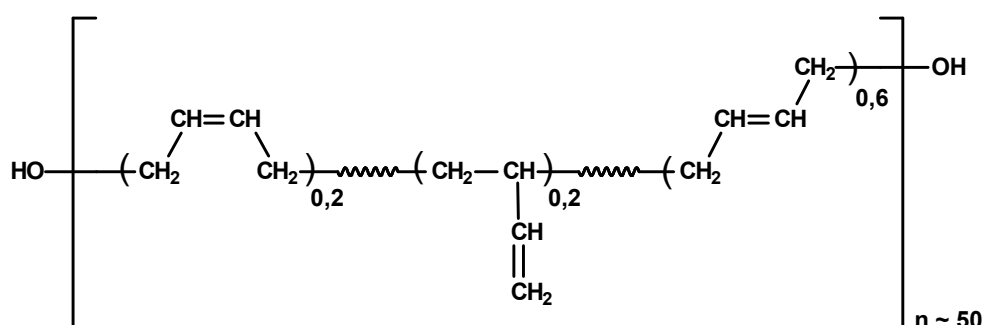


Poli(p-fenileno-sulfeto) sulfonado

1.5 - POLIBUTADIENO LÍQUIDO HIDROXILADO (PBLH)

O polibutadieno líquido hidroxilado utilizado neste trabalho é um produto nacional produzido pela PETROFLEX S/A conhecido como LIQUIFLEX H. É um homopolímero derivado do butadieno, contendo grupamentos hidroxílicos terminais do tipo primários e alílicos, o que permite excepcional reatividade como aditivo polimérico, na produção de espumas, na composição de poliuretanos especiais e na produção de poliésteres insaturados. Sua massa molar média é de 2800 g/mol, índice de hidroxila em torno de 0,82 mmol de OH/g, funcionalidade de 2,15 a 2,20 em termos de hidroxila e o grau de polimerização da ordem de 50 [PETROFLEX, 2002].

FIGURA 4 - REPRESENTAÇÃO DA ESTRUTURA QUÍMICA DO POLIBUTADIENO LÍQUIDO HIDROXILADO



Industrialmente o PBLH é obtido através da polimerização em solução, por polimerização em cadeia via radicais livres, onde o peróxido de hidrogênio atua como iniciador e o etanol ou o álcool isopropílico participam como solvente. Como a polimerização envolve a adição 1,2 e 1,4 do monômero butadieno, o polímero resultante apresenta uma distribuição de isômeros configuracionais, constituída

basicamente por 60% 1,4-*trans*, 20% 1,4-*cis* e 20% 1,2-vinil [AGNELLI, 1983; RESENDE, 2001; PETROFLEX, 2002; SADEGHI, 2003; VILAR, 2004].

Além de se tratar de um polímero líquido, solúvel em diversos solventes orgânicos, a grande diversidade de grupos funcionais e posições reativas que apresenta permitem a introdução de uma grande variedade de grupos funcionais, o que aumenta a aplicabilidade do PBLH na forma de seus derivados. O estudo da reatividade do PBLH e de sua modificação química é ainda mais atraente pela constatação de que, dentre os poucos trabalhos encontrados na literatura envolvendo o uso de PBLH, a grande maioria deles utiliza este polímero para a formação de poliuretanos explorando somente as hidroxilas alcoólicas que este apresenta [VARGHESE *et al.*, 1996; YANG *et al.*, 2001, 2002].

1.6 - POLÍMEROS FUNCIONALIZADOS

Polímeros funcionalizados têm despertado interesses comerciais e científicos desde os primórdios da Química Macromolecular. Além da possibilidade de realização de síntese em fase sólida utilizando polímero funcionalizado como suporte, o interesse em reagentes e catalisadores suportados em matrizes poliméricas vem crescendo rapidamente devido ao grande número de vantagens que estes apresentam. Polímeros funcionalizados também são utilizados em diversas aplicações como: surfactantes, formulações para liberação controlada, separações cromatográficas, entre muitas outras [CHAKRABARTI & SHARMA, 1993; WEISSBERG *et al.*, 2001].

Polímeros funcionalizados podem ser definidos como uma macromolécula sintética - linear ou reticulada - à qual estão quimicamente ligados grupos funcionais.

São obtidos tanto por polimerização, ou copolimerização de monômeros que contenham o grupo funcional desejado, quanto por modificação química do polímero pré-formado. Esta última metodologia pode ser utilizada em muitos casos, uma vez que os polímeros são suscetíveis, sob condições apropriadas, a todas as reações químicas observadas em moléculas de baixa massa molar. Porém, estes dois métodos são, na verdade, complementares uma vez que ambos apresentam vantagens e desvantagens [PÉREZ *et al.*, 2001].

Para que um polímero funcionalizado possa ser utilizado como membrana trocadora de prótons para células a combustível é importante, fundamentalmente, que este seja resistente à oxidação (para que possa apresentar uma meia-vida satisfatória, nas condições de operação às quais será exposta) e que apresente um teor de grupamentos iônicos, geralmente grupos sulfônicos, que permita apresentar uma condutividade e teor de umidade, adequados ao seu bom funcionamento [CUI *et al.*, 1998; KREUER, 2001; YU *et al.*, 2002; MEHTA & COOPER, 2003].

Neste sentido, materiais poliméricos contendo grupamentos sulfônicos em uma matriz perfluorcarbônica, têm sido muito utilizados, porém, diversos outros polímeros funcionalizados vêm sendo pesquisados na tentativa de se desenvolver um material alternativo e eficiente para este fim [CUI *et al.*, 1998; CARRETTA *et al.*, 2000; ZAIDI *et al.*, 2000; ALBERTI *et al.*, 2001; GENIES *et al.*, 2001; YU *et al.*, 2002; LIU *et al.*, 2003; ARTHANAREESWARAN *et al.*, 2004; CHEN *et al.*, 2004; SAUK *et al.*, 2004].

Assim como nos demais casos já citados, diversas metodologias são disponíveis para a produção de éteres arílicos a partir de moléculas pequenas halogenadas e fenol, mas muito pouco exploradas em materiais poliméricos. Uma importante aplicação associada à relativa estabilidade química de grupamentos éter

é destacada por Wang, que descreve a utilização de poliestireno clorometilado, modificado quimicamente por reação com álcool *p*-hidroxi-benzílico, como suporte polimérico na síntese de estruturas farmacologicamente ativas, altamente complexas [WANG, 1973].

Outros polímeros halogenados podem ser transformados em éteres de alquila e de arila, sob condições apropriadas [HEFFERNAN & SHERRINGTON, 1983; GENIES *et al.*, 2001; PÉREZ *et al.*, 2001; WEISSBERG *et al.*, 2001], como é o caso da reação com fenolatos e naftolatos na presença de catalisadores de transferência de fase, do tipo brometo de tetrabutilamônio [PÉREZ *et al.*, 2001].

Polímeros halogenados são possíveis precursores de éteres aromáticos poliméricos que também podem ser obtidos através da modificação química de polímeros pré-formados, como é o caso do PBLH [PHAM *et al.*, 1995; GERBASE *et al.*, 2000; SANDRI *et al.*, 2003].

Uma vez que as reações de modificação química de compostos poliméricos são, por si só, muito mais complexas que aquelas que ocorrem sobre os mesmos grupos funcionais presentes em moléculas pequenas (principalmente devido à elevada massa molar, responsável por um considerável impedimento estérico e dificuldade de acesso a alguns grupos funcionais), em geral, dão-se preferência a reações consideradas simples, do ponto de vista da Síntese Orgânica, principalmente quando se pretende produzir um polímero funcionalizado a um custo competitivo com o de outros produtos disponíveis comercialmente. Neste caso, torna-se especialmente interessante a utilização de processos simples e que envolvam preferencialmente reagentes de baixo custo [MAULER *et al.*, 1995; RAO *et al.*, 2001; WEISSBERG *et al.*, 2001; SANDRI *et al.*, 2003].

2 - OBJETIVOS

Sintetizar e caracterizar novos materiais poliméricos através da modificação química do polibutadieno líquido hidroxilado, de modo a viabilizar sua utilização na composição de membranas trocadoras de prótons, constituintes de células a combustível PEMFC, buscando características estruturais que propiciem estabilidade mecânica, térmica e química, grau de retenção de água e condutividade iônica adequados.

ESPECÍFICOS

- 1) Estudar a reatividade dos grupos funcionais presentes no PBLH, através de reações características de ligações olefinicas, posições alílicas e hidroxilas;
- 2) Modificar a estrutura química do PBLH com a introdução de novos grupos funcionais que permitam aumentar sua estabilidade química, principalmente frente a processos de oxidação para uma futura aplicação na produção de PEMFC's;
- 3) Sintetizar e caracterizar materiais poliméricos do tipo PBLH modificado contendo variados teores de anéis aromáticos, na forma de éteres arílicos ou copolímero com estireno, para um futuro estudo da relação entre a estrutura química e as propriedades mecânicas e morfológicas;
- 4) Realizar a sulfonação dos anéis aromáticos para a obtenção de variados graus de sulfonação, buscando uma maior condutividade iônica.

3 - MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 - MATERIAIS

Todos os solventes utilizados foram purificados e secados de acordo com a literatura [PERRIN & ARMAREGO, 1988]. Os principais reagentes químicos empregados no desenvolvimento deste Trabalho foram utilizados como recebidos:

Ácido bromídrico 48% (NUCLEAR; grau de pureza 47 – 49%); ácido cinâmico (CARLO ERBA – grau de pureza 99%); ácido clorídrico (VETEC; grau de pureza 37%); ácido esteárico (RIEDEL; grau de pureza 99%); ácido láurico (RIEDEL; grau de pureza 99%); ácido *p*-toluenossulfônico - PTSA (RIEDEL, grau de pureza 98%); ácido sulfúrico concentrado (BIOTEC, grau de pureza 95 – 98%); anidrido acético (CARLO ERBA; C); bissulfito de sódio (VETEC; grau de pureza P.A.); brometo de hexadeciltrimetilamônio (MERCK; grau de pureza 99%); bromo (BIOTEC; grau de pureza 99,5%); cloreto de *p*-toluenossulfonila (ACROS; grau de pureza 99%); enxofre (BIOTEC; grau técnico); fenol (PANREAC; grau de pureza 99,5%); fluoreto de potássio (GRUPO QUÍMICA; grau de pureza P.A.); hidrato de hidrazina 80% (ACROS; teor de hidrazina 51%); hidroquinona (MERCK; grau de pureza 99%); hidróxido de sódio (VETEC; grau de pureza 99%); N-bromosuccinimida (RIEDEL; grau de pureza 98%);

Estireno (AROFIBRAS) e metacrilato de metila (FENYX) foram lavados por diversas vezes para a retirada dos inibidores com uma solução aquosa de NaOH 5% (m/V), seguido de lavagens com água destilada, secados com sulfato de magnésio anidro. O estireno foi destilado à pressão reduzida, na presença de enxofre e espiral

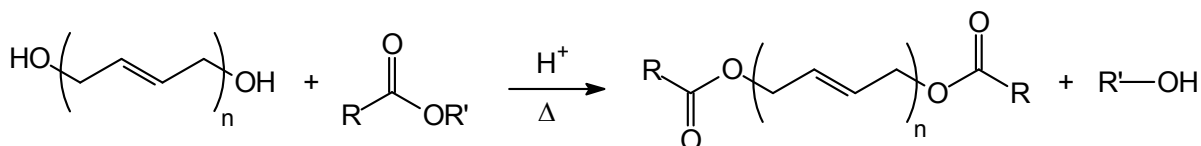
de cobre. O metacrilato de metila foi destilado à pressão reduzida, com 1% (m/m) de hidroquinona.

Peróxido de benzoíla - BPO (CARLO ERBA) foi solubilizado em clorofórmio à temperatura ambiente e precipitado em metanol. O BPO foi secado em estufa a vácuo em temperatura ambiente.

Polibutadieno líquido hidroxilado – PBLH (LIQUIFLEX H/PETROFLEX) foi secado utilizando evaporador rotatório por 4 horas a 80 °C.

3.2 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.2.1 - Síntese de Ésteres Poliméricos Derivados do PBLH

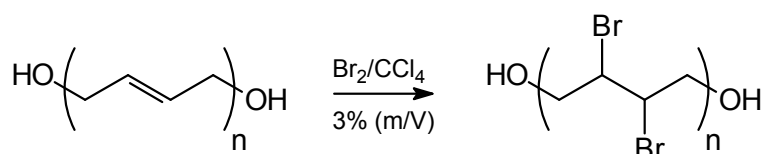


Em um balão de fundo redondo de 100 mL, foram adicionados, PBLH (3,00 g - 2,46 mmol de OH), ácido láurico (1,01 g – 5 mmol), 20 mL de tolueno e ácido *p*-toluenossulfônico (0,33 g – 1,91 mmol) como catalisador. O balão foi conectado em uma aparelhagem de destilação com dispositivo de Dean-Stark e a mistura reacional foi mantida sob refluxo e agitação magnética, por 7 horas. Ao final da reação, a solução foi precipitada em etanol. O produto da precipitação foi solubilizado em clorofórmio, novamente precipitado em etanol, sendo secado em estufa a 70 °C.

Também foram obtidos ésteres poliméricos através da esterificação com ácido cinâmico e ácido esteárico, e por transesterificação com metacrilato de metila, utilizando as mesmas condições empregadas na esterificação com ácido láurico.

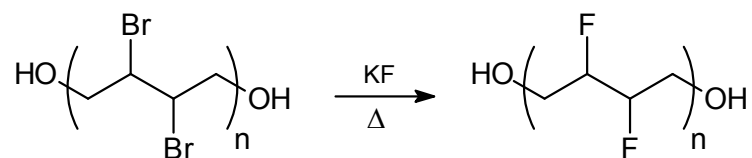
3.2.2 - Obtenção de Derivados Halogenados do PBLH

3.2.2.1 - Adição de bromo ao PBLH



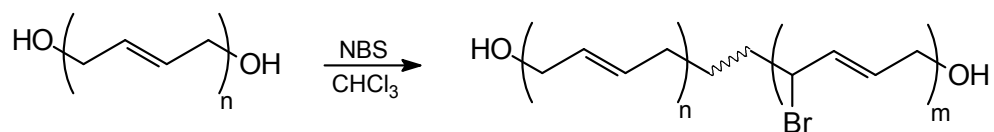
Em um erlenmeyer de boca esmerilhada foi adicionado o PBLH (0,25 g - 4,63 mmol C=C) a solução de Br_2/CCl_4 3% (m/V) (25,00 mL - 4,7 mmol Br_2). O sistema permaneceu em agitação magnética, na ausência de luz, em temperatura ambiente por 24 horas. O produto derivado da bromação do PBLH foi lavado várias vezes com uma solução aquosa de bissulfito de sódio, lavado com água e levado à estufa a 70 °C para secagem.

3.2.2.2 - Interconversão de haletos



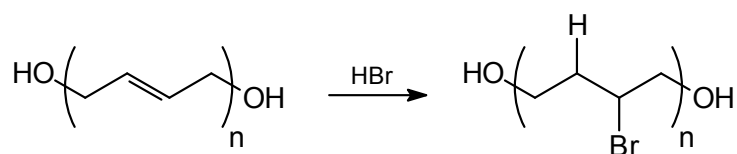
Em um balão de 50 mL foi adicionado o produto derivado da bromação do PBLH (1,00 g), em seguida o fluoreto de potássio (0,54 g) e 5 mL de etileno glicol. A reação foi conduzida a uma temperatura de 165 °C por 5 horas. O produto da interconversão foi colocado em estufa por 24 horas a 70 °C, até massa constante.

3.2.2.3 - Halogenação alílica do PBLH



Em um balão de fundo redondo de 100 mL adicionou-se o PBLH (1,00 g - 18,5 mmol C=C), a N-bromosuccinimida (7,12 g - 40 mmol), o peróxido de benzoíla (0,21 g - 0,87 mmol) e 50 mL de CHCl₃. O sistema permaneceu em refluxo por 2 horas sob atmosfera inerte. A solução foi filtrada em papel de filtro e o filtrado foi precipitado em etanol. O polímero precipitado foi solubilizado em clorofórmio, reprecipitado em etanol, e secado em estufa a 70 °C.

3.2.2.4 - Adição de HBr ao PBLH



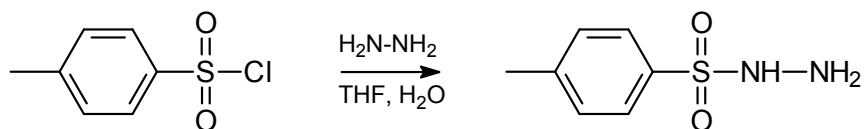
Em um tubo de ensaio foram colocados o PBLH (1,00 g - 18,5 mmol C=C), 3 mL de THF e ácido bromídrico 48% (2,3 mL - 20,35 mmol), sendo agitado posteriormente e deixado tampado na ausência de luz por 24 horas. O mesmo teste foi realizado sem a presença de solvente. Os produtos obtidos foram precipitados em etanol, sendo novamente solubilizados em clorofórmio e precipitados em etanol. Os produtos foram colocados em estufa a 70 °C para secagem.

3.2.2.5 - Adição de HBr ao PBLH, via sistema de transferência de fases

Em um balão de 50 mL foram adicionados o PBLH (1,00 g - 18,5 mmol C=C), 0,67 g de brometo de hexadeciltrimetilamônio e de ácido bromídrico 48% (10,5 mL - 92,5 mmol) e mantidos sob refluxo por 2 horas. O produto foi precipitado em etanol, purificado por solubilização em clorofórmio e precipitação em etanol, e secado em estufa a 70 °C.

3.2.3 - Hidrogenação do PBLH

3.2.3.1 - Síntese da *p*-toluenossulfonilhidrazida (PTSH)



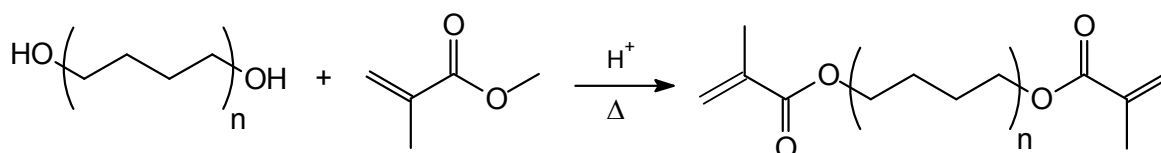
Em um balão de fundo redondo tritubulado de 1 L de capacidade, foi preparada uma solução de cloreto de *p*-toluenossulfonila (31,26 g - 0,164 mol) em 55 mL de THF, que foi mantida em um banho de gelo (10 - 15 °C). Com um funil de adição foi adicionado lentamente o hidrato de hidrazina 80% (22,5 mL - 0,371 mol), de modo que a temperatura permanecesse na faixa de 10-20 °C. Após a adição da hidrazina, a mistura permaneceu em agitação por 15 minutos na temperatura entre 10 e 20 °C. A mistura reacional foi transferida para um funil de separação onde a fase inferior foi descartada. A fase superior foi filtrada, utilizando uma coluna contendo celite. O celite foi lavado com uma pequena porção de THF, que foi adicionado ao volume do filtrado. A *p*-toluenossulfonilhidrazida, contida na fração de THF, foi precipitada em água destilada e filtrada em um funil de Büchner, sendo lavada várias vezes com água. O produto foi colocado para secagem em estufa a vácuo 50 °C até massa constante.

3.2.3.2 - Hidrogenação do PBLH



Em um balão de fundo redondo tritubulado de 100 mL foram adicionados o PBLH (0,50 g - 9,24 mmol C=C), a *p*-toluenossulfonilhidrazida (3,79 g - 20,35 mmol) e 43 mL de *p*-xileno, que foram mantidos sob refluxo e atmosfera de nitrogênio por 4 horas. O PBLH hidrogenado (HPBLH) foi precipitado em metanol, lavado com metanol e em seguida lavado com água a 75 °C. O produto foi colocado em estufa a vácuo a 70 °C para secar até massa constante.

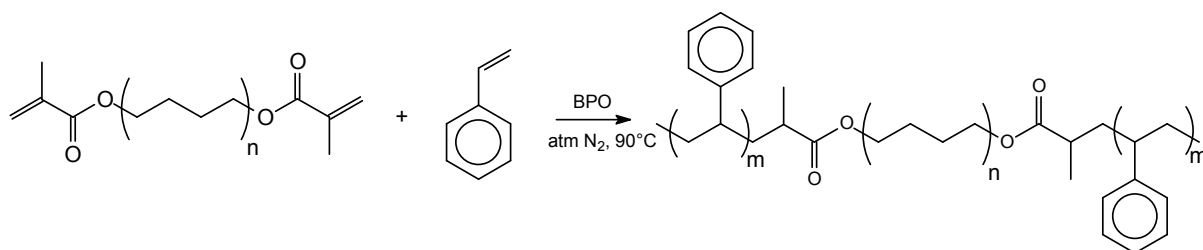
3.2.4 - Transesterificação do HPBLH com Metacrilato de Metila



Em um balão de fundo redondo de 50 mL foram adicionados de HPBLH (1,24 g - 0,79 mmol OH), o metacrilato de metila (0,24 mL - 2,24 mol), 10 mL de tolueno e PTSA (0,14 g - 0,81 mmol) como catalisador. Após a adição dos produtos, o balão foi conectado em uma aparelhagem de destilação com dispositivo de Dean-Stark. A mistura reacional foi mantida sob agitação magnética e refluxo por 6 horas. Ao final da reação, a solução foi precipitada em etanol e o produto da precipitação

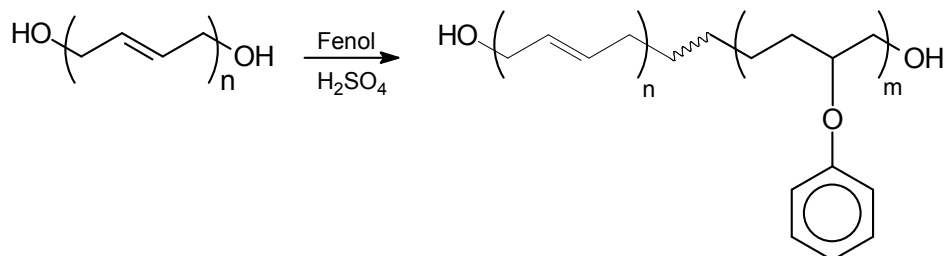
foi solubilizado em clorofórmio e reprecipitado em etanol. O produto foi colocado em estufa a 70 °C para secar.

