

AGNE ROANI DE CARVALHO

UTILIZAÇÃO DE GLICEROL NA RECICLAGEM QUÍMICA DE PET  
VISANDO A PRODUÇÃO DE POLIÉSTERES SULFONADOS

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<sup>a</sup>. Dr.<sup>a</sup> Maria Aparecida Ferreira César-Oliveira

CURITIBA

2011

Dedico este Trabalho aos meus pais:

Roni Enara Teresinha Rodrigues e José Wilmar Carvalho.

O homem interior se renova sempre. A luta enriquece-o de experiência, a dor aprimora-lhe as emoções e o sacrifício tempera-lhe o caráter.

(Chico Xavier)

## AGRADECIMENTOS

A realização deste Trabalho contou com a ajuda e o apoio de várias pessoas a quem pretendo dedicar algumas linhas:

Agradeço especialmente à Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Maria Aparecida Ferreira César-Oliveira, pela orientação ao longo dos anos, apoio, confiança, incentivo, ensinamentos e conhecimentos que me foram transmitidos, pela forma como analisou, criticou e orientou este Trabalho e a elaboração desta dissertação.

Ao M.Sc. Angelo Roberto dos Santos Oliveira, pela orientação, amizade, ensinamentos, paciência, atenção e dedicação dispensada ao longo dos anos e durante o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Alfredo Ricardo Marques de Oliveira (DQUI/UFPR), à Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Ana Luísa Lacava Lordello (DQUI/UFPR) e ao Prof. Dr. Marcos Lopes Dias (IMA/UFRJ) pelas valiosas contribuições como membros componentes da Banca Examinadora.

Às instituições de fomento, CNPq e FINEP, pelo apoio financeiro para a execução deste Trabalho, e à CAPES pela concessão da bolsa.

À Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Sônia Faria Zawadzki, pelas análises por DSC.

Ao Laboratório de Análises de Minerais e Rochas (LAMIR) pelas análises termogravimétricas.

Aos colegas de laboratório, pelo apoio, amizade e companheirismo, a todos aqueles que passaram e aos que continuam presentes em todos os momentos: Angelo, Aline Muniz, Alysson, Carolina Tozzi, Cida, Fernando, George, Grece, Heveline, João Vitor, Juliana Kloss, Mariana, Márcia, Michel, Murian, Orlando,

Patrícia, Rafael, Reinaldo, Ronilson, Sérgio, Simone, Sônia, Tatiana, Tiago, Victor Hugo, Vinícius, Vítor.

A todos os alunos do LABPOL pela experiência de ter trabalhado com pessoas sérias e competentes o suficiente para tornar as horas de trabalho descontraídas e produtivas. Cada página deste documento tem um pouco de cada um de vocês: Aline, Angelo, George, Orlando, Vinícius e Vítor.

Aos grandes amigos Ana Cristina Trindade Cursino, Ana Paula Pitarelo, Daiane Szczerbowski, Danielle Szczerbowski, Diogo Montes Vidal, Emir Bolzani Saad, Guilherme Purcote dos Santos, Juliana Paula da Silva, Larissa de Oliveira Sassi, Murilo Belini Marcondes de Mello, Rafael Augusto Soldi e Sergio Humberto Domingues que estiveram sempre presentes durante a realização deste Trabalho, pelo ombro amigo nas horas difíceis, pela força, apoio, dedicação e amizade em todos os momentos.

Às amizades que se fizeram dentro do Departamento de Química e se estendem às atividades externas à Universidade, especialmente: Mayara Evelyn Vendramin, Patrícia Arianne Cornelsen, Cláudio Batista Ciulik, José Guedin Neto, George Hideki Sakae, Aline Silva Muniz, Vítor Vlnieska, Cleverson Rogério Princival e Matilte Halma.

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.

À Cida, primeiramente pela oportunidade desde a Iniciação Científica de trabalhar, desenvolver minhas habilidades e aprender durante esses cinco anos como sua orientada. Agradeço pelo carinho, apoio e dedicação e principalmente

pelos conselhos como amiga em todas as horas, tornando a caminhada mais confortável. Meu imenso obrigado!