3.2.5 - Síntese do Copolímero HPBLH-Metacrilato com Estireno



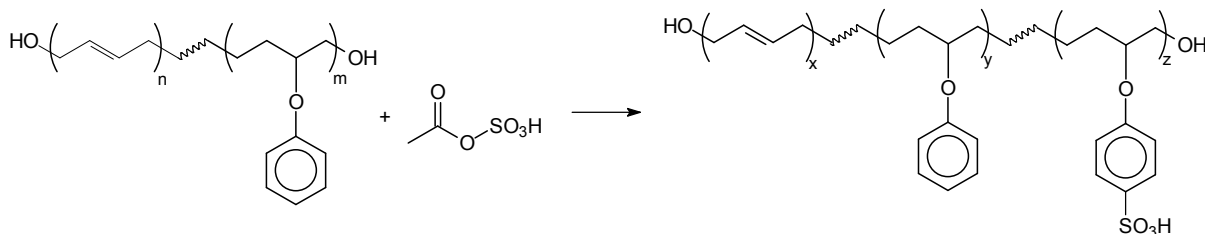
Em um balão de fundo redondo de 25 mL foram adicionados HPBLH-metacrilato (0,40 g - 0,3 mmol C=C), 4 mL de tolueno, 0,34 mL de estireno e 8 mg de peróxido de benzoíla (1 mol %) como iniciador, que foram mantidos sob atmosfera de nitrogênio e temperatura de 90 °C por 12 horas. O copolímero obtido foi lavado com etanol e colocado em estufa a vácuo, a 50 °C para secagem.

3.2.6 - Síntese do Derivado Éter de Arila (PBLH-Fenol)



Em um balão de fundo redondo de 500 mL foram adicionados o PBLH (20 g - 0,37 mol C=C), o fenol (70 g - 0,745 mol), 1 mL de ácido sulfúrico concentrado e 100 mL de tolueno. O balão foi conectado a um condensador de refluxo e a reação foi conduzida em cinco temperaturas diferentes (56, 73, 80, 98 e 117 °C) sob agitação magnética durante 20 horas. A solução foi precipitada em 1 L de metanol e o precipitado foi lavado com uma pequena porção de metanol. O precipitado foi solubilizado em 50 mL de clorofórmio e novamente precipitado em 500 mL de metanol. O produto de reação foi levado à estufa a vácuo a 70 °C até massa constante.

3.2.7 - Sulfonação do PBLH-Fenol com Sulfato de Acetila



Primeiramente, preparou-se uma solução de sulfato de acetila como agente de sulfonação, pela reação de ácido sulfúrico concentrado (0,56 mL - 10,12 mmol) com anidrido acético (1,24 mL - 13,16 mmol) correspondendo 30 mol % de excesso em relação ao ácido sulfúrico. Adicionou-se o sulfato de acetila a um balão de fundo redondo de 50 mL contendo uma solução de PBLH-Fenol (1 g) em clorofórmio (10 mL). A reação permaneceu sob agitação magnética por 1 hora a temperatura ambiente. O produto foi purificado por precipitação em tolueno, o precipitado foi solubilizado em metanol e novamente precipitado em tolueno, sendo repetido esta por uma vez esta etapa, até que o produto não apresentasse um pH ácido.

3.2.8 - Determinação do Teor de Grupamentos Sulfônicos

O grau de sulfonação foi determinado pela técnica de volumetria de neutralização. 10,00 mL de solução aquosa padronizada de NaOH (0,1 mol/L) foram adicionados em um erlenmeyer contendo 50 mg de PBLH-Fenol sulfonado, a mistura foi deixada em agitação por 1 hora. A solução foi titulada com uma solução aquosa padronizada de HCl (0,05 mol/L), utilizando-se solução alcoólica de fenolftaleína 0,1% (m/V), como indicador.

3.2.9 - Formação da Membrana PBLH-Fenol Sulfonada

Em um tubo de ensaio, foi colocado o PBLH-Fenol Sulfonado (300 mg) e em seguida, solubilizado com 3 mL de 1-propanol. A solução foi vertida em um molde de vidro e colocada em estufa a 80 °C para formação da membrana.

3.2.10 - Métodos de Caracterização

A caracterização dos produtos e a determinação do grau de pureza foram realizadas através da análise por espectrometria no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), na forma de pastilha com KBr contendo aproximadamente 1% (m/m) de amostra, ou na forma de um filme sobre uma célula de KBr, com 32 varreduras/minuto e com resolução de 4 cm^{-1} , na faixa de frequência de 4000 a 400 cm^{-1} utilizando o espectrômetro de infravermelho BIORAD - Excalibur Series FTS 3500GX.

As análises por espectrometria de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (^1H -RMN) e de carbono (^{13}C -RMN) foram realizadas nos espectrômetros de ressonância magnética nuclear BRUKER - AC 200 de 200 MHz e AVANCE de 400 MHz, utilizando clorofórmio deuterado (CDCl_3) como solvente.

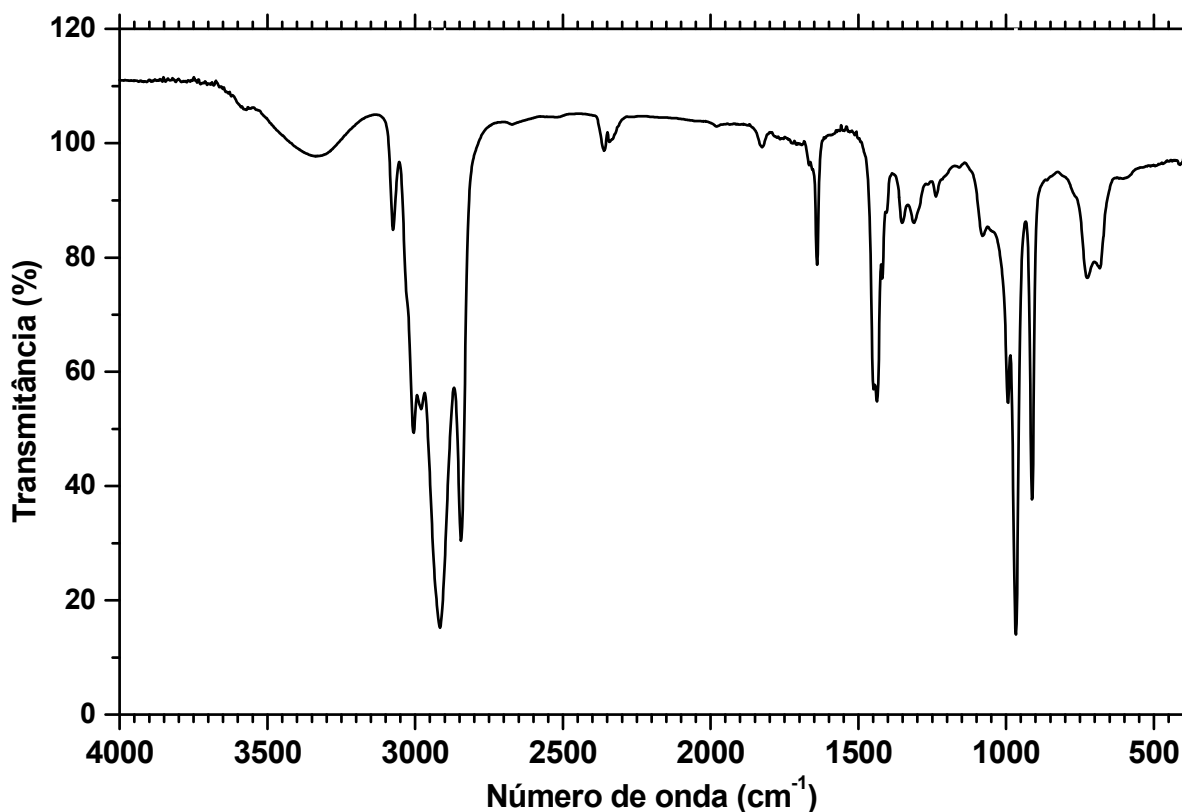
O assinalamento dos espectros foi feito com base em diversas informações encontradas na literatura.

4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 - CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DO PBLH

Inicialmente, o PBLH utilizado neste Trabalho foi caracterizado por FTIR na forma de um filme sobre uma célula de KBr. As bandas mais importantes do espectro de FTIR do PBLH (Figura 5) foram observadas na região de deformação axial de OH (3333 cm^{-1}), estiramento CH olefínico (3075 cm^{-1}), estiramento CH em CH_2 ($2850\text{-}2900\text{ cm}^{-1}$), estiramento C=C olefínico (1639 cm^{-1}), deformação angular CH_2 (1437 cm^{-1}), deformação angular CH-*trans* (966 cm^{-1}), deformação angular CH-vinílico (912 cm^{-1}), e deformação angular CH-*cis* (725 cm^{-1}).

FIGURA 5 - ESPECTRO NO INFRAVERMELHO DO POLIBUTADIENO LÍQUIDO HIDROXILADO



A porcentagem dos isômeros configuracionais presentes no PBLH foi calculada por FTIR, analisando a região abaixo de 1000 cm^{-1} , onde ocorrem as vibrações de deformação angular dos isômeros configuracionais do tipo 1,4-*trans*, 1,4-*cis* e 1,2-vinil, que absorvem nas regiões 966 cm^{-1} , 725 cm^{-1} e 912 cm^{-1} respectivamente [DE PAOLI, 1982; AGNELLI, 1983; RESENDE, 2001; TAKAHASHI *et al.*, 2002]. Calculando as absorbâncias das respectivas bandas, pode-se calcular a porcentagem desses isômeros presentes na estrutura do polímero. Os coeficientes de absorção para cada isômero foram calculados com uma camada de 1 cm de amostra a partir de dados de hidrocarbonetos monoméricos [DE PAOLI, 1982; RESENDE, 2001; TAKAHASHI, *et al.* 2002].

FIGURA 6 - ESPECTRO NO INFRAVERMELHO DO POLIBUTADIENO LÍQUIDO HIDROXILADO (DETERMINAÇÃO DAS ABSORBÂNCIAS PELO MÉTODO DA LINHA BASE PARA A DETERMINAÇÃO DOS ISÔMEROS CONFIGURACIONAIS)

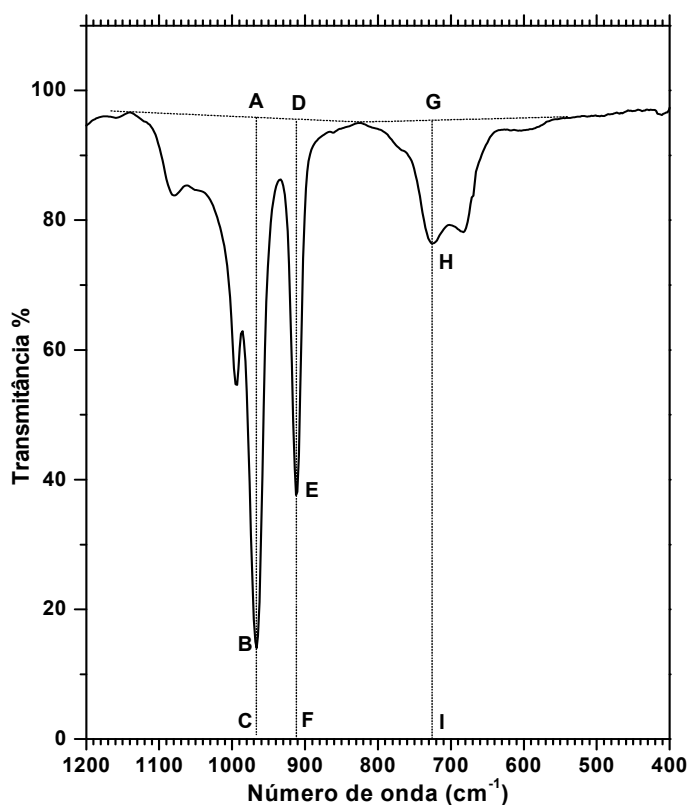


TABELA 2 - COEFICIENTES DE ABSORÇÃO MOLAR (ϵ) UTILIZADOS NA ANÁLISE QUANTITATIVA DOS ISÔMEROS CONFIGURACIONAIS DO PBLH ATRAVÉS DA TÉCNICA DE FTIR

Insaturação	Posição da banda (cm^{-1})	Coefficiente de absorção (ϵ)
1,4- <i>trans</i>	966	86
1,2-vinil	912	120
1,4- <i>cis</i>	725	25

NOTA: ϵ é a absorvância de uma camada de 1cm de amostra ou solução contendo 1mol.g de grupo CH=CH por litro

FONTE: TAKAHASHI, M. F. K.; DINIZ, M. F. Avaliação por espectroscopia no infravermelho da microestrutura de poliuretano baseado em resina polibutadiênica hidroxilada. **Eclética Química**. v. 27, 2002.

FIGURA 7 - EQUAÇÕES UTILIZADAS PARA A O CÁLCULO DOS ISÔMEROS CONFIGURACIONAIS DA ESTRUTURA DO PBLH [DE PAOLI, 1982; RESENDE, 2001]

$$1,4\text{-}trans \quad Abs = \log \frac{AC}{BC} = A_1$$

$$1,2\text{-}vinil \quad Abs = \log \frac{DF}{EF} = A_2$$

$$1,4\text{-}cis \quad Abs = \log \frac{GI}{HI} = A_3$$

$$\% 1,4\text{-}trans = \frac{(A_1 / \epsilon_{1,4\text{-}trans})}{(A_1 / \epsilon_{1,4\text{-}trans}) + (A_2 / \epsilon_{1,2\text{-}vinil}) + (A_3 / \epsilon_{1,4\text{-}cis})} \times 100$$

$$\% 1,2\text{-}vinil = \frac{(A_2 / \epsilon_{1,2\text{-}vinil})}{(A_1 / \epsilon_{1,4\text{-}trans}) + (A_2 / \epsilon_{1,2\text{-}vinil}) + (A_3 / \epsilon_{1,4\text{-}cis})} \times 100$$

$$\% 1,4\text{-}cis = \frac{(A_3 / \epsilon_{1,4\text{-}cis})}{(A_1 / \epsilon_{1,4\text{-}trans}) + (A_2 / \epsilon_{1,2\text{-}vinil}) + (A_3 / \epsilon_{1,4\text{-}cis})} \times 100$$

A partir dos cálculos obtidos através das equações citadas acima, a composição dos isômeros configuracionais foi: 57,4% de 1,4-*trans*, 20,0% de 1,2-vinil e de 22,6% de 1,4-*cis*, valores próximos aos fornecidos pelo fabricante.

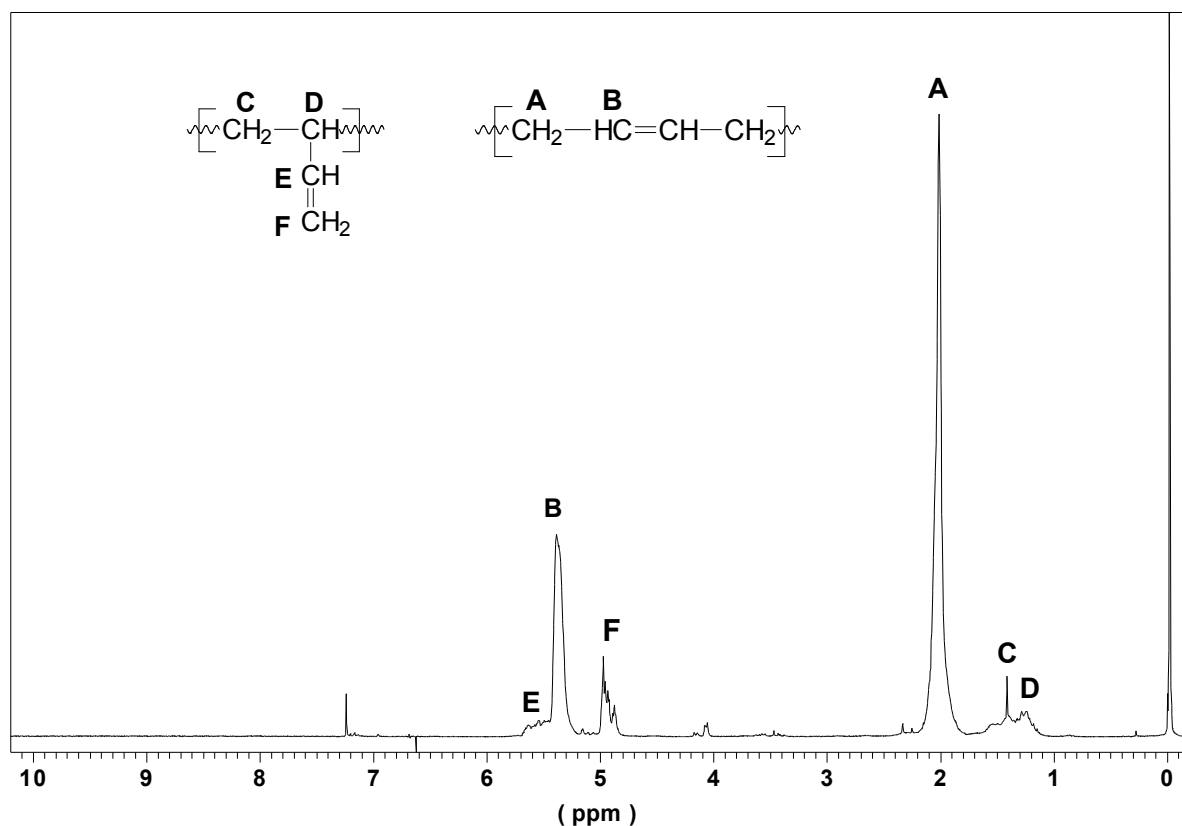
No espectro de ^1H -RMN do PBLH (Figura 8), observam-se os picos que foram identificados como: hidrogênio (H_D) do carbono terciário da unidade 1,2-vinil em 1,24 ppm, hidrogênios metilênicos (H_C) da unidade 1,2-vinil em 1,41 ppm, hidrogênios metilênicos (H_A) da unidade 1,4 em 2,01 ppm, hidrogênios metilênicos terminais (H_F) da unidade 1,2-vinil em 4,97 ppm, hidrogênios metinos (H_B) da unidade 1,4 em 5,39 ppm, hidrogênio metino terminal (H_E) do grupo 1,2-vinil em 5,55 ppm.

As estruturas 1,4-*cis* e 1,4-*trans* se diferenciam pouco no espectro de ^1H -RMN. Por outro lado, a presença das unidades de 1,2 pode ser bem diferenciada das unidades 1,4. A multiplicidade dos hidrogênios vinílicos apresentam como um multiplete entre 4,9 - 5,5 ppm. Os hidrogênios metilênicos ($=\text{CH}_2$) encontram-se centrados em 5,0 ppm e os metínicos ($=\text{CH}-$ e $\text{HC}=\text{CH}$) em 5,4 ppm. O percentual das estruturas 1,2 e 1,4 podem ser obtidos a partir das integrais destas regiões. O cálculo do percentual de unidades 1,2 e 1,4 está na Tabela 3 [CANEVAROLO JR., 2004].

TABELA 3 - CÁLCULO DO PERCENTUAL DE UNIDADES 1,2 E 1,4 DO PBLH

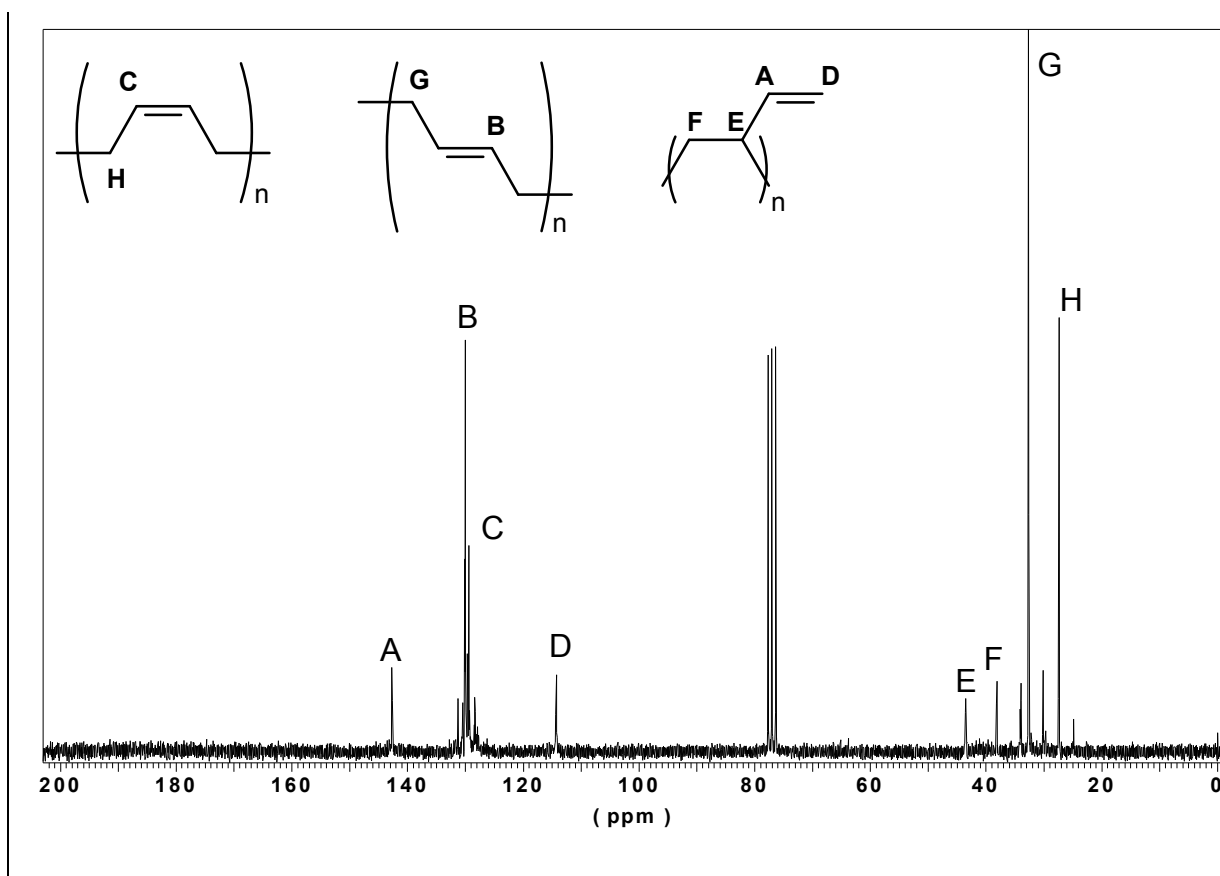
Deslocamento Químico		Integral
4,97 ppm	2H da unidade 1,2	1,0000
	1H da unidade 1,2	0,5000
	2H da unidade 1,4 + 1H da unidade 1,2	4,9680
5,39 ppm	2H da unidade 1,4	4,4680
	1H da unidade 1,4	2,2340
% de unidades 1,2	$0,5 / (0,5 + 2,2340)$	18,3%
% de unidades 1,4	$2,2340 / (0,5 + 2,2340)$	81,7%

FIGURA 8 - ESPECTRO DE ^1H -RMN DO POLIBUTADIENO LÍQUIDO HIDROXILADO [200 MHz, CDCl_3]

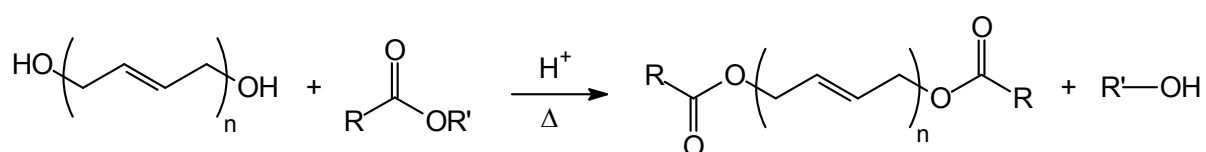


No espectro de ^{13}C -RMN do PBLH (Figura 9) apresentam picos dos carbonos: 1,2-metinos da insaturação vinílica (A) em 142,65 ppm, 1,4-*trans*-metinos (B) em 130 ppm, 1,4-*cis*-metinos (C) em 129,43 ppm, 1,2-metilênicos vinílicos terminais (D) em 114,21 ppm, 1,2-metino da unidade vinílica (E) em 43,46 ppm, 1,2-metilênicos da unidade vinílica (F) em 38,12 ppm, 1,4-*trans*-metilênicos (G) em 32,68 ppm e 1,4-*cis*-metilênicos (H) em 27,37 ppm.

FIGURA 9 - ESPECTRO DE ^{13}C -RMN DO POLIBUTADIENO LÍQUIDO HIDROXILADO [200 MHz, CDCl_3]



4.2 - SÍNTESE DE ÉSTERES POLIMÉRICOS DERIVADOS DO PBLH



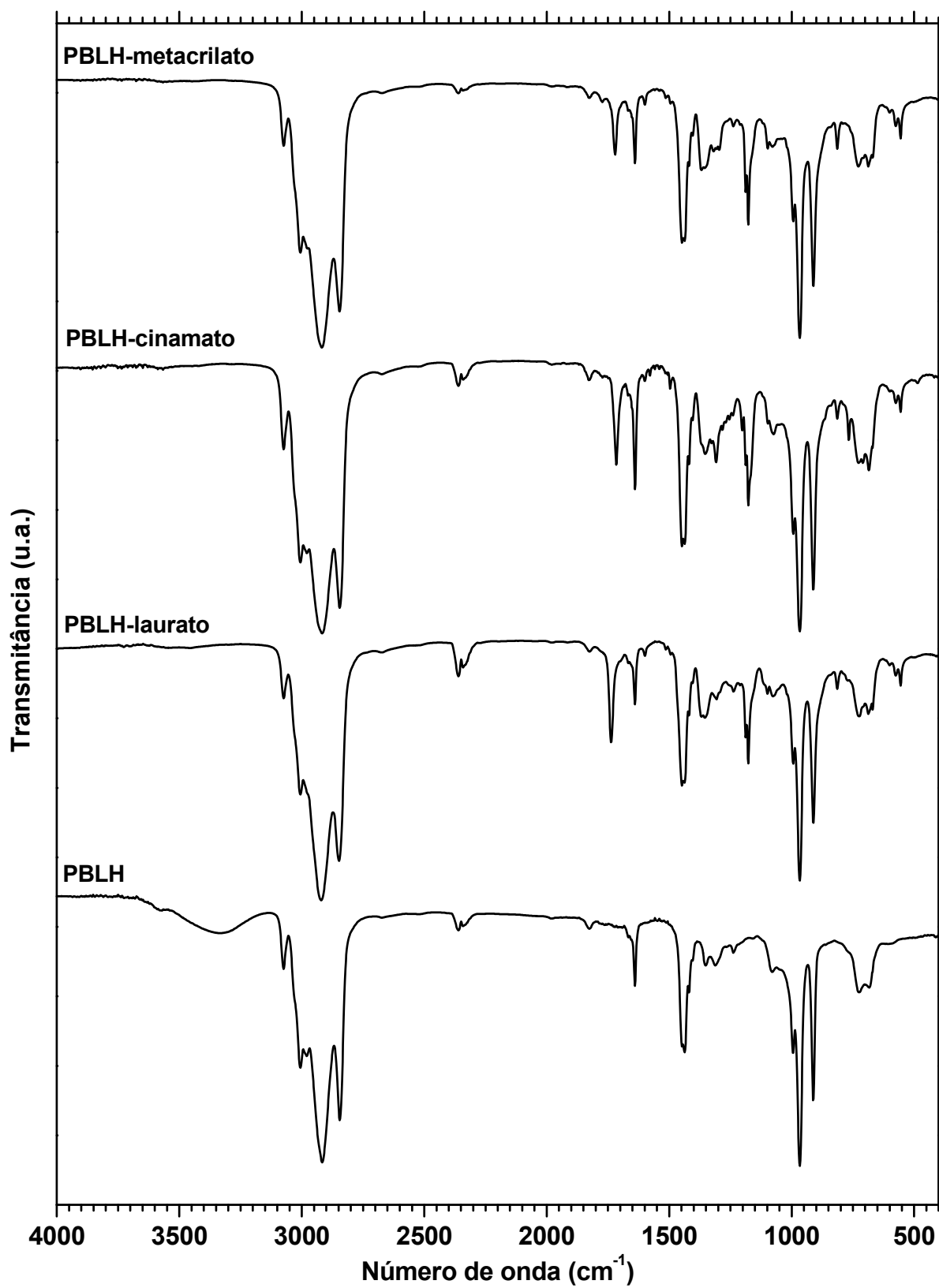
Primeiramente, foram explorados a reatividades dos grupamentos hidroxílicos presentes na estrutura do PBLH, transformando em ésteres poliméricos através das reações de esterificação com ácido láurico, ácido cinâmico e transesterificação com metacrilato de metila, visando à obtenção de

macromônmeros para a utilização na síntese de copolímeros graftizados e reticulados com estireno, para a produção das membranas desejadas.

Através do espectro de FTIR (Figura 10), é observada a formação dos ésteres poliméricos derivados do PBLH pelo desaparecimento da banda de deformação axial da ligação hidroxila (-OH) do PBLH em 3333 cm^{-1} e do aparecimento da banda de deformação axial de carbonila de éster (C=O) (1738 cm^{-1} no derivado PBLH-laurato, 1717 cm^{-1} no derivado PBLH-cinamato e 1720 cm^{-1} no derivado PBLH-metacrilato), produtos obtidos da esterificação e transesterificação do grupamento hidroxílico do PBLH.

A inversão da intensidade relativa dos sinais de C=O e de C=C, observada quando são comparados os espectros do PBLH-cinamato e PBLH-metacrilato com PBLH-laurato, é mais um indicativo da presença das ligações duplas do anel aromático, das unidades de éster cinâmico, e das unidades de metacrilato, respectivamente.

FIGURA 10 - ESPECTRO NO INFRAVERMELHO DOS ÉSTERES POLIMÉRICOS DERIVADOS DO PBLH



Os ésteres poliméricos foram utilizados como macromônmeros em reações de copolimerização com estireno. Os copolímeros foram submetidos a diversas metodologias de sulfonação, entretanto, foi observada a desintegração estrutural das membranas poliméricas obtidas, em todas as condições experimentais estudadas. A deterioração das membranas pode ser atribuída à presença de ligações duplas na estrutura do polímero, que sofreram degradação oxidativa.

É sabido que diversas metodologias são possíveis para explorar a reatividade dos grupos funcionais do PBLH. Apesar da possibilidade de introdução de grupos sulfônicos, nas ligações duplas C=C de copolímeros derivados do polibutadieno, ter sido recentemente comprovada na literatura por Zhang e colaboradores [ZHANG *et al.*, 2005], este processo não tem apresentado bons resultados quando realizados sobre a estrutura do PBLH e de ésteres derivados do PBLH, estudados no LABPOL.

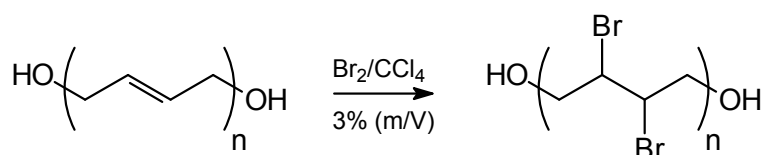
Sendo assim, foram iniciados diversos estudos para a obtenção de produtos derivados da modificação química do PBLH com maior estabilidade à degradação, frente à reações de sulfonação.

4.3 - OBTENÇÃO DE DERIVADOS HALOGENADOS DO PBLH

Nesta etapa, pretendeu-se obter um precursor de éteres arílicos ao mesmo tempo em que se visava extinguir as ligações duplas C=C, suscetíveis a processos de oxidação. Esta etapa exigiu uma atenção especial porque precisava apresentar alta eficiência [RIEGEL & WITTCOFF, 1946; TRAYNHAM & PASCUAL, 1956; LANDINI & ROLLA, 1980]. É muito rara a obtenção de conversões quantitativas em reações de modificação química de polímeros. Portanto, diversas técnicas de

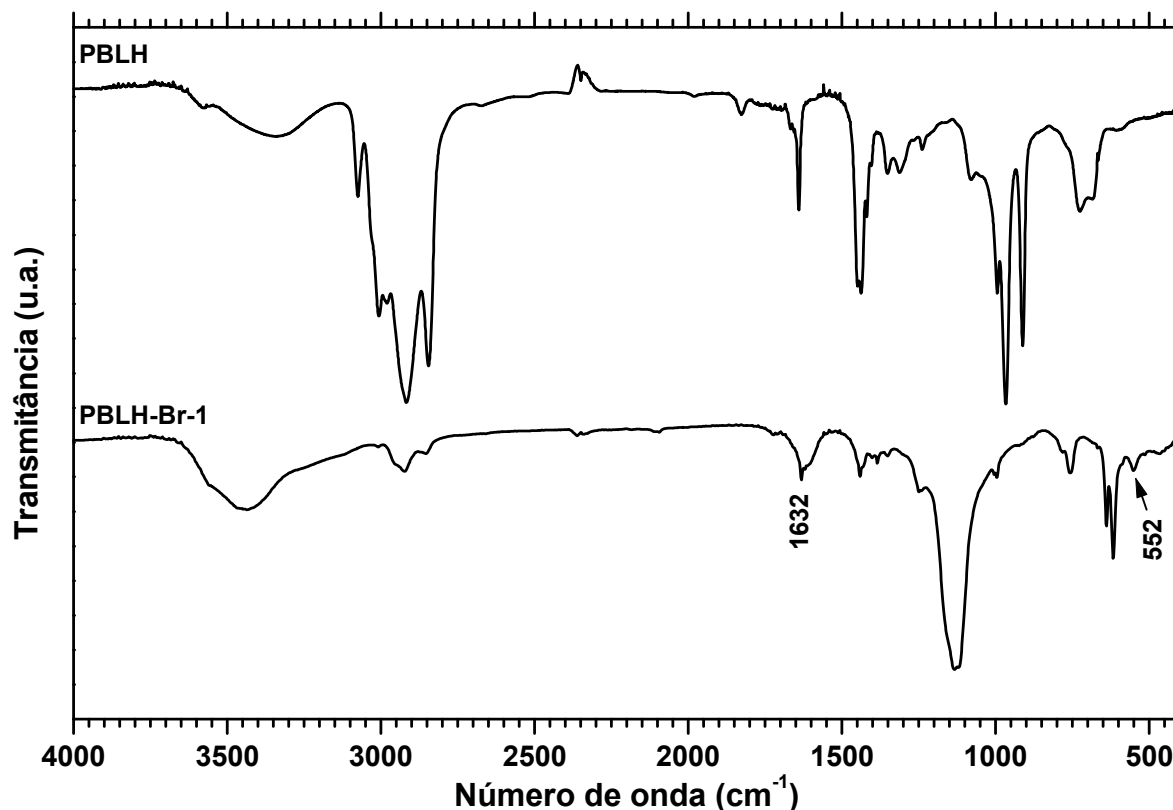
bromação do PBLH foram investigadas uma vez que, confirmada a presença de bromo quimicamente ligado à estrutura do polímero, sua substituição por flúor poderia ser realizada através de técnicas de interconversão de haletos para a obtenção de um composto polimérico fluorado.

O esqueleto polimérico contendo átomos de flúor, além de ficar mais inerte, se aproxima mais das características estruturais da Nafion[®]. Sendo assim, a reação de interconversão citada foi inicialmente investigada sobre o produto de bromação do PBLH com Br₂/CCl₄, que foi a primeira técnica de bromação investigada neste trabalho. Em outras condições experimentais, a reação de bromação do PBLH já havia sido investigada no LABPOL/UFPR [SANDRI *et al.*, 2003].

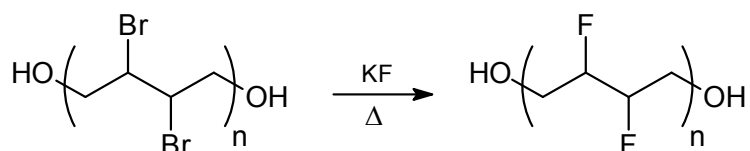


O produto obtido apresentou pouca solubilidade a todos os solventes orgânicos disponíveis no DQUI/UFPR, comportamento este também observado nos experimentos de Sandri. Sendo assim, a caracterização do produto da bromação foi realizada por FTIR. A análise do espectro, por comparação com o FTIR do produto de partida (PBLH) e com o descrito por Sandri e colaboradores (2003), sugeriu a formação do PBLH bromado (PBLH-Br-1), porém contendo um baixo teor de bromo, pelo aparecimento de uma banda em 552 cm⁻¹ referente à vibração (C-Br) e a presença da banda em 1632 cm⁻¹ indicando a presença da ligação (C=C) da estrutura do PBLH (Figura 11) [SANDRI *et al.*, 2003].

FIGURA 11 - ESPECTRO NO INFRAVERMELHO DO PBLH E DO DERIVADO BROMADO DO PBLH (PBLH-Br-1)



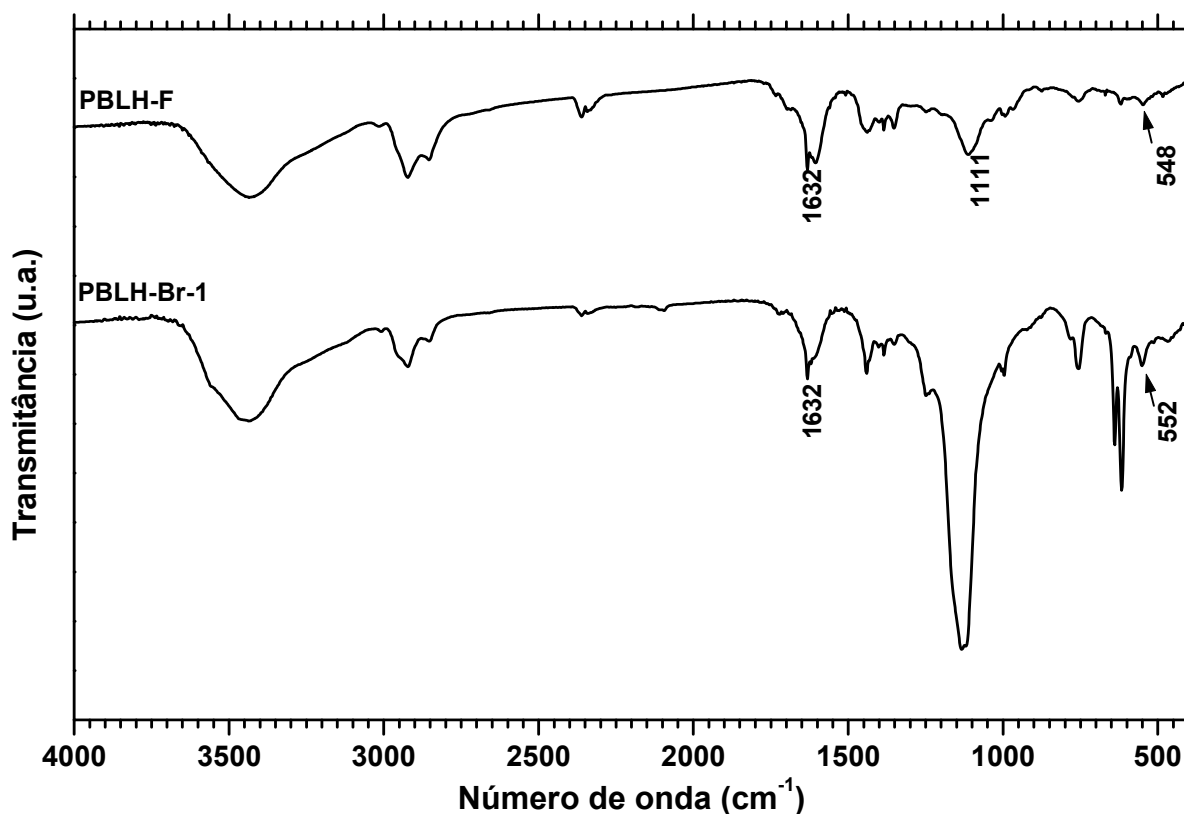
Apesar de não totalmente caracterizado, o produto PBLH-Br-1 foi utilizado na reação com fluoreto de potássio, para a obtenção do derivado fluorado (PBLH-F). A reação de interconversão de haletos foi realizada, utilizando como base o trabalho de Vogel e colaboradores, onde eles reagiram o fluoreto de potássio com brometos de alquila na presença de etileno glicol como solvente [VOGEL *et al.*, 1963].



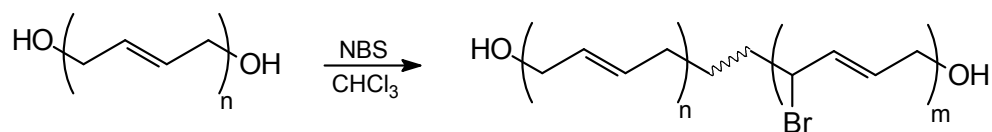
Desta forma, a reação foi realizada em meio heterogêneo, uma vez que o PBLH-Br-1 se apresentou como um polímero com pouca solubilidade. De forma

análoga, o produto obtido, (PBLH-F), também apresentou pouca solubilidade a todos os solventes orgânicos disponíveis no DQUI/UFPR e foi analisado por FTIR. A análise do espectro foi realizada por comparação com o FTIR do produto de partida (PBLH-Br-1), do PBLH e do PBLH bromado descrito por Sandri [SANDRI *et al.*, 2003]. A nítida diferença entre o perfil dos diferentes espectros comparados indicou a ocorrência de alterações na estrutura do polímero que foram atribuídas à formação do produto fluorado, porém, contendo um baixo teor de flúor (Figura 12). No espectro de FTIR foi observada a presença da vibração da ligação C-Br em 548 cm^{-1} indicando a presença de bromo, a banda em 1111 cm^{-1} da vibração da ligação C-F e em 1632 cm^{-1} a vibração C=C da estrutura do PBLH.

FIGURA 12 - ESPECTRO NO INFRAVERMELHO DO DERIVADO FLUORADO DO PBLH (PBLH-F) E DO DERIVADO BROMADO DO PBLH (PBLH-Br-1)

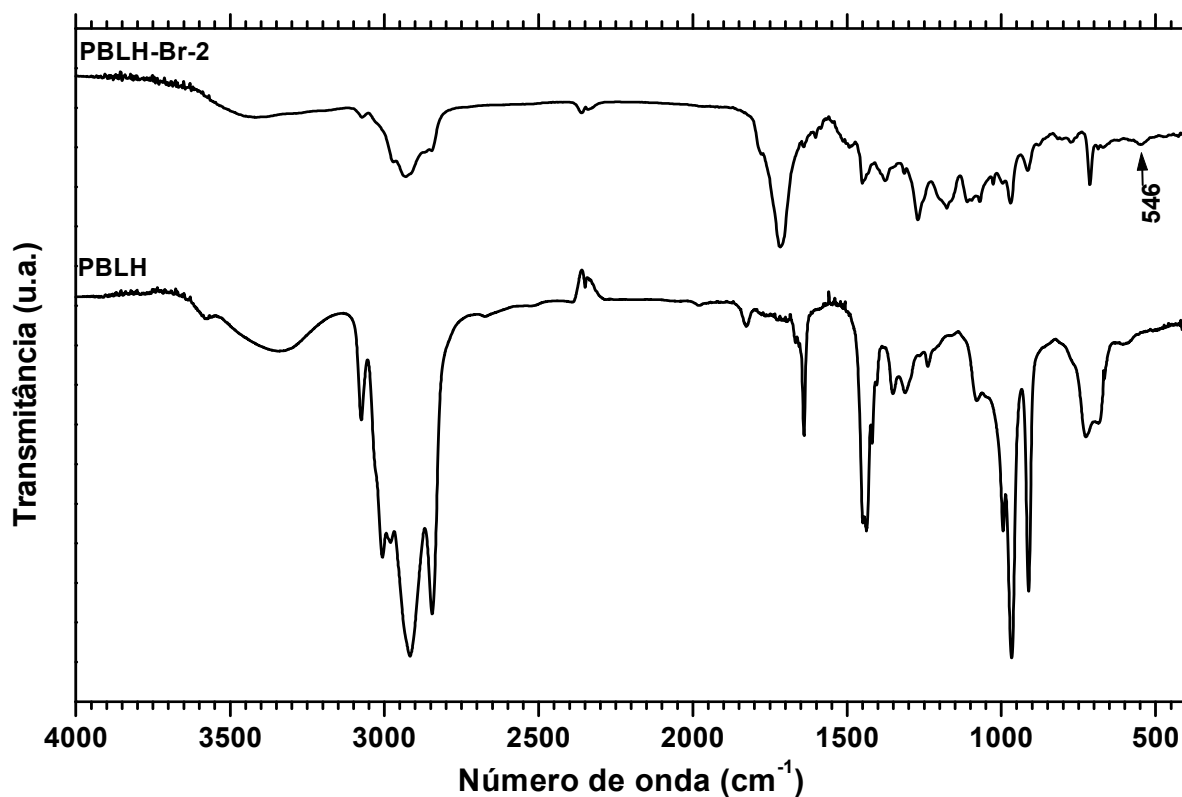


A obtenção de PBLH bromado também foi investigada através da bromação das posições alílicas do PBLH com N-bromosuccinimida (PBLH-Br-2). Greenwood e colaboradores realizaram a bromação alílica do 2-hepteno com NBS e peróxido de benzoíla como catalisador em solução de tetracloreto de carbono [GREENWOOD *et al.*, 1963].



Desta forma, a reação foi realizada e o produto obtido permaneceu solúvel no meio reacional (CCl_4) e pode ser purificado por solubilização em clorofórmio. Porém, após a etapa de secagem o produto passou a ser pouco solúvel a todos os solventes disponíveis. Devido a esta propriedade, o produto foi analisado apenas por FTIR após ter sido purificado e secado. A análise foi realizada por comparação com espectros do PBLH, NBS e da succinimida para a identificação do produto e avaliação de seu grau de pureza. Alterações significativas foram encontradas no espectro do PBLH-Br-2, principalmente com relação aos sinais de $\text{C}=\text{C}$ na região de 500 a 750 cm^{-1} , sugerindo a formação do produto (Figura 13).

FIGURA 13 - ESPECTRO NO INFRAVERMELHO DO PRODUTO DERIVADO DA BROMAÇÃO ALÍLICA DO PBLH (PBLH-Br-2)



A bromação do PBLH com HBr foi investigada, e o produto obtido (PBLH-Br-3) foi solúvel em clorofórmio, comportamento distinto dos observados nos produtos anteriores. As análises por $^1\text{H-RMN}$ e FTIR apresentam espectros idênticos ao obtido para o PBLH (Figura 14).

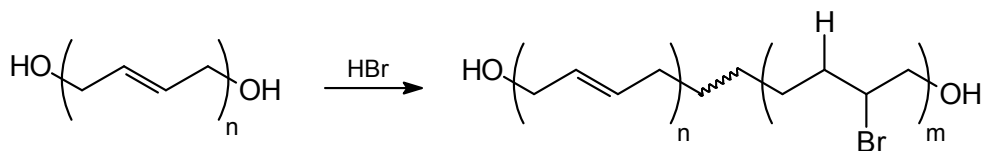
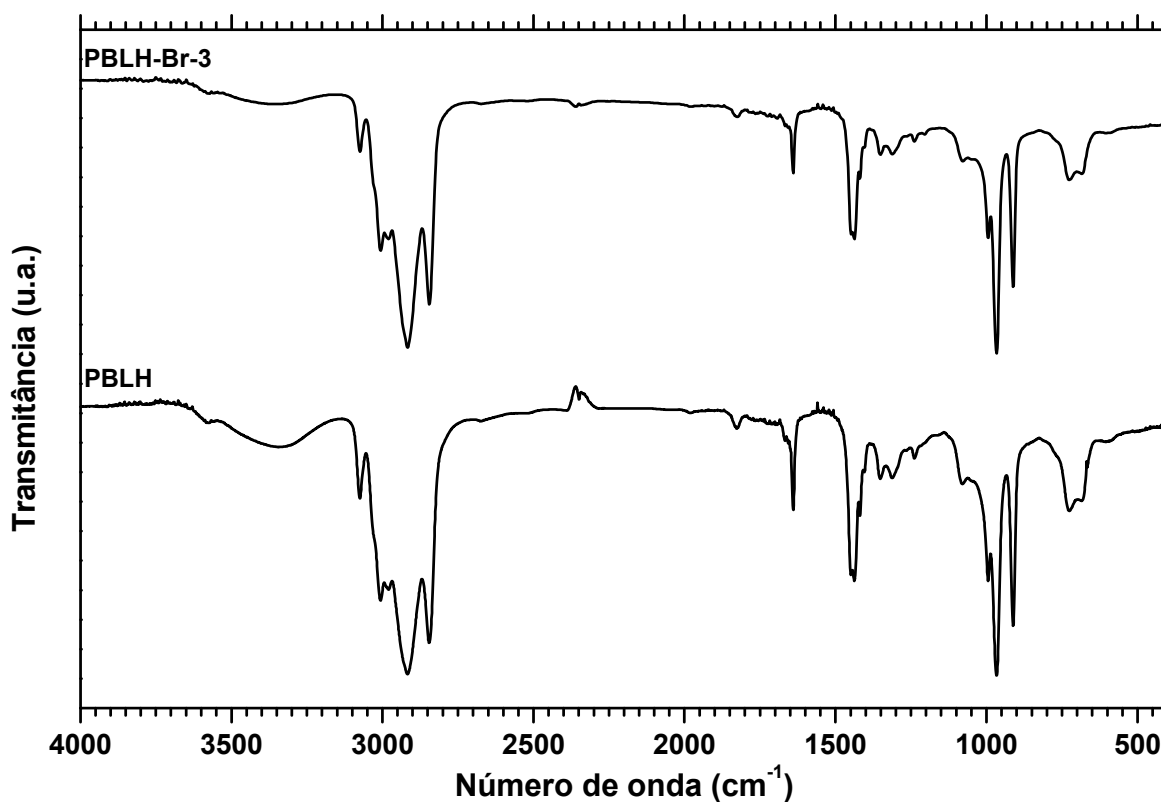
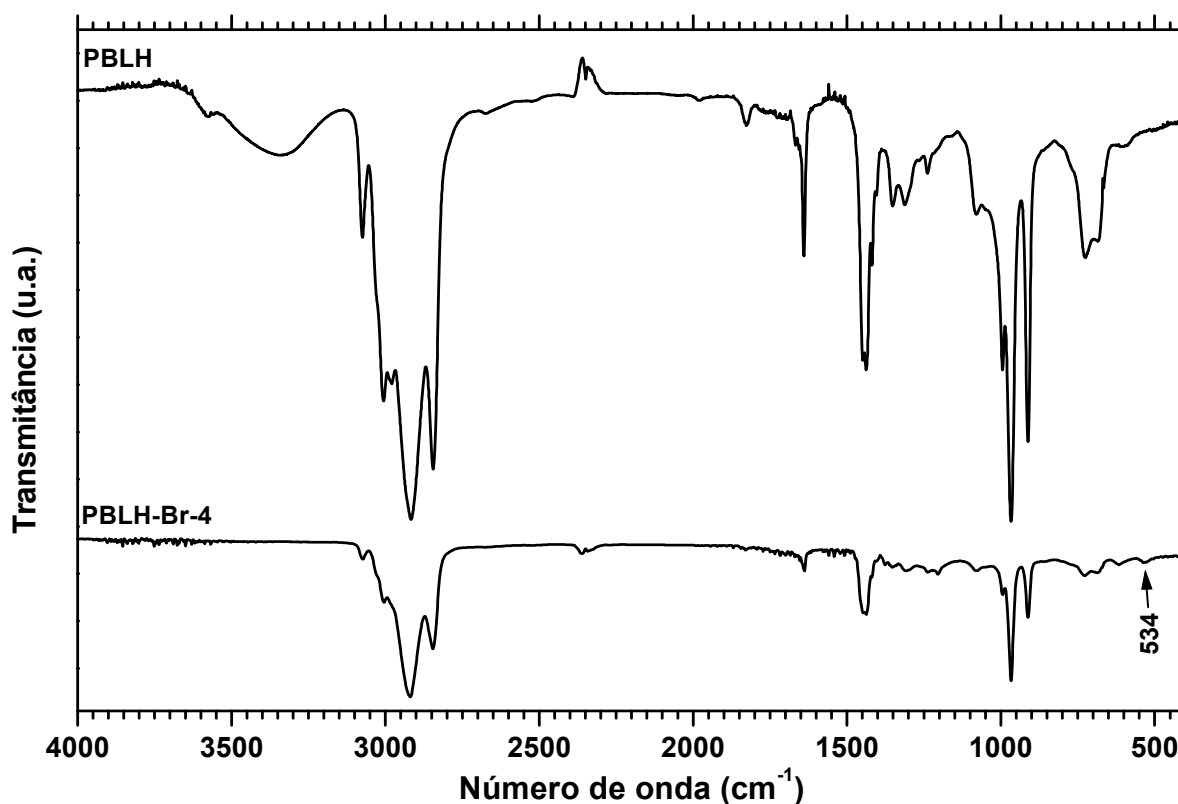


FIGURA 14 - ESPECTRO NO INFRAVERMELHO DO PRODUTO DA ADIÇÃO DE ÁCIDO BROMÍDRICO AO PBLH (PBLH-Br-3) E DO PBLH



A reação com HBr e o PBLH na presença de um catalisador de transferência de fase (PBLH-Br-4), também não gerou o produto desejado e apresentou o mesmo comportamento descrito para as reações realizadas com HBr, na ausência deste catalisador. A análise dos espectros de FTIR mostrou uma significativa alteração da região de C-H e uma redução da intensidade relativa da banda de O-H, sugerindo a ocorrência de reação de substituição, nas condições utilizadas (Figura 15).

FIGURA 15 - ESPECTRO NO INFRAVERMELHO DO PBLH E DO PRODUTO DA ADIÇÃO DE ÁCIDO BROMÍDRICO AO PBLH POR TRANSFERÊNCIA DE FASE (PBLH-Br-4)



Por terem apresentado resultados pouco conclusivos, dentro do tempo disponível, o estudo destas reações foi temporariamente suspenso e deu-se início à investigação de outras reações de modificação química, começando pela reação de hidrogenação do PBLH e de seus ésteres.

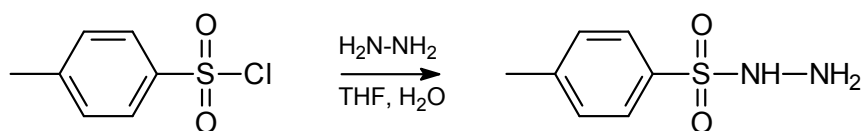
4.4 - REDUÇÃO DAS LIGAÇÕES DUPLAS DO PBLH

A existência de insaturações na cadeia polimérica que, por um lado, representam sítios quimicamente reativos que possibilitam a produção de novos materiais poliméricos através da modificação química, também os tornam suscetíveis à degradação térmica, oxidativa e fotoquímica. A redução do grau de

insaturação nesses polímeros, além de modificar suas propriedades químicas, gera significativas mudanças nas suas propriedades físicas [HOLLEBEN *et al.*, 1999].

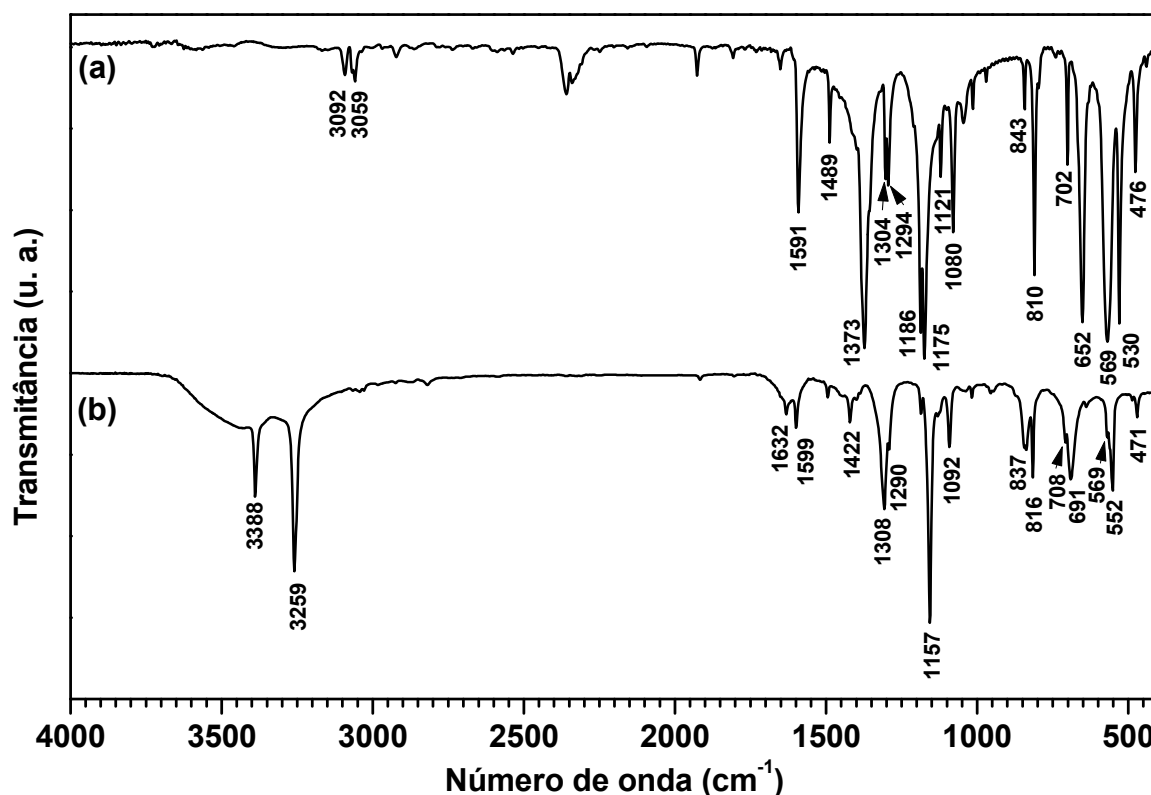
Apesar de alguns trabalhos divulgarem o estudo de polímeros insaturados na produção de PEMFC, os primeiros resultados de sulfonação de derivados de PBLH, obtidos no LABPOL/UFPR mostraram que as ligações duplas do PBLH são indesejáveis no produto final almejado e apontaram para a necessidade de redução ou mesmo de extinção das insaturações, visando aumentar a resistência à oxidação.

4.4.1 - Síntese da *p*-Toluenossulfonilhidrazida (PTSH)



A *p*-toluenossulfonilhidrazida foi obtida a partir da reação entre o cloreto de *p*-toluenossulfonila e uma solução de hidrato de hidrazina 25%, em um rendimento baixo (53%), provavelmente devido à baixa concentração da solução de hidrazina. O uso de uma solução de hidrato de hidrazina 80% proporcionou um rendimento mais satisfatório na síntese da *p*-toluenossulfonilhidrazida, que foi obtida em um rendimento de 80%. Para a caracterização do produto de reação, foram analisadas as bandas mais importantes do espectro de FTIR do cloreto de *p*-toluenossulfonila (Figura 16) que foram observadas na região de estiramento anti-simétrico do SO₂ (1373 cm⁻¹), estiramento C-S (702 cm⁻¹), deformação do SO₂ (569 e 530 cm⁻¹). Já no espectro de FTIR da *p*-toluenossulfonilhidrazida foram observadas, principalmente, as bandas de estiramento N-H do grupo sulfonamida (3388 e 3259 cm⁻¹).

FIGURA 16 - ESPECTRO NO INFRAVERMELHO DO CLORETO DE *p*-TOLUENOSSULFONILA (a) E DA *p*-TOLUENOSSULFONILHIDRAZIDA (b)



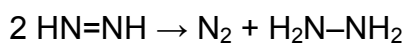
4.4.2 - Hidrogenação do PBLH



A reação de hidrogenação do PBLH foi estudada visando a redução do teor de ligações duplas do PBLH para posterior derivatização dos grupamentos hidroxila. A síntese de novos derivados de PBLH hidrogenado (HPBLH) poderia aumentar as possibilidades de aplicação do PBLH assim como poderia aumentar a resistência à oxidação dos produtos desenvolvidos.

A redução das ligações olefínicas do PBLH foi feita através da hidrogenação por transferência de hidrogênio com *p*-toluenossulfonilhidrazida, através da clivagem térmica, gerando *in situ* a espécie diimida, sob atmosfera de nitrogênio e temperatura na ordem de 150 °C.

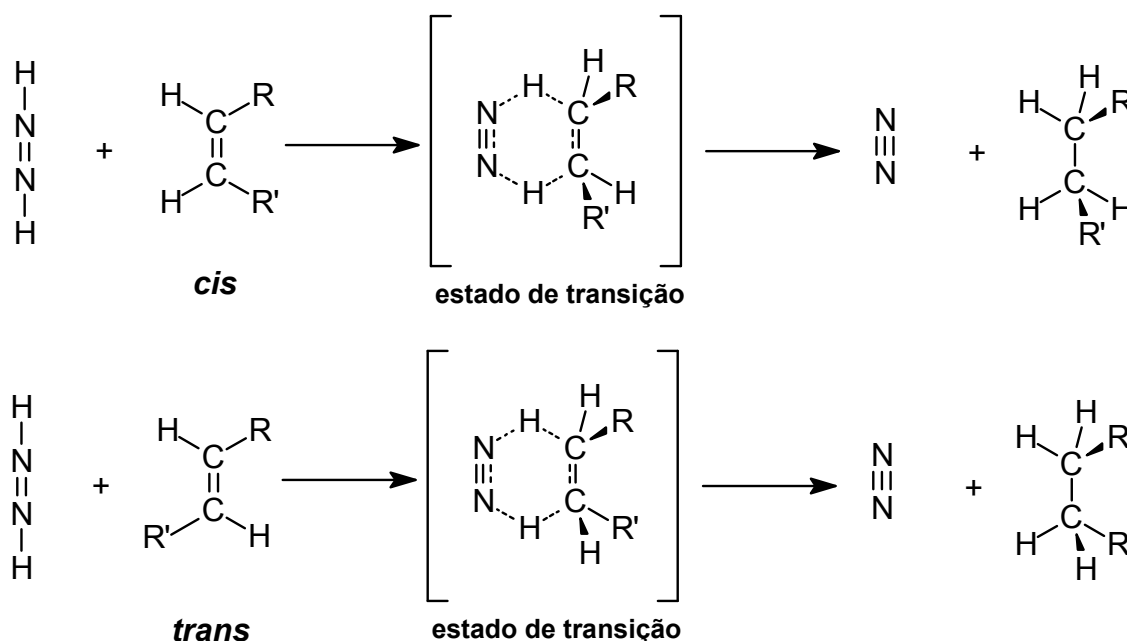
Para a hidrogenação total do PBLH foi utilizada a razão molar de 2,2:1 (PTSH: C=C). De acordo com a literatura, em concentrações constantes de polímero, a velocidade de hidrogenação aumenta proporcionalmente com a concentração de PTSH até uma razão igual a 3. Para razões superiores a 3, os graus de hidrogenação atingidos são menores, devido à alta concentração de diimida, favorecendo o seu desproporcionamento em solução [HÜNIG *et al.*, 1965; MILLER, 1965; AGNELLI, 1983; HOLLEBEN *et al.*, 1999].



Desproporcionamento da diimida

O mecanismo de reação envolve um estado de transição cíclico, onde ocorre a adição *syn* dos hidrogênios à ligação dupla [HÜNIG *et al.*, 1965; MILLER, 1965; AGNELLI, 1983; HOLLEBEN *et al.*, 1999].

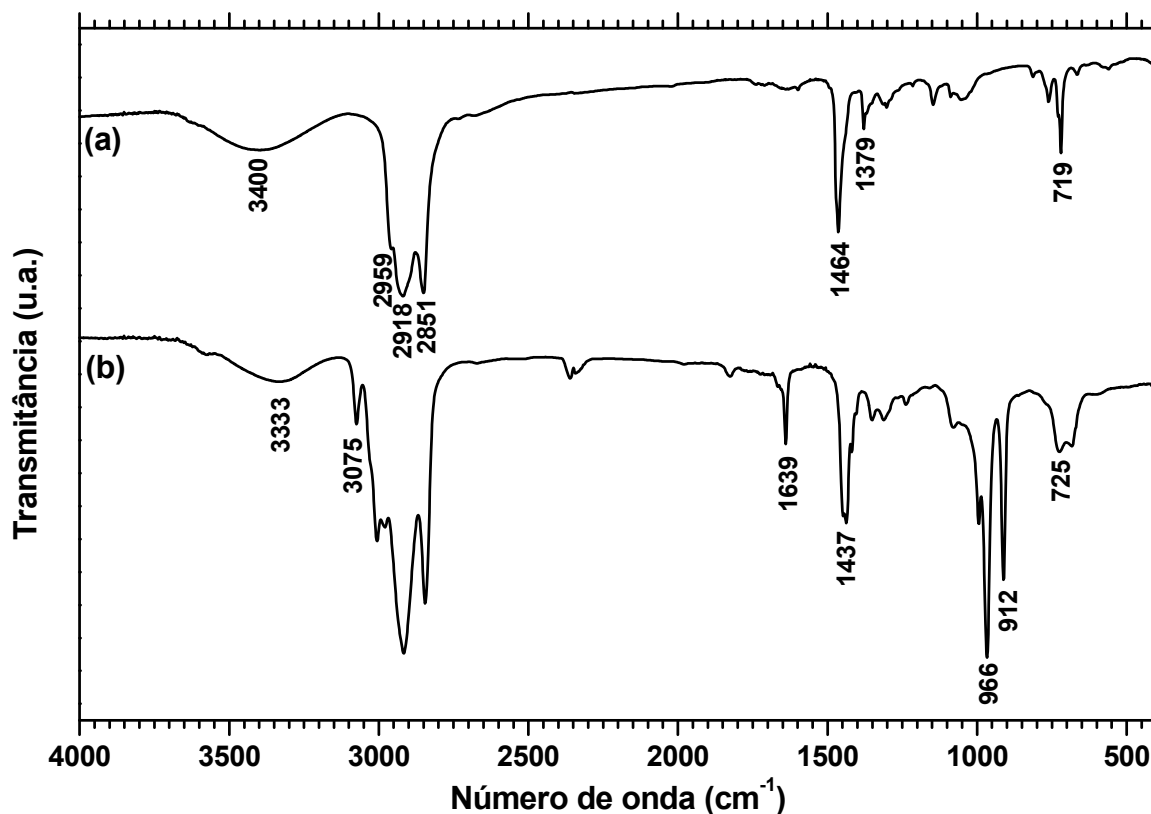
FIGURA 17 - MECANISMO DA HIDROGENAÇÃO POR TRANSFERÊNCIA DE HIDROGÊNIO A PARTIR DA DIIMIDA GERADA "in situ"



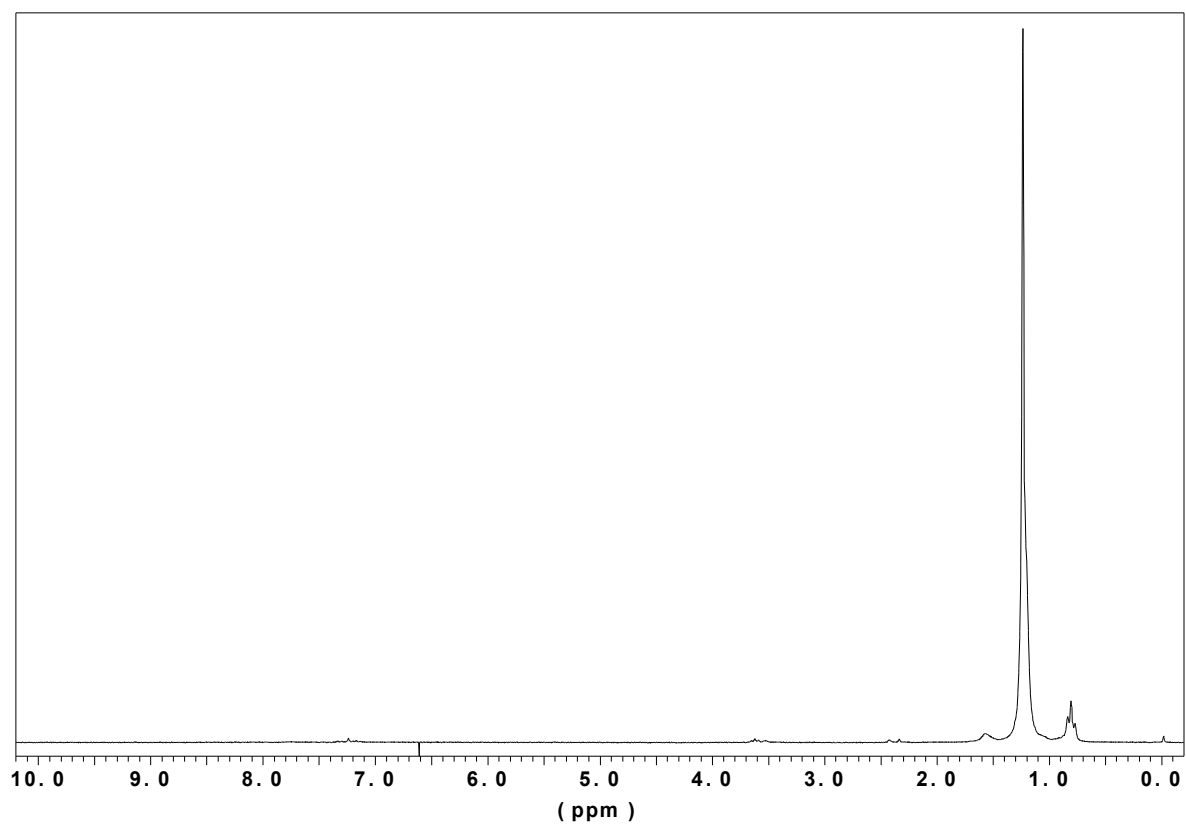
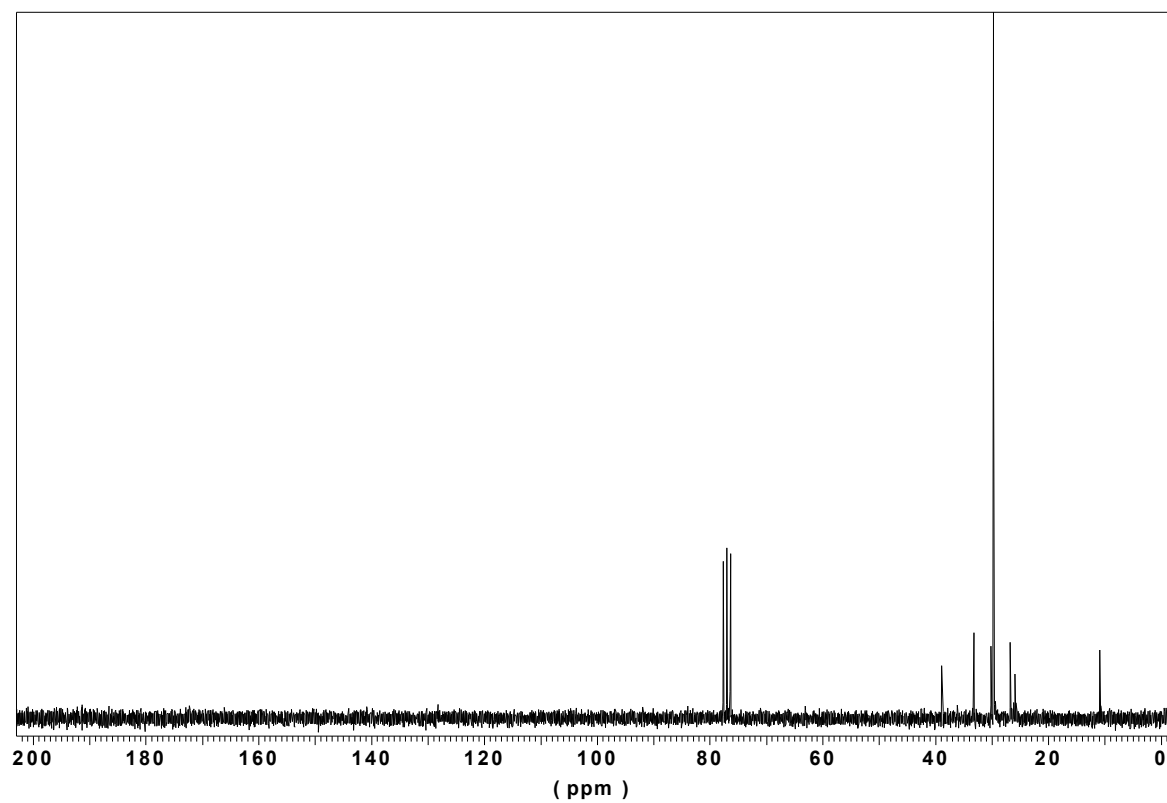
Foram obtidos produtos com 100% de hidrogenação e elevado rendimento, que foram caracterizados por FTIR, ^1H -RMN e ^{13}C -RMN.

Os espectros de FTIR (Figura 18) indicaram o aparecimento das bandas provenientes da hidrogenação do PBLH, principalmente em 2918 cm^{-1} , 1464 cm^{-1} e 719 cm^{-1} , atribuídos à vibração de estiramento da ligação C-H alifática, aos modos de deformação dos grupos CH_2 e CH_3 e vibração da seqüência $-(\text{CH}_2)_n-$ respectivamente, ainda ocorre o aparecimento da banda em 1379 cm^{-1} (vibração de flexão simétrica da ligação C-H) originados pela hidrogenação das insaturações 1,2 vinílicas do PBLH. No espectro do PBLH, ocorre o desaparecimento das bandas de estiramento C-H olefínico em 3075 cm^{-1} , estiramento C=C olefínico em 1639 cm^{-1} e também o desaparecimento das bandas dos isômeros configuracionais, como da deformação angular CH-*trans* em 966 cm^{-1} , deformação angular CH-vinílico em 912 cm^{-1} e da deformação angular CH-*cis* em 725 cm^{-1} [AGNELLI, 1983].

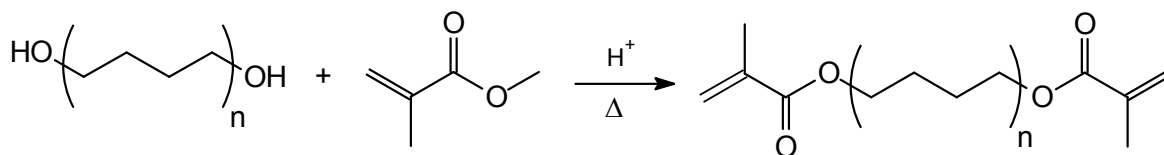
FIGURA 18 - ESPECTRO NO INFRAVERMELHO DO PBLH HIDROGENADO (a) E DO PBLH (b)



No espectro de ¹H-RMN do PBLH hidrogenado (Figura 19) ocorre o desaparecimento dos hidrogênios olefínicos (4,9 a 6,0 ppm), assim como no espectro de ¹³C-RMN do HPBLH (Figura 20) o desaparecimento dos sinais da região olefínica relativos aos grupos 1,2-metilênicos vinílicos terminais, 1,4-*cis*-metinos, 1,4-*trans*-metinos e 1,2-metinos da insaturação vinílica (faixa de 100 a 150 ppm) [AGNELLI, 1983].

FIGURA 19 - ESPECTRO DE ^1H -RMN DO PBLH HIDROGENADO [200 MHz, CDCl_3]FIGURA 20 - ESPECTRO DE ^{13}C -RMN DO PBLH HIDROGENADO [200 MHz, CDCl_3]

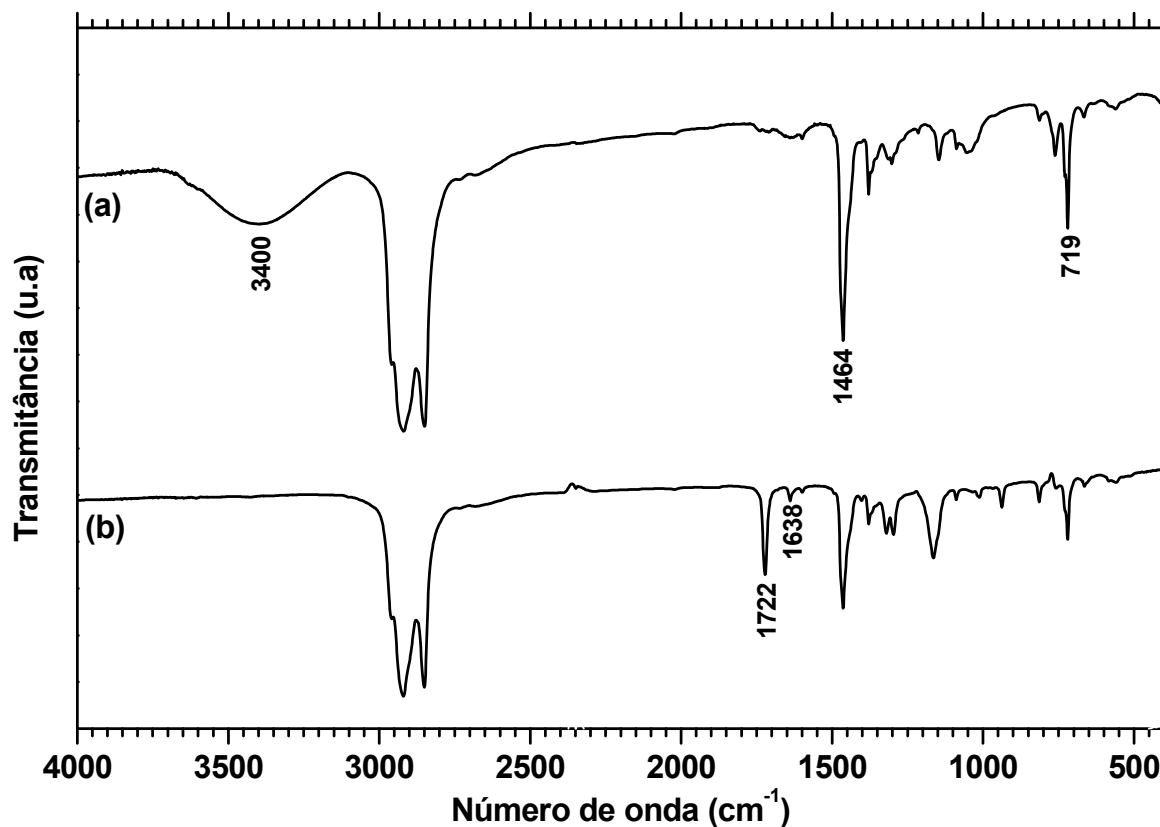
4.5 - TRANSESTERIFICAÇÃO DO PBLH HIDROGENADO COM METACRILATO DE METILA



A transesterificação do PBLH hidrogenado com metacrilato de metila deu origem a um éster polimérico hidrogenado. O HPBLH-metacrilato assim obtido é, na verdade, um macromonômero que pode ser submetido a copolimerização com estireno permitindo a incorporação de variados teores de grupamentos sulfônicos, por sulfonação controlada dos anéis aromáticos das unidades de estireno. Desta forma, o teor de umidade na membrana poderá ser melhor controlado, reduzindo o risco de deformação da membrana pela elevada interação entre os grupos sulfônicos e a água.

O espectro de FTIR (Figura 21) indicou a formação do éster polimérico hidrogenado através do desaparecimento da banda relativa ao grupamento hidroxílico em 3400 cm^{-1} proveniente do HPBLH, assim como o aparecimento de duas novas bandas em 1722 cm^{-1} e 1638 cm^{-1} , do estiramento C=C olefínico e da deformação axial (C=O) respectivamente, proveniente da transesterificação do HPBLH com metacrilato de metila.

FIGURA 21 - ESPECTRO NO INFRAVERMELHO DO HPBLH-METACRILATO (a) E DO PBLH HIDROGENADO (b)



No espectro de ¹H-RMN (Figura 22), a formação do éster HPBLH-metacrilato foi confirmada pela presença dos picos dos hidrogênios olefínicos (a) e (b) em 5,6 e 6,1 ppm, respectivamente. Pode-se afirmar que esses sinais são correspondentes a unidades de metacrilato ligadas à estrutura do HPBLH pela ausência do singlete correspondente aos hidrogênios da fração -O-CH₃ do metacrilato de metila (3,7 ppm) e a presença dos sinais múltiplos na região de 4,0 a 4,2 ppm, correspondentes aos hidrogênios assinalados como (d) e (e) (Figura 23) pertencentes à cadeia do HPBLH.

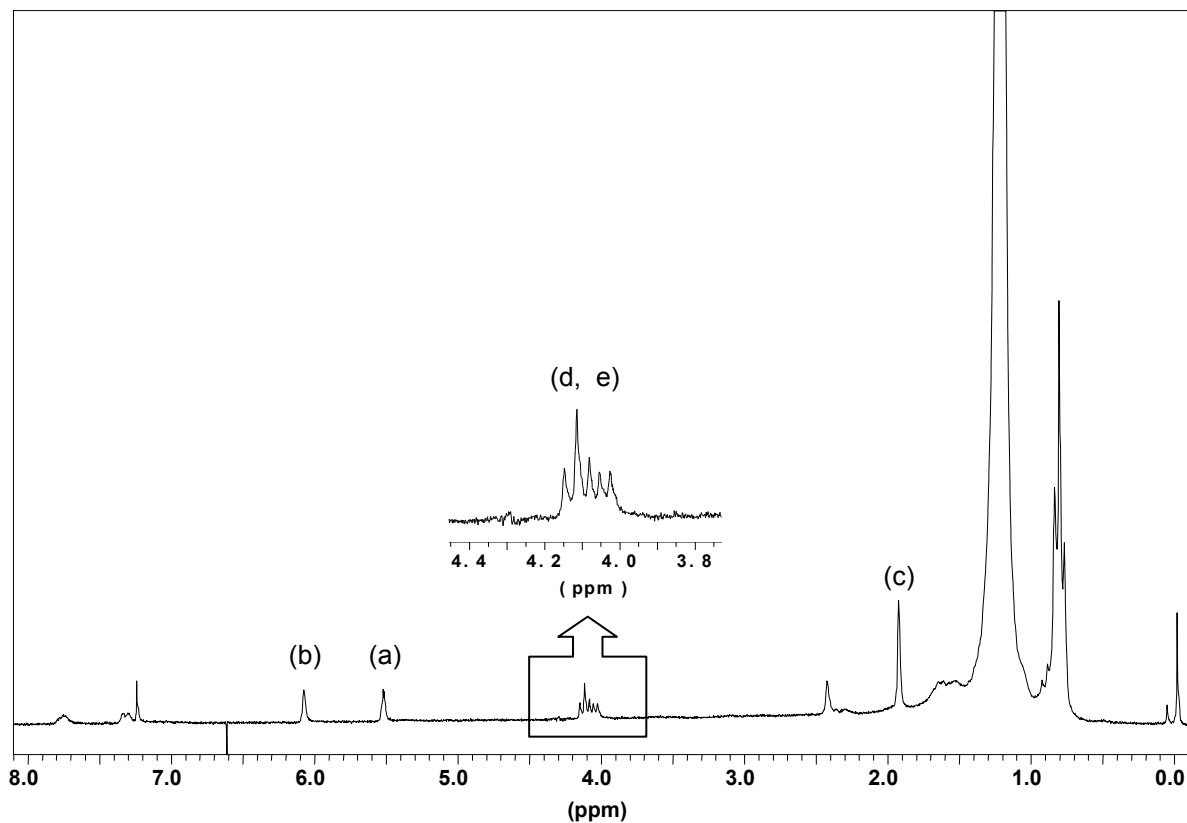
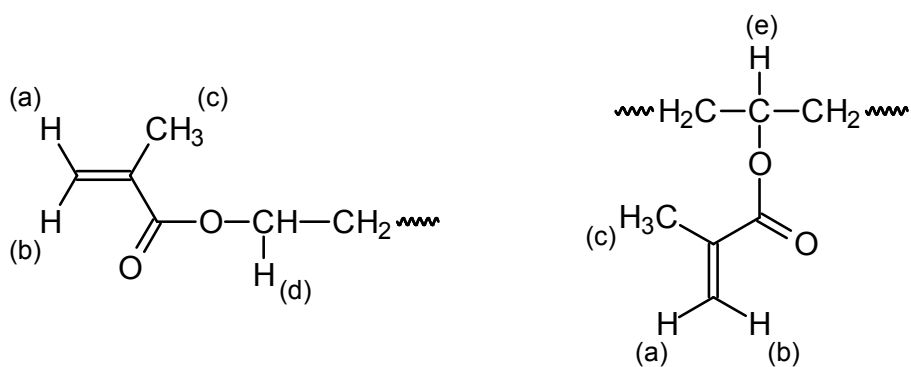
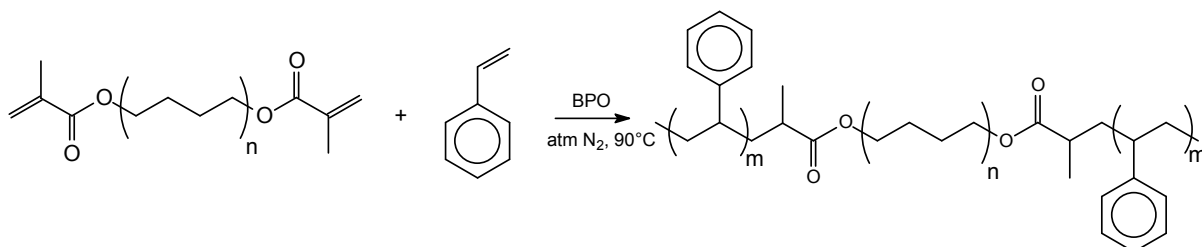
FIGURA 22 - ESPECTRO DE ^1H -RMN DO HPBLH-METACRILATO [200 MHz, CDCl_3]

FIGURA 23 - REPRESENTAÇÃO ESTRUTURAL DAS MOLÉCULAS DE HPBLH-METACRILATO



4.6 - SÍNTESE DO COPOLÍMERO HPBLH-METACRILATO COM ESTIRENO



Uma reação de copolimerização em solução do HPBLH-metacrilato com estireno foi realizada para avaliar as características do produto. Foi obtido um polímero pouco solúvel com características elastoméricas denominado HPBLHMAS. Estas propriedades dificultaram a caracterização até mesmo por FTIR. Porém, este comportamento sugere a ocorrência de reticulação no material. O HPBLHMAS foi submetido a um teste, fazendo uma reação de sulfonação com ácido sulfúrico fumegante, em temperatura ambiente. Ao contrário do comportamento observado na presença das ligações duplas do PBLH, o copolímero obtido foi física- e mecanicamente resistente às condições de reação, ou seja, se apresentou mais resistente à degradação oxidativa. A caracterização do HPBLHMAS e de seu derivado sulfonado, SHPBLHMAS, será realizada posteriormente. Uma vez que, agora, é conhecido o comportamento do sistema, o copolímero HPBLHMAS será obtido, em uma próxima etapa, na forma de um pré-polímero que será estendido em um molde de vidro horizontal e levado à estufa para a formação das ligações cruzadas, ou seja, das membranas reticuladas.

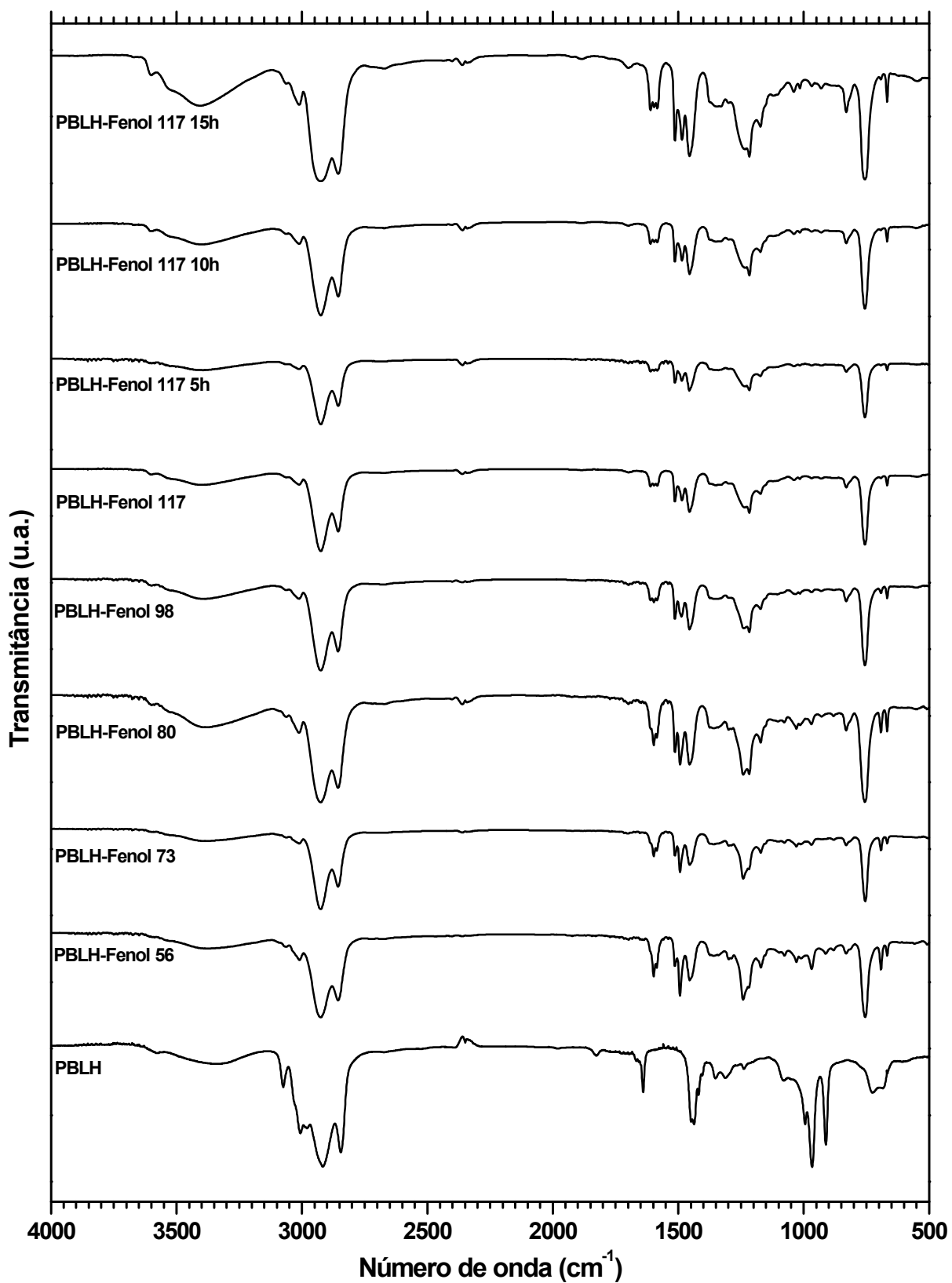
4.7 - OBTENÇÃO DO DERIVADO ÉTER DE ARILA (PBLH-FENOL)

A introdução de anéis aromáticos na estrutura do polímero, na forma de éter arílico, se mostrou uma idéia interessante devido à estabilidade química observada frente a reações de sulfonação do anel aromático e às condições de funcionamento de células a combustível, comprovada pelos resultados encontrados na literatura em um grande número de trabalhos. Alguns exemplos podem ser citados da utilização de poliéteres aromáticos na produção de PEMFC, envolvendo o estudo do poli(éter-éter-cetona) (PEEK), e de seu derivado sulfonado (SPEEK) (Figura 3), assim como de poli(éter-sulfona) (PES) e alguns de seus derivados [KALIAGUINE *et al.*, 2003; SHANG *et al.*, 2003; ZHANG *et al.*, 2005].

A princípio, os derivados do tipo éter fenílico do PBLH seriam obtidos a partir da reação entre o fenol e o PBLH bromado, sob condições apropriadas. Uma vez que as reações de obtenção dos derivados halogenados de PBLH não se mostraram eficientes para este fim, decidiu-se realizar a reação das ligações duplas, presentes no PBLH, com fenol na presença de um catalisador ácido.

Na literatura foram encontrados dois trabalhos envolvendo a obtenção de éteres arílicos. No primeiro, Stevens descreve a formação de um éter de arila pela reação do isobutileno e fenol na presença de ácido sulfúrico [STEVENS, 1955] e no segundo, Gould e Long descrevem a O-alkilação do fenol, reagindo fenol com olefinas ramificadas [GOULD & LONG, 1983]. Utilizando estes dois artigos como base, foram realizadas reações entre PBLH e fenol, catalisadas por ácido sulfúrico concentrado.

FIGURA 24 - ESPECTRO NO INFRAVERMELHO DOS PRODUTOS DA REAÇÃO DO PBLH COM FENOL



A análise dos produtos da reação do PBLH com fenol realizado nas temperaturas de 56, 73, 80, 98 e 117 °C através de seus espectros de FTIR, indicou uma introdução parcial de grupos éter fenílico na estrutura do PBLH (Figura 24). Houve uma diminuição considerável na intensidade relativa da banda correspondente ao grupo C=C olefínico (1639 cm^{-1}) da estrutura do PBLH, bem como, a permanência da banda de deformação angular CH-*trans* (966 cm^{-1}) no espectro, indica uma eterificação apenas parcial das unidades repetitivas do PBLH.

A formação do éter fenílico também pode ser observada pelo aparecimento de bandas relativas à deformação axial das ligações C=C do fenol (1599 cm^{-1} e 1493 cm^{-1}) e de uma banda relativa à deformação axial simétrica C-O-C em 1240 cm^{-1} .

A análise por ^1H -RMN também possibilitou uma avaliação prévia do teor de anéis aromáticos inseridos nas unidades repetitivas do PBLH (Tabela 4).

Através da relação calculada entre as áreas dos sinais dos hidrogênios aromáticos e dos hidrogênios olefínicos remanescentes, foi possível, com base nas equações descritas na literatura, determinar a composição das amostras de PBLH-Fenol, ou seja, calcular a razão molar entre os comonômeros presentes no copolímero.

O mesmo tipo de cálculo pode ser feito para determinar a composição do PBLH em termos de proporção entre unidades repetitivas do tipo 1,4- e do tipo 1,2-, porém, a determinação do teor de 1,4-*cis* e 1,4-*trans* só poderá ser realizada através do espectro de ^{13}C -RMN, onde os carbonos metilênicos $[-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-]$ das estruturas 1,4-*cis* e 1,4-*trans* apresentam diferentes deslocamentos químicos, descritos para o polibutadieno como 27,68 ppm para o 1,4-*cis* e 32,97 ppm para o 1,4-*trans* [BRAR *et al.*, 1986; ALVARES *et al.*, 2000; CANEVAROLO JR., 2004].

O teor de anéis aromáticos presentes no copolímero foi calculado, tomando como base a estrutura apresentada na Figura 25 e a equação descrita por Canevarolo [CANEVAROLO JR., 2004]. Desta forma, o teor de unidades repetitivas 1,2, 1,4 e de éter fenílico seria dada por:

$$\% \text{ de unidades 1,2} = \frac{A \ 1H_F}{(A \ 1H_F + A \ 1H_B + A \ 1H_\phi)}$$

$$\% \text{ de unidades 1,4} = \frac{A \ 1H_B}{(A \ 1H_F + A \ 1H_B + A \ 1H_\phi)}$$

$$\% \text{ de unidades éter fenílico} = \frac{A \ 1H_\phi}{(A \ 1H_F + A \ 1H_B + A \ 1H_\phi)}$$

onde, H_F = hidrogênio olefínico terminal da unidade 1,2; H_B = hidrogênio olefínico da unidade 1,4; H_ϕ = hidrogênio do anel aromático das unidades repetitivas contendo éter fenílico.

FIGURA 25 - REPRESENTAÇÃO DOS COPOLÍMEROS DE PBLH-FENOL

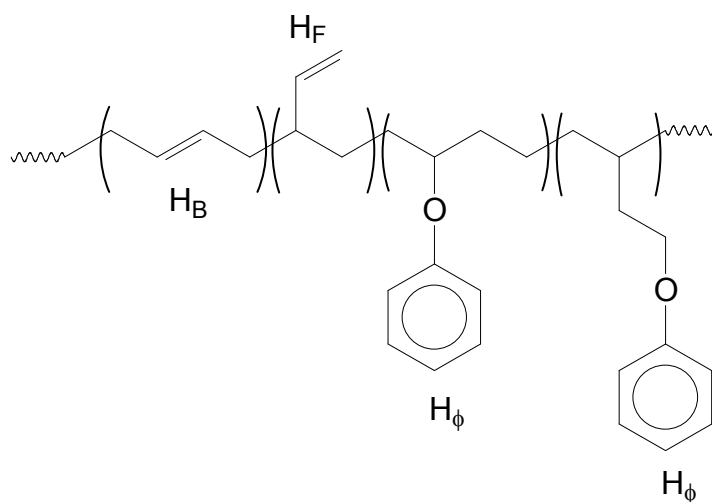


TABELA 4 - DETERMINAÇÃO DA COMPOSIÇÃO DOS COPOLÍMEROS DE PBLH-FENOL

Item	Copolímero	Temp. (°C)	Tempo de reação	A 1H _F	A 1H _B	A 1H _φ	% UR _{1,2}	% UR _{1,4}	% UR _φ
1	PBLH	----	----	1,000	4,9680	----	18,3	81,7	----
2	PBLH-Fenol 56	56	20 h	0,11	0,885	1,00	5,5	44,4	50,1
3	PBLH-Fenol 73	73	20 h	0,015	0,2675	1,00	1,2	20,9	77,9
4	PBLH-Fenol 73	73	20 h	----	0,28*	1,00	----	21,9*	78,1*
5	PBLH-Fenol 80	80	20 h	----	0,285	1,00	----	22,2	77,8
6	PBLH-Fenol 98	98	20 h	----	0,18	1,00	----	15,3	84,7
7	PBLH-Fenol 117	117	5 h	----	0,10	1,00	----	9,1	90,9
8	PBLH-Fenol 117	117	10 h	----	0,085	1,00	----	7,8	92,2
9	PBLH-Fenol 117	117	15 h	----	0,08	1,00	----	7,4	92,6
10	PBLH-Fenol 117	117	20 h	----	0,08	1,00	----	7,4	92,6

* valores calculados de acordo com os mesmos critérios utilizados nos itens 5 a 10 desprezando a presença de unidades 1,2.

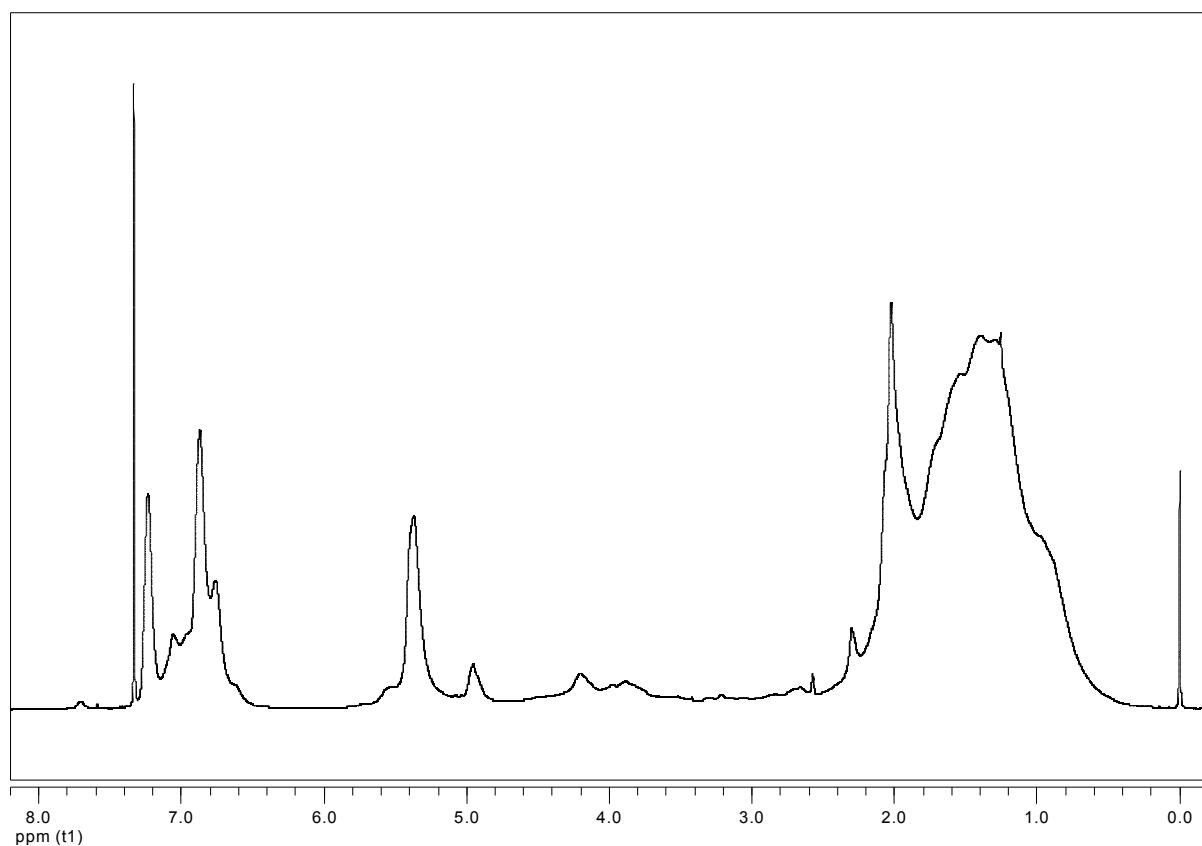
FIGURA 26 - ESPECTRO DE ¹H-RMN DO PBLH-FENOL 56 °C [400 MHz, CDCl₃/DMSO-d₆]

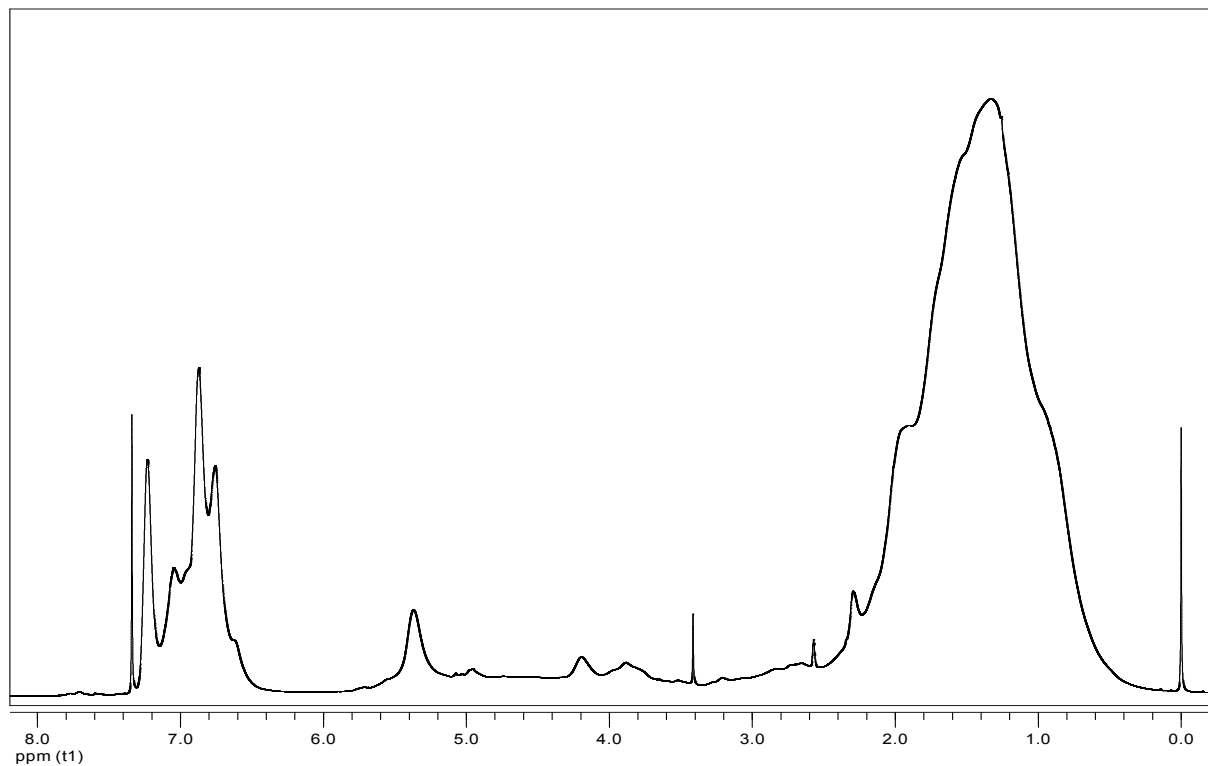
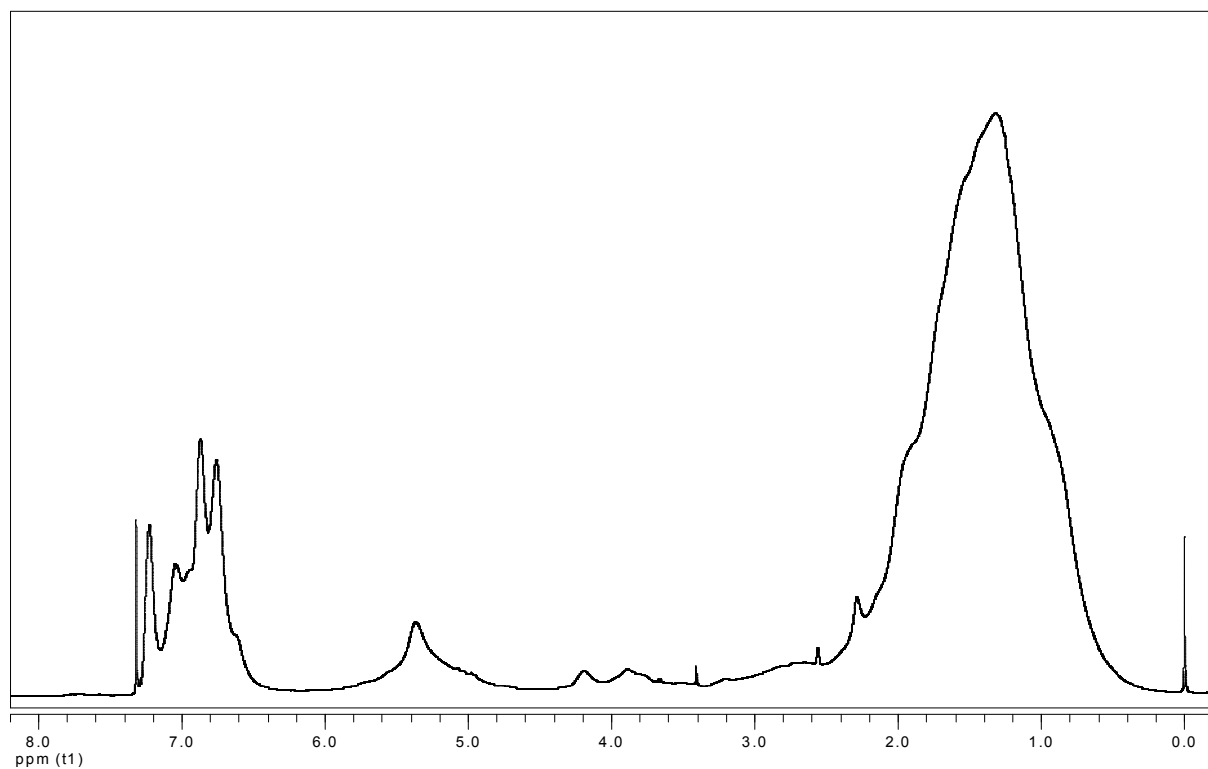
FIGURA 27 - ESPECTRO DE ^1H -RMN DO PBLH-FENOL 73 °C [400 MHz, $\text{CDCl}_3/\text{DMSO-d}_6$]FIGURA 28 - ESPECTRO DE ^1H -RMN DO PBLH-FENOL 80 °C [400 MHz, $\text{CDCl}_3/\text{DMSO-d}_6$]

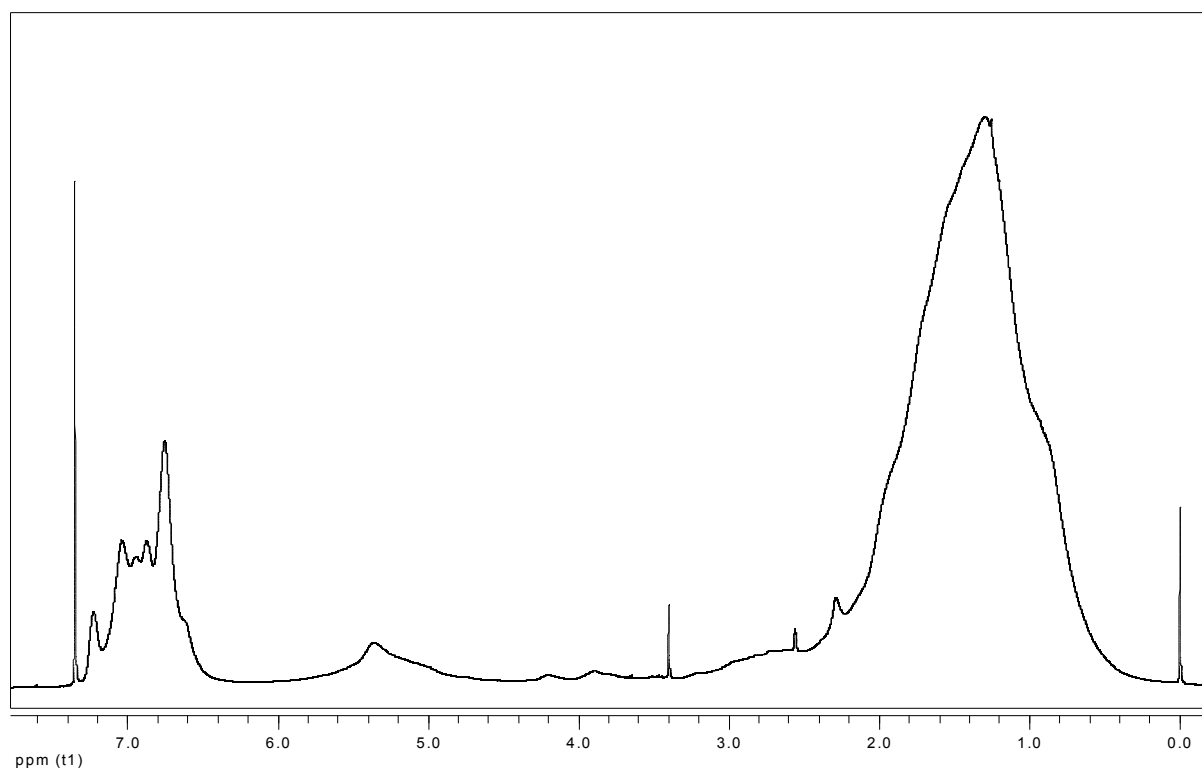
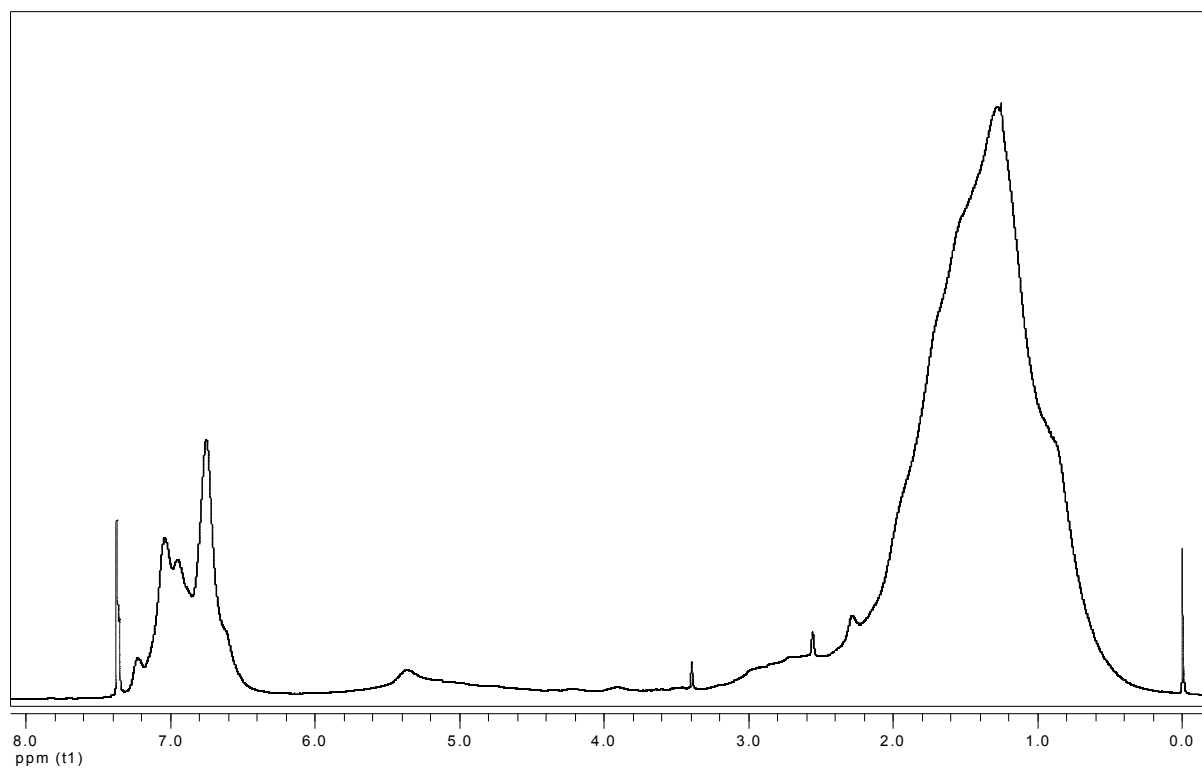
FIGURA 29 - ESPECTRO DE ^1H -RMN DO PBLH-FENOL 98 °C [400 MHz, $\text{CDCl}_3/\text{DMSO-d}_6$]FIGURA 30 - ESPECTRO DE ^1H -RMN DO PBLH-FENOL 117 °C 5 h [400 MHz, $\text{CDCl}_3/\text{DMSO-d}_6$]

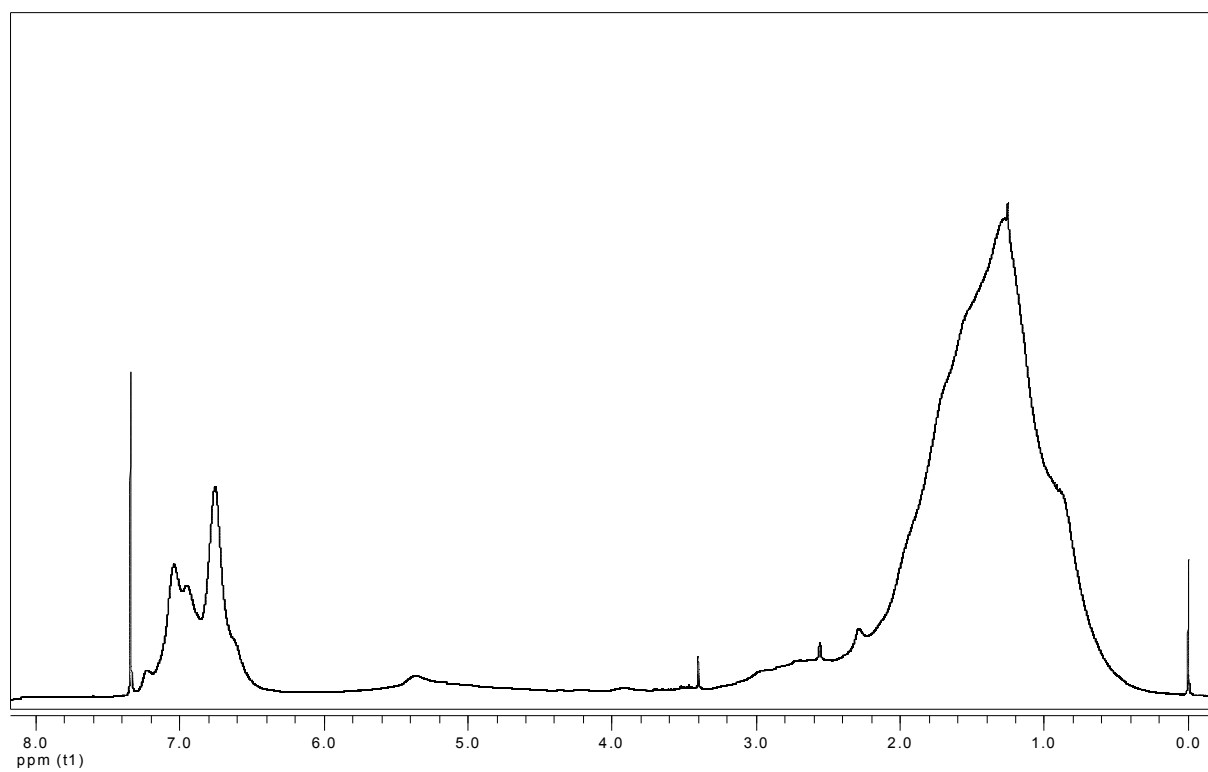
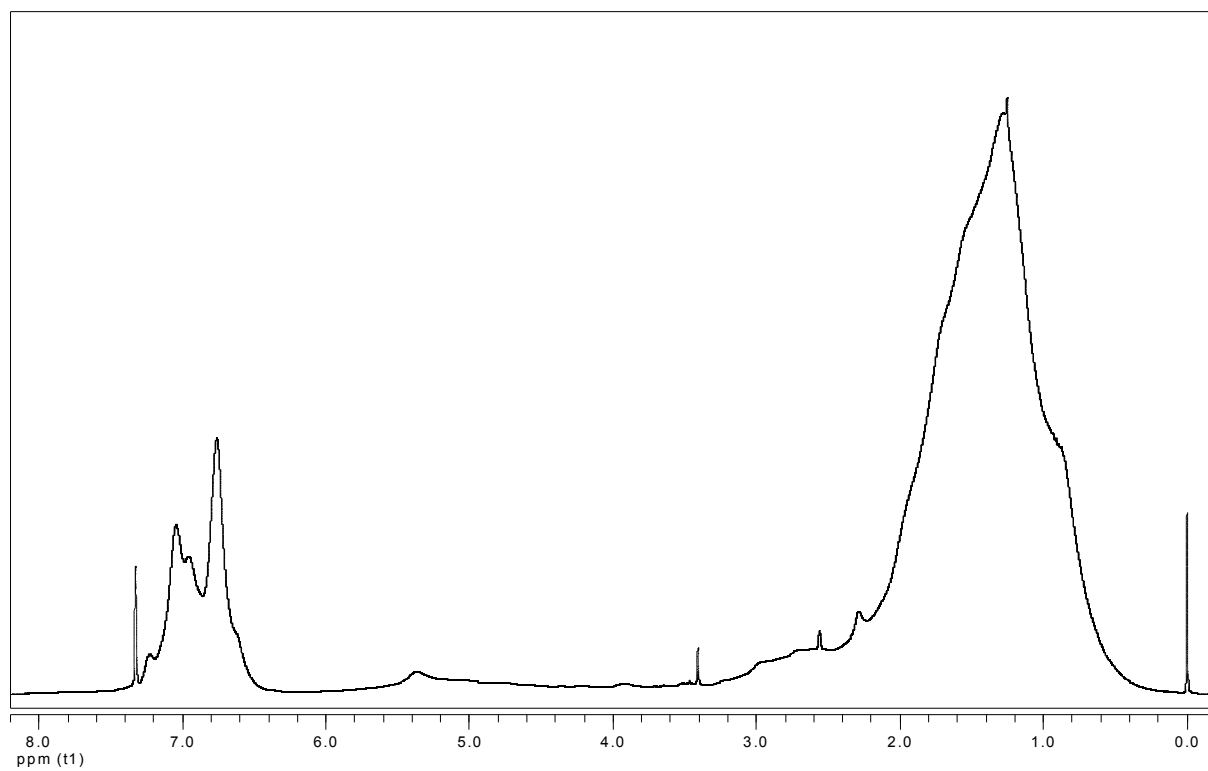
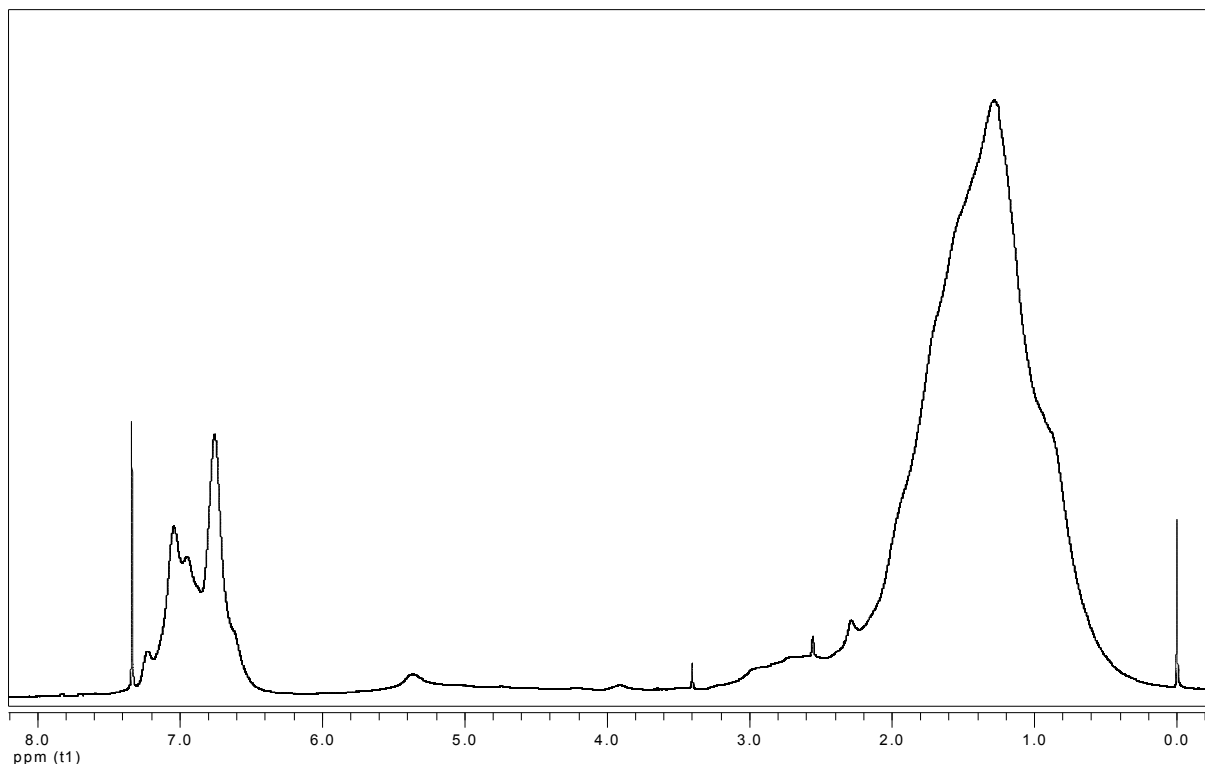
FIGURA 31 - ESPECTRO DE ^1H -RMN DO PBLH-FENOL 117 °C 10 h [400 MHz, $\text{CDCl}_3/\text{DMSO-d}_6$]FIGURA 32 - ESPECTRO DE ^1H -RMN DO PBLH-FENOL 117 °C 15 h [400 MHz, $\text{CDCl}_3/\text{DMSO-d}_6$]

FIGURA 33 - ESPECTRO DE ^1H -RMN DO PBLH-FENOL 117 °C 20 h [400 MHz, $\text{CDCl}_3/\text{DMSO-d}_6$]

A determinação da composição percentual dos comonômeros presentes nas estruturas dos copolímeros PBLH-Fenol por ^1H -RMN de 400 MHz, somente foi possível através da adição de algumas gotas de DMSO deuterado dentro do tubo contendo a solução do copolímero em CDCl_3 . Desta forma, o sinal do clorofórmio registrado em 7,24 ppm é deslocado para fora da região dos sinais dos hidrogênios aromáticos, possibilitando a determinação percentual das unidades dos éteres arílicos.

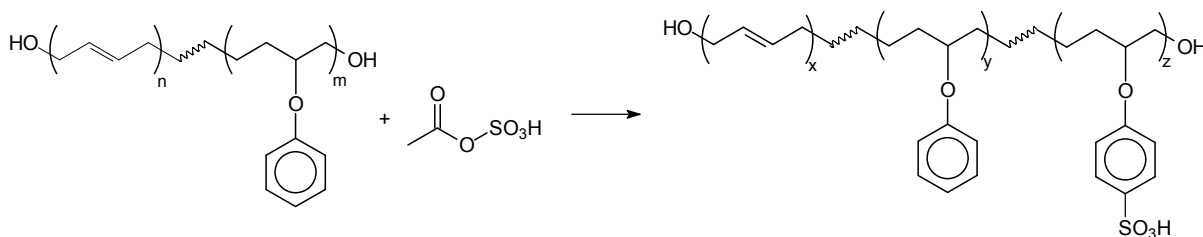
Nos copolímeros PBLH-Fenol 56 e 73, a determinação da composição de todos os comonômeros é facilmente calculada pela integração das áreas dos picos dos hidrogênios olefínicos das unidades 1,2 e 1,4 e dos hidrogênios aromáticos. Para os demais copolímeros de PBLH-Fenol (80, 98 e 117), a quantificação das

unidades 1,2 na estrutura é bastante comprometida, devido à resolução de sua área no espectro de $^1\text{H-RMN}$, por consequência da baixa concentração destas unidades.

Desta forma, só é possível a quantificação das unidades de éteres arílicos e das unidades 1,4 fazendo uma relação de unidades de éteres aromáticos introduzidos e das unidades 1,4 remanescentes nas estruturas dos copolímeros, desprezando a presença das unidades 1,2. Um exemplo claro de que isso é possível, foi através de comparação de dois cálculos realizados, utilizando o PBLH-Fenol 73. Na primeira situação, o cálculo leva em consideração a presença das unidades 1,2 da estrutura do copolímero, gerando o percentual de 1,2% destas unidades e 20,9% das unidades 1,4 (Item 3 da Tabela 4). No cálculo da segunda situação, leva-se somente em consideração a presença das unidades 1,4 da estrutura, como sendo o teor total de ligações duplas do copolímero, fornecendo um erro de apenas 1,2% (Item 4 da Tabela 4).

De acordo com os resultados da Tabela 4, é possível afirmar que o aumento da temperatura na síntese do derivado PBLH-Fenol promove o aumento do teor de anéis aromáticos no copolímero.

4.8 - OBTENÇÃO DO POLÍMERO SULFONADO



A sulfonação é definida como uma reação de substituição usada para ligar covalentemente o grupo iônico -SO₃H em uma molécula orgânica, podendo ser feita em meio heterogêneo, onde o polímero e o agente sulfonante existem em fases diferentes, ou em meio homogêneo, usando solventes clorados ou hidrocarbonetos [KUCERA & JANCAR, 1988].

Para a obtenção de materiais poliméricos sulfonados, a literatura apresenta o sulfato de acetila como um agente de sulfonação menos oxidante, quando comparado com reagentes tradicionais tais como o ácido clorossulfônico e o ácido sulfúrico concentrado e fumegante, podendo assim aumentar a chance de se preservar ao máximo a integridade estrutural do material, visando a obtenção de variados e elevados teores de grupamentos sulfônicos, sem comprometimento das demais propriedades desejadas.

A reação de sulfonação do PBLH-Fenol foi realizada usando como base, uma metodologia amplamente empregada para sulfonação do poliestireno com o sulfato de acetila como agente sulfonante [MARTINS *et al.*, 2003; SMITHA *et al.*, 2003; SOLDI, 2006].

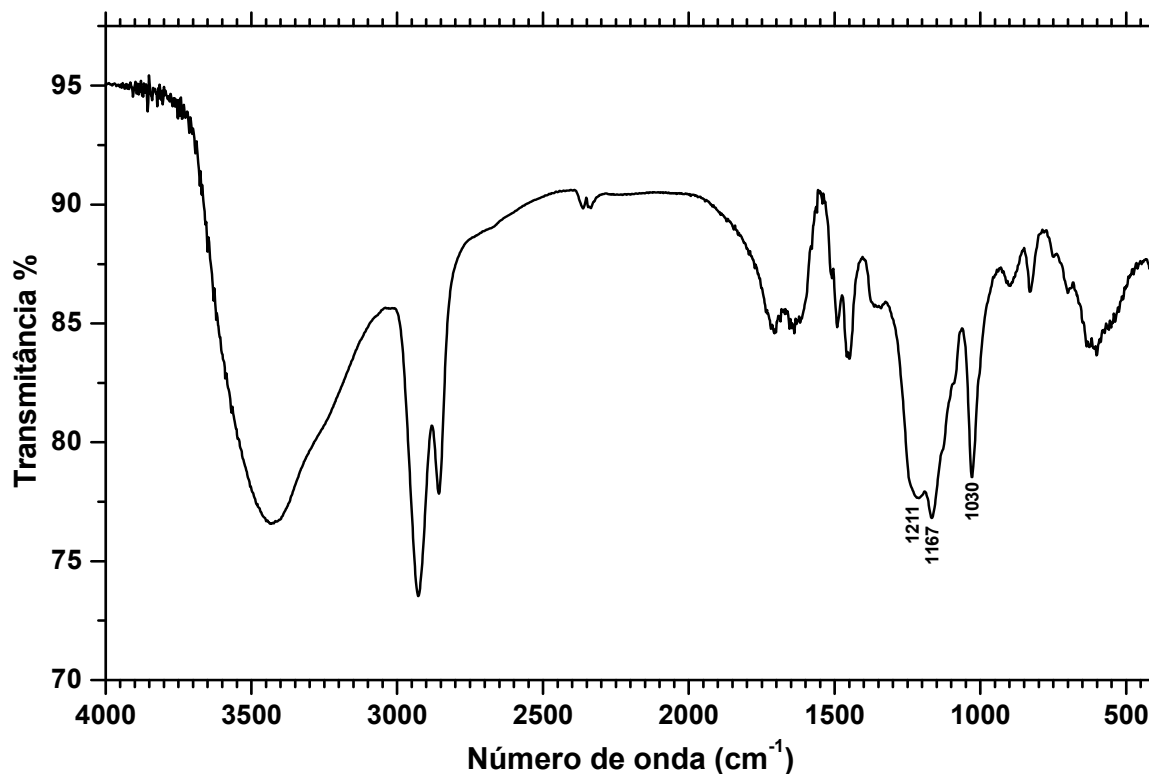
Para os copolímeros PBLH-Fenol 56 e 73 foram observados que após a reação de sulfonação com sulfato de acetila, houve a formação de ligações cruzadas

nos produtos. A reticulação fez com que os produtos se tornassem insolúveis em todos os solventes utilizados no laboratório, dificultando, inclusive, a caracterização.

Para os produtos da reação de sulfonação dos copolímeros PBLH-Fenol (80, 98 e 117) com sulfato de acetila, foram observados que após o término da reação, houve a formação de um sólido de coloração escura. Este sólido foi purificado utilizando metanol como solvente e precipitado em tolueno. Esta etapa de purificação foi realizada por mais duas vezes para a retirada de todo o ácido.

Comparando-se os espectros de FTIR dos produtos PBLH-Fenol e dos produtos da sulfonação do PBLH-Fenol (Figuras 24 e 34) pode-se observar, principalmente, em 1211 cm^{-1} a vibração de estiramento assimétrico relativo ao grupo SO_2 , em 1030 cm^{-1} a vibração do anel fenílico contendo um grupo sulfonato e em 1167 cm^{-1} a vibração do ânion sulfonato ligado ao anel fenílico.

FIGURA 34 - ESPECTRO NO INFRAVERMELHO DOS PRODUTOS DA REAÇÃO DE SULFONAÇÃO DO PBLH-FENOL



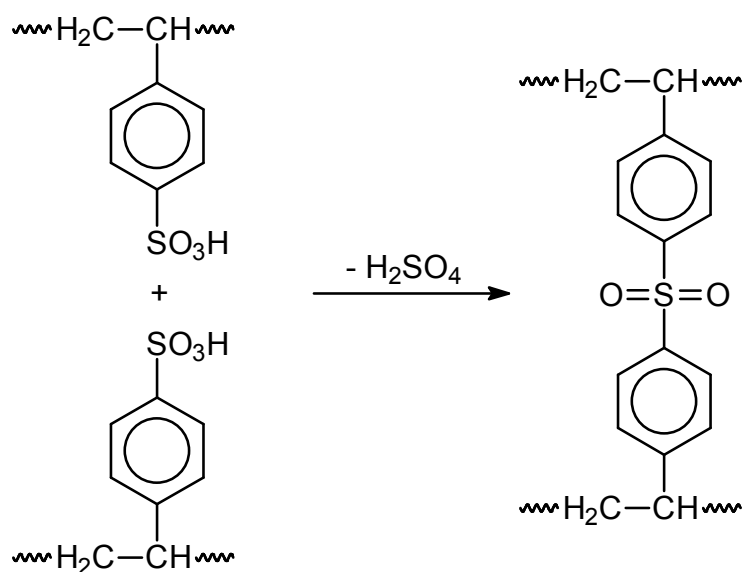
4.9 - FORMAÇÃO DA MEMBRANA PBLH-FENOL SULFONADA

Nos produtos da sulfonação do PBLH-Fenol com sulfato de acetila, foi observado que após a etapa de secagem, a aparência dos produtos apresentava um aspecto de material úmido. Este comportamento foi atribuído à presença de H_2SO_4 gerado através da formação de ligações cruzadas do tipo sulfona, fruto da reação entre dois grupos sulfônicos presentes em diferentes unidades de anéis aromáticos (Figura 35).

Esta suspeita foi confirmada através da determinação do teor de grupos sulfônicos no polímero, antes e depois da etapa de aquecimento. Após o aquecimento a membrana foi exaustivamente lavada com água deionizada e acidez foi determinada tanto na membrana seca quanto na água de lavagem. Foi observada queda do teor de grupos sulfônicos na membrana, compatível com a concentração de H_2SO_4 na fase aquosa.

Diversos trabalhos são encontrados na literatura a respeito da formação de ligações cruzadas em poliestireno sulfonado, mostrando que a tendência da formação destas ligações está relacionada ao aumento dos grupos sulfônicos ao longo da cadeia polimérica, assim como à reação do polímero com o agente de sulfonação em altas concentrações, e ainda, ao emprego de altas temperaturas. Estudos recentes demonstraram que em reações de sulfonação de amostras de poliestireno conduzidas em temperaturas entre 70 e 80 °C foi observado cerca de 30% de ligações cruzadas, enquanto que em temperaturas de reação entre 150 e 200 °C, o teor de ligações cruzadas aumenta para aproximadamente 50% [THEODOROPOULOS *et al.*, 1992 e 1993; KUCERA & JANCAR, 1998; MARTINS *et al.*, 2003; SOLDI, 2006].

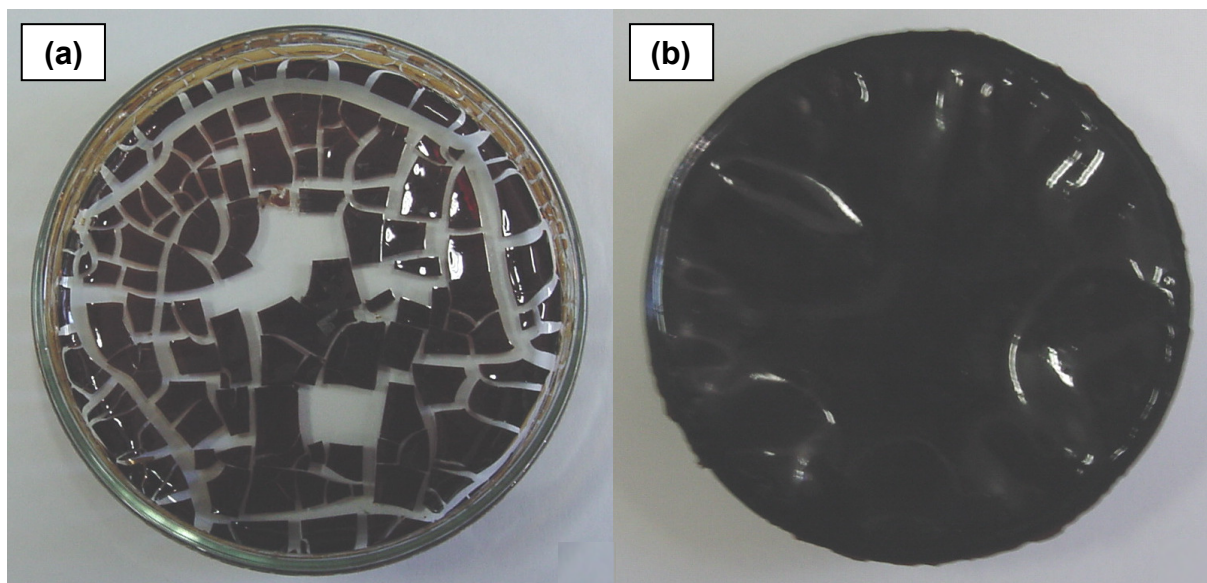
FIGURA 35 - REPRESENTAÇÃO DA LIGAÇÃO CRUZADA DO TIPO SULFONA EM POLIESTIRENO SULFONADO



As membranas foram produzidas a partir de polímeros em solução, vertidos sobre molde de vidro horizontal. A evaporação do solvente foi realizada de forma lenta e gradual visando à obtenção de membranas homogêneas em termos de estrutura física e espessura [SMITHA *et al.*, 2003].

Os copolímeros sulfonados foram primeiramente solubilizados com metanol, mas a utilização deste solvente não gerou membranas homogêneas, e sim um material fragmentado. O metanol apresenta uma temperatura de ebulição muito próxima da temperatura de formação das ligações sulfona. Em razão disso, foi utilizado o 1-propanol como solvente que apresenta uma temperatura de ebulição mais elevada que a temperatura de formação das ligações cruzadas. Desta forma foram obtidas membranas homogêneas Figura 36.

FIGURA 36 - MEMBRANAS POLIMÉRICAS PBLH-FENOL PREPARADAS COM (a) METANOL E (b) 1-PROPANOL



A determinação do teor de grupamentos sulfônicos, presente no material sulfonado foi realizado através de volumetria de neutralização [WEISS *et al.*, 1991; ZHANG *et al.*, 2000; COUTINHO *et al.*, 2001; ARTHANAREESWARAN *et al.*, 2004; MIKHAILENKO *et al.*, 2004] tendo sido comprovada a maior eficiência do método da retro-titulação [CÉSAR-OLIVEIRA, 2002; WYKROTA, 2004; SOLDI, 2006]. Neste método, o material sulfonado foi deixado reagir com excesso de uma solução aquosa padronizada de NaOH e, posteriormente, a quantidade de base que não reagiu com os grupamentos ácido sulfônico foi determinada por titulação direta com solução aquosa ácida padronizada. Os resultados da titulação foram convertidos em mmol SO₃H/g de polímero seco. Os produtos das reações de sulfonação, realizadas nas condições descritas, apresentaram um teor de grupos sulfônicos relatado na Tabela 5.

TABELA 5 - DETERMINAÇÃO DO TEOR DE GRUPOS SULFÔNICOS PRESENTES NA MEMBRANA PBLH-FENOL SULFONADA

Copolímero	Teor de $-\text{SO}_3\text{H}$ na membrana (mmol $\text{SO}_3\text{H/g}$ de polímero seco)
PBLH-Fenol 80	2,38
PBLH-Fenol 98	2,54
PBLH-Fenol 117	2,82

De acordo com os dados da Tabela 5, o teor de grupos sulfônicos presente no material polimérico é muito superior ao encontrado em membranas comerciais utilizadas em células a combustível (0,6 – 1,2 mmol/g).

O teor de $-\text{SO}_3\text{H}$ aumentou como era esperado, à medida que aumentou o teor de anéis aromáticos no polímero. Nas condições experimentais utilizadas foi possível obter variados graus de sulfonação. Considerando os valores máximos de introdução de fenol e sulfonação de anéis aromáticos é possível obter para o PBLH-Fenol sulfonado um valor máximo de 4,39 mmol $\text{SO}_3\text{H/g}$ de polímero seco.

Como mostrado na Tabela 5, os materiais poliméricos desenvolvidos apresentaram um grande potencial para o aumento do teor de grupos sulfônicos que poderá ser alcançado com os ajustes adequados nos procedimentos experimentais.

5 - CONSIDERAÇÕES FINAIS

Nos primeiros estudos da modificação do PBLH foi enfocada a reatividade de seus grupamentos hidroxílicos, através de reações de esterificação e transesterificação. Através do procedimento experimental desenvolvido, foram obtidos ésteres poliméricos com características estruturais e propriedades físico-químicas distintas, derivados de ácidos graxos, aromáticos e insaturados ampliando as possibilidades de aplicação do PBLH.

Visando a utilização como macromônômeros, os ésteres poliméricos foram submetidos a reações de copolimerização com estireno, que geraram membranas poliméricas de características variadas. Entretanto, a sulfonação dos copolímeros, visando a produção de membranas para a aplicação em PEMFC, levou à degradação oxidativa destes materiais devido às ligações duplas olefínicas, oriundas da estrutura do PBLH.

As reações de bromação investigadas poderiam permitir a extinção das ligações duplas, a introdução de novos grupos funcionais e de substituintes no esqueleto polimérico (como anéis aromáticos, por exemplo) assim como a introdução de átomos de flúor, por interconversão de haletos, o que poderia aumentar a estabilidade química da membrana tornando-a estruturalmente mais parecida com a membrana Nafion[®], de matriz perfluorocarbônica. Por terem apresentado resultados pouco satisfatório, o estudo destas reações foi temporariamente suspenso e deu-se início à investigação de outras reações de modificação química do PBLH.

A redução total das ligações duplas do PBLH foi realizada através da hidrogenação utilizando *p*-toluenossulfonilhidrazida. O PBLH hidrogenado foi submetido à reação de transesterificação com metacrilato de metila para a obtenção de um éster polimérico, sendo copolimerizado com estireno. Este copolímero foi utilizado em ensaios iniciais para a reação de sulfonação e apresentou uma boa resistência à degradação oxidativa.

A reatividade dos grupos funcionais do PBLH foi também investigada através de reações de tosilção, eterificação e hidratação. A hidratação das ligações duplas visava aumentar o teor de hidroxilas, que poderiam ser transformadas em outros grupos funcionais e, conseqüentemente, possibilitar a produção de novos materiais poliméricos derivados do PBLH. A eterificação das hidroxilas poderia permitir a produção de macromônmeros e a introdução de diversos substituintes na cadeia polimérica, através de um grupo funcional quimicamente mais resistente que o grupo éster, por exemplo. A formação de tosilato visava facilitar a transformação das hidroxilas alcoólicas em outros grupos funcionais. Em todos os casos, diversas condições experimentais foram investigadas, sem sucesso. Sendo assim, o estudo destas reações será contemplado em um futuro projeto de pesquisa.

Uma outra forma de redução do teor de ligações duplas do PBLH foi investigada através da reação com fenol na presença de um catalisador ácido, obtendo um produto derivado - éter de arila.

Nos produtos obtidos pela reação do PBLH e o fenol, possibilitou a introdução parcial de anéis aromáticos variando de 50 a 93%. Estes anéis aromáticos foram submetidos à reação de sulfonação utilizando o sulfato de acetila como agente sulfonante

Para a formação de membranas poliméricas, inicialmente o PBLH-Fenol foi solubilizado em 1-propanol e esta solução foi vertida em um molde de vidro, sendo levada em estufa a 80°C para a formação de ligações cruzadas do tipo sulfona. Desta forma, foram obtidas membranas poliméricas homogêneas, apresentando um teor de grupos sulfônicos de 2,4, 2,5 e 2,8 mmol/g de polímero seco para os copolímeros sulfonados de PBLH-Fenol 80, 98 e 117, respectivamente.

6 - BIBLIOGRAFIA

- AGNELLI, J. A. M. **Síntese e propriedades de poliuretanos obtidos a partir polibutadieno líquido hidroxilado e de seus derivados hidrogenados.** Tese de Doutorado. IMA/UFRJ, 1983.
- ALBERTI, G. *et al.* Polymeric proton conducting membranes for medium temperature fuel cells (110–160°C). **Journal of Membrane Science.** v. 185, p. 73, 2001.
- ALVARES, D. R. S.; LUCAS, E. F. Chemical structure effect of (meth)acrylic ester copolymers and modified poly(ethylene-co-vinyl acetate) copolymer on paraffin deposition prevention in crude oil. **Petroleum Science Technology.** v. 18, p. 195-202, 2000.
- APPLEBY, A. J. Fuel cell technology: status and future prospects. **Energy.** v. 21, p. 521-653, 1996.
- ARTHANAREESWARAN, G.; SRINIVASAN, K.; MAHENDRAN, R.; MOHAN, D. Studies on cellulose acetate and sulfonated poly(ether ether ketone) blend ultrafiltration membranes. **European Polymer Journal.** v. 40, p. 751-762, 2004.
- BRAR, A. S.; SAINI, A. K. Sequence determination in MMA-EMA copolymers by ¹³C-NMR. **Journal of Applied Polymer Science.** v. 32, p. 4607-4613, 1986
- CANEVAROLO JR., S. V. **Técnicas de caracterização de polímeros.** São Paulo, Artliber Editora, 2004.
- CARRETTA, N. *et al.* Ionomeric membranes based on partially sulfonated poly(styrene): synthesis, proton conduction and methanol permeation. **Journal of Membrane Science.** v. 166, p. 189, 2000.

- CÉSAR-OLIVEIRA, M. A. F. **Poli(met)acrilatos: Síntese, Caracterização e Avaliação do Desempenho como Redutores de Ponto de Fluidez de Petróleo Brasileiro**. Tese Doutorado. Instituto de Química UFRJ, RJ, Brasil, 2002.
- CHAKRABARTI, A.; SHARMA, M. M. Cationic ion exchange resins as catalyst. **Reactive Polymers**. v. 20, p. 1, 1993.
- CHEN, S. *et al.* Ion exchange resin/polystyrene sulfonate composite membranes for PEM fuel cells. **Journal of Membrane Science**. v. 243, p. 327, 2004.
- COUTINHO, F. B. M.; REZENDE, S. Catalisadores sulfônicos imobilizados em polímeros: Síntese, caracterização e avaliação. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**. v. 11, p. 222-233, 2001.
- CUI, W. *et al.* Development and characterization of ion-exchange polymer blend membranes. **Separation and Purification Technology**. v. 14, p. 145, 1988.
- CURTIN, D. E. *et al.* Advanced materials for improved PEMFC performance and life. **Journal of Power Sources**. v. 131, p. 41-48, 2004.
- DE PAOLI, M. A. **Estudo do mecanismo da foto-oxidação do polibutadieno BR-45**. Tese de Livre-Docência. IQ/UNICAMP, 1982.
- FLINT, S. D.; SLADE, R. C.T. Investigation of radiation-grafted PVDF-g-polystyrene-sulfonic-acid ion exchange membranes for use in hydrogen oxygen fuel cells. **Solid State Ionics**. v. 97, p. 299, 1997.
- FRIEDMAN, L.; LITTLE, R. L.; REICHLE, W. R. *p*-Toluenesulfonylhydrazide. **Organic Syntheses**. Coll. Vol. 5, p. 1055, 1960. Disponível em: <<http://www.orgsyn.org/orgsyn/prep.asp?prep=cv5p1055>> Acesso em: 19 nov. 2004.

- FUEL CELL HANDBOOK (Seventh Edition), **National Energy Technology Laboratory**, U.S. Department of Energy, 2004.
- GENIES, C. *et al.* Soluble sulfonated naphthalenic polyimides as materials for proton exchange membranes. **Polymer**. v. 42, p. 359, 2001.
- GERBASE, A. E. *et al.* Polymers oxidation with VO(acac)₂ complex. **Catalysis Today**. v. 57, p. 241, 2000.
- GOMES NETO, E. H. **Hidrogênio, Evoluir Sem Poluir: a era do hidrogênio, das energias renováveis e das células a combustível**. Curitiba: Brasil H2 Fuel Cell Energy, 2005.
- GOULD, K. A.; LONG, R. B. O-Alkylation of phenols for upgrading of coal-derived liquids. 1. Reaction of phenols with branched olefins. **Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals**. v. 22, p. 321-329, 1983.
- GREENWOOD, F. L.; KELLERT, M. D.; SEDLAK, J. 4-Bromo-2-heptene. **Organic Syntheses**. Coll. Vol. 4. p. 108, 1963. Disponível em: <<http://www.orgsyn.org/orgsyn/pdfs/CV4P0108.pdf>> Acesso em: 05 out. 2006.
- HEFFERNAN, J. G.; SHERRINGTON, D. C. Optimization of polymer-supported oligoethers as solid-liquid phase transfer catalysts. **Tetrahedron Letters**. v. 24, p. 1661, 1983.
- HOLLEBEN, M. L. A. von; CALCAGNO, C. I. W.; MAULER, R. S. Métodos para a hidrogenação de ligações olefínicas em polímeros. **Química Nova**. v. 22, p. 218-228, 1999.
- HÜNIG, S.; MULLER, H. R.; THIER, W. The chemistry of diimide. **Angewandte Chemie International Edition**. v. 34, p. 271-280, 1965.

- KERRES, J. A. Development of ionomer membranes for fuel cells. **Journal of Membrane Science**. v. 185, p. 3-27, 2001.
- KOBAYASHI, T.; RIKUKAWA, M.; SANUI, K.; OGATA, N. Proton-conducting polymers derived from poly(ether-etherketone) and poly(4-phenoxybenzoyl-1,4-phenylene). **Solid State Ionics**. v. 106, p. 219, 1998.
- KREUER, K. D. On the development of proton conducting polymer membranes for hydrogen and methanol fuel cells. **Journal of Membrane Science**. v. 185, p. 29, 2001.
- KUCERA, F.; JANCAR, J. Homogenous and heterogeneous sulfonation of polymers: a review. **Polymer Engineering and Science**. v. 38, p. 1-12, 1998.
- LANDINI, D.; ROLLA, F. Addition of hydrohalogenic acids to alkenes in aqueous-organic, two-phase systems in the presence of catalytic amounts of onium Salts. **Journal of Organic Chemistry**. v. 45, p. 3527, 1980.
- LIU, F. *et al.* Development of novel self-humidifying composite membranes for fuel cells. **Journal of Power Sources**. v. 124, p. 81, 2003.
- MARTINS, C. R.; RUGGERI, G.; DE PAOLI, M. A., Synthesis in pilot plant scale and physical properties of sulfonated polystyrene. **Journal of the Brazilian Chemical Society**. v. 14, p. 797-802, 2003.
- MAULER, R. S.; GALLAND, G. B.; SAMIOS, D.; TOKUMOTO, S. Functional group determination in hydroxilated polymers. **European Polymer Journal**. v. 31, p. 51, 1995.
- MEHTA, V.; COOPER, J. S. Review and analysis of PEM fuel cell design and manufacturing. **Journal of Power Sources**. v. 114, p. 32, 2003.

- MIKHAILENKO, S. D.; WANG, K.; KALIAGUINE, S.; XING, P. Proton conducting membranes on cross-linked sulfonated poly(ether ether ketone) (SPEEK). **Journal of Membrane Science**. v. 233, p. 93-99, 2004.
- MILLER, C. E. Hydrogenation with diimide. **Journal of Chemical Education**. v. 42, p. 254- 259, 1965.
- PÉREZ, M.; RONDA, J. C.; REINA, J. A.; SERRA, A. Synthesis of functional polymers by chemical modification of PECH and PECH-PEO with substituted phenolates. **Polymer**. v. 42, p. 1, 2001.
- PERRIN, D. D.; ARMAREGO, W. L. F. **Purification of Laboratory Chemicals**, New York: Pergamon Press, 3ed.,1988.
- PETROFLEX S/A. **LIQUIFLEX H, descrição do produto**. Disponível em: <<http://www.petroflex.com.br/liquih.htm>> Acesso em: 23 set. 2002.
- PHAM, S.; BURCHILL, P. J. Toughening of vinyl ester resins with modified polybutadienes. **Polymer**. v. 36, p. 3279, 1995.
- RAO, H. S. P.; SENTHILKUMAR, S. P. Synthesis of allyl & benzyl ethers from alcohol & phenols. **Proceedings – Indian Academy of Science**. v. 113, p. 191, 2001.
- RESENDE, L. C. **Envelhecimento de propelente compósito à base de polibutadieno líquido hidroxilado**. Tese de Doutorado. IQ/UNICAMP, 2001.
- RIBEIRO, S. K. **Transporte Sustentável: alternativas para ônibus urbanos**. Rio de Janeiro, Ed. COPPE/UFRJ, 2001.
- RIEGEL, B.; WITTCOFF, H. Pyridinium analogs of the pressor amines. I. The benzene series. **Journal of the American Chemical Society**. v. 68, p. 1805, 1946.

- RIKUKAWA, Y.; SANUI, K. Proton-conducting polymer electrolyte membranes based on hydrocarbon polymers. **Progress in Polymer Science**. v. 25, p. 1463-1502, 2000.
- SADEGHI, G. M. M. *et al.* Determination of the microstructure of polybutadiene-ol back-bone by FTIR and NMR spectroscopy. **Iranian Polymer Journal**. v. 12, p. 515-521, 2003.
- SADEGHI, G. M. M.; MORSHEDIAN, J.; BARIKANI, M. Determination of OH-number and functionality of polybutadiene-ol by FTIR and NMR spectroscopy. **Polymer Testing**. v. 22, p. 165, 2003.
- SANDRI, C. G.; CÉSAR-OLIVEIRA, M. A. F.; OLIVEIRA, A. R. S.; TRINDADE, E. M.; ZAWADZKI, S. F. Funcionalização do polibutadieno líquido hidroxilado (PBLH). **Anais do X Encontro Regional de Química**. p. 340, 2003.
- SAUK, J. *et al.* Grafting of styrene on to Nafion membranes using supercritical CO₂ impregnation for direct methanol fuel cells. **Journal of Power Sources**. v. 132, p. 59, 2004.
- SHANG, J. *et al.* Proton-conducting composite membranes derived from sulfonated hydrocarbon and inorganic materials. **Journal of Power Sources**. v. 124, p. 18-25, 2003.
- SMITHA, B.; SRIDHAR, S.; KHAN, A. A. Solid polymer electrolyte membranes for fuel cell applications - a review. **Journal of Membrane Science**. v. 259, p. 10-26, 2005.
- SMITHA, B.; SRIDHAR, S.; KHAN, A. A. Synthesis and characterization of proton conducting polymer membranes for fuel cells. **Journal of Membrane Science**. v. 225, p. 63-76, 2003.

- SOLDI, R. A. **Síntese e caracterização de catalisadores poliméricos ácidos, a partir da reciclagem química de poliestireno, e avaliação na síntese de biodiesel em fase heterogênea.** Dissertação de Mestrado. DQ/UFPR, 2006.
- SONG, C. Fuel processing for low-temperature and high-temperature fuel cells. Challenges, and opportunities for sustainable development in the 21st century. **Catalysis Today.** v. 77, p. 17-49, 2002.
- STEVENS, D. R. Preparation of tert-butyl aryl ethers **Journal of Organic Chemistry.** v. 20, p. 1232-1236, 1955.
- TAKAHASHI, M. F. K.; DINIZ, M. F. Avaliação por espectroscopia no infravermelho da microestrutura de poliuretano baseado em resina polibutadiênica hidroxilada. **Eclética Química.** v. 27, 2002.
- THEODOROPOULOS, A. G.; BOURANIS, D. L.; VALKANAS, G. N. Efficient, "one-pot" synthesis of suspension crosslinked sulfonated polystyrene via a Friedel-Crafts reaction. **Journal of Applied Polymer Science.** v. 46, p. 1461-1465, 1992.
- THEODOROPOULOS, A. G.; TSAKALOS, V. T.; VALKANAS, G. N. Sulfone-type crosslinks in sulfonation of macronet polystyrene backbone. **Polymer.** v. 34, p. 3905-3910, 1993.
- TOLMASQUIM, M. T. **Fontes renováveis de energia no Brasil.** Rio de Janeiro, Editora Interciência Ltda, 2003.
- TRAYNHAM, J. G.; PASCUAL, O. S. Additions of hydrogen bromide to methylenecycloalkanes. **Journal of Organic Chemistry.** v. 21, p. 1362, 1956.

- VARGHESE, A.; SCARIAH, K. J.; BERA, S. C.; RAO, M. R.; SASTRI, K. S. Processability characteristics of hydroxy terminated polybutadienes. **European Polymer Journal**. v. 32, p. 79, 1996.
- VILAR, V. D. **Química e tecnologia dos poliuretanos**. Disponível em: <<http://www.poliuretanos.com.br/livro/livro.htm>> Acesso em: 03 nov. 2004.
- VOGEL, A. I.; LEICESTER, J.; MACEY, W. A. T. *n*-Hexyl fluoride. **Organic Syntheses**. Coll. Vol. 4. p. 525, 1963. Disponível em: <<http://www.orgsyn.org/orgsyn/pdfs/CV4P0525.pdf>> Acesso em: 05 out. 2006.
- WANG, S. S. *p*-Alkoxybenzyl alcohol resin and *p*-alkoxybenziloxy carbonylhydrazide resin for solid phase synthesis of protected peptide fragments. **Journal of the American Chemical Society**. v. 95, p. 1328, 1973.
- WEISS, R. A.; SEN, A. Block copolymer ionomers: 1. Synthesis and physical properties of sulphonated poly(styrene-ethylene/butylenes-styrene). **Polymer**. v. 32, p. 1867-1874, 1991.
- WEISSBERG, A. *et al.* Williamson ether synthesis on solid support: substitution versus elimination. **Journal of Combinatorial Chemistry**. v. 3, p. 154, 2001.
- WYKROTA, R. **Poli(estireno-divinilbenzeno) Funcionalizado na Regeneração de Óleo Mineral Isolante Envelhecido: Remoção de Produtos de Oxidação**. Dissertação de Mestrado, DQ/UFPR, 2004.
- YANG, J. M.; LAI, W. C.; LIN, H. T. Properties of HTPB based polyurethane membrane prepared by epoxidation method. **Journal of Membrane Science**. v. 183, p. 37, 2001.

- YANG, J. M.; LIN, H. T.; LAI, W. C. Properties of modified hydroxyl-terminated polybutadiene based polyurethane membrane. **Journal of Membrane Science**. v. 208, p. 105, 2002.
- YU, J. *et al.* Degradation mechanism of polystyrene sulfonic acid membrane and application of its composite membrane in fuel cells. **Journal of Power Sources**. v. 4937, p. 1-6, 2002.
- ZAIDI, S. M. J.; MIKHAILENKO, S. D.; ROBERTSON, G. P.; GUIVER, M. D.; KALIAGUINE, S. Proton conducting composite membranes from polyether ether ketone and heteropolyacids for fuel cell applications. **Journal of Membrane Science**. v. 173, p. 17-34, 2000.
- ZHANG, G.; LIU, L.; WANG, H.; JIANG, M. Preparation and association behavior of diblock copolymer ionomers based on poly(styrene-*b*-ethylene-*co*-propylene). **European Polymer Journal**. v. 36, p. 61-68, 2000.
- ZHANG, X.; LIU, S.; YIN, J. Synthesis and characterization of a new block copolymer for proton exchange membrane. **Journal of Membrane Science**. v. 258, p. 78, 2005.