Aos meus irmãos Ezequiel e Giovan pela infância maravilhosa e companheirismo até os dias de hoje.

Agradeço especialmente aos meus pais, Roni Enara Teresinha Rodrigues e José Wilmar Carvalho, pelo enorme apoio, confiança e compreensão em todos os momentos, estando longe ou perto, sem os quais a realização deste Trabalho não teria sido possível.

A todos o meu sincero carinho e agradecimento.

## ÍNDICE

ÍNDICE DE FIGURAS.....	VI
ÍNDICE DE TABELAS.....	IX
LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS.....	X
RESUMO .....	XIII
ABSTRACT.....	XV
1 - INTRODUÇÃO.....	1
1.1 - BIODIESEL.....	3
1.2 - GLICEROL .....	5
1.3 - PET .....	6
1.3.1 - <i>Reciclagem de PET</i> .....	9
1.4 - CÉLULAS A COMBUSTÍVEL .....	12
2 - OBJETIVOS .....	21
2.1 - OBJETIVO GERAL.....	21
2.2 - OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	21
3 - MATERIAL E MÉTODOS .....	22
3.1 - REAGENTES.....	22
3.2 - EQUIPAMENTOS.....	23
3.3 - PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS.....	24
3.3.1 - <i>Síntese dos acetais do glicerol</i> .....	24
3.3.2 - <i>Tosilação dos acetais do glicerol</i> .....	25
3.3.3 - <i>Introdução do grupo fenóxi na estrutura dos acetais tosilados 2a e 2b</i>	26
3.3.4 - <i>Desproteção da mistura 3a e 3b – hidrólise dos acetais</i> .....	27
3.3.5 - <i>Síntese do cloreto de glicerila</i> .....	28

3.3.6 - Obtenção do éter fenílico derivado do glicerol (6).....	29
3.3.6 - Síntese dos poliésteres .....	30
3.3.7 - Síntese dos poliésteres sulfonados .....	31
3.3.8 - Formação de membrana .....	32
3.4 - ANÁLISES.....	32
3.4.1 - Índice de Acidez.....	32
3.4.2 - Índice de Hidroxila .....	33
3.4.3 - Espectroscopia na Região do Infravermelho (FTIR) .....	33
3.4.4 - Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN).....	34
3.4.5 - Análise Termogravimétrica (TGA).....	34
3.4.6 - Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	34
4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	36
4.1 - SÍNTESE DOS ACETAIS DO GLICEROL.....	36
4.2 - TOSILAÇÃO DOS ACETAIS DO GLICEROL.....	43
4.3 - INTRODUÇÃO DO GRUPO FENÓXI À ESTRUTURA DOS ACETAIS TOSILADOS 2A ....	46
4.4 - SÍNTESE DO CLORETO DE GLICERILA.....	48
4.5 - OBTENÇÃO DO ÉTER FENÍLICO DERIVADO DO GLICEROL (6) .....	49
4.6 - SÍNTESE DOS POLIÉSTERES.....	52
4.7 - SÍNTESE DOS POLIÉSTERES SULFONADOS.....	63
4.8 - PREPARAÇÃO DAS MEMBRANAS POLIMÉRICAS .....	69
5 - CONSIDERAÇÕES FINAIS E CONCLUSÕES.....	70
6 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	72

## ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1 - REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO DE TRIGLICERÍDEOS .....	4
FIGURA 2 - REAÇÕES ENVOLVIDAS NA PRODUÇÃO INDUSTRIAL DO PET .....	8
FIGURA 3 - REPRESENTAÇÃO DE UMA CÉLULA A COMBUSTÍVEL [COPIADA COM PERMISSÃO DO AUTOR FERRAZ, 2006].....	13
FIGURA 4 - ESTRUTURA QUÍMICA DA MEMBRANA POLIMÉRICA NAFION® (DUPONT) [ADAPTADO DE PEIGHAMBARDOUST <i>ET AL.</i> , 2010].....	17
FIGURA 5 - ESTRUTURAS QUÍMICAS DE MEMBRANAS POLIMÉRICAS BASEADAS EM POLÍMEROS HIDROCARBÔNICOS [ADAPTADO DE PEIGHAMBARDOUST <i>ET AL.</i> , 2010] .....	19
FIGURA 6 - REAÇÃO DE CONDENSAÇÃO DO GLICEROL COM BENZALDEÍDO .....	24
FIGURA 7 - REAÇÃO DE TOSILAÇÃO DA MISTURA 1A E 1B .....	25
FIGURA 8 - REAÇÃO DE SUBSTITUIÇÃO DO GRUPO TOSILA PELO ÉTER FENÍLICO .	26
FIGURA 9 - REAÇÃO DE HIDRÓLISE DOS ACETAIS .....	27
FIGURA 10 - REAÇÃO DE SÍNTESE DO CLORETO DE GLICERILA.....	28
FIGURA 11 - REAÇÃO DE SUBSTITUIÇÃO DO GRUPO CLORETO POR FENÓXI .....	29
FIGURA 12 - REAÇÃO DE SÍNTESE DOS POLIÉSTERES A PARTIR DO PET.....	30
FIGURA 13 - REAÇÃO DE SULFONAÇÃO DOS POLIÉSTERES.....	31
FIGURA 14 - ISÔMEROS CONFIGURACIONAIS DO COMPOSTO 1B .....	37
FIGURA 15 - ISÔMEROS CONFIGURACIONAIS DO COMPOSTO 1A .....	37
FIGURA 16 - POSSÍVEL MECANISMO PARA FORMAÇÃO DOS ACETAIS DE GLICEROL/BENZALDEÍDO [ADAPTADO DE SOLOMONS <i>ET AL.</i> , 2009].....	38

FIGURA 17 - EQUILÍBRIO ÁCIDO-CATALISADO ENTRE 1A E 1B (TRANSFORMAÇÃO CÍCLICA) [ADAPTADO DE DEUTSCH <i>ET AL.</i> , 2007].....	39
FIGURA 18 - ESPECTRO DE RMN DE <sup>1</sup> H DA MISTURA DE ISÔMEROS 1A E 1B [200 MHZ, CDCL <sub>3</sub> ].....	40
FIGURA 19 - ESPECTRO DE RMN DE <sup>1</sup> H DO ISÔMERO 1A [200 MHZ, CDCL <sub>3</sub> ].....	42
FIGURA 20 - ESPECTRO DE RMN DE <sup>1</sup> H DO ISÔMERO 2A [200 MHZ, CDCL <sub>3</sub> ].....	44
FIGURA 21 - ESTRUTURA DO COMPOSTO ( <i>E</i> )-2A .....	45
FIGURA 22 - PROPOSTA 1 PARA A OBTENÇÃO DO MONÔMERO .....	47
FIGURA 23 - PROPOSTA 2 PARA A OBTENÇÃO DO MONÔMERO .....	47
FIGURA 24 - ESPECTRO DE RMN DE <sup>1</sup> H DO GLICEROL [200 MHZ, MEOD] E DO COMPOSTO 5 [200 MHZ, CDCL <sub>3</sub> ].....	48
FIGURA 25 - ESPECTRO DE RMN DE <sup>1</sup> H DO COMPOSTO 6 [200 MHZ, CDCL <sub>3</sub> ].....	50
FIGURA 26 - ESPECTRO DE RMN DE <sup>13</sup> C DO COMPOSTO 6 [200 MHZ, CDCL <sub>3</sub> ].....	51
FIGURA 27 - EQUAÇÕES PARA O CÁLCULO DE M <sub>N</sub> .....	54
FIGURA 28 - ESPECTRO DE FTIR DO PET PURO.....	55
FIGURA 29 - ESPECTRO DE FTIR DO PET_220.....	56
FIGURA 30 - ESPECTRO DE FTIR DO PET_250.....	56
FIGURA 31 - ESPECTRO DE FTIR DO PET_270.....	57
FIGURA 32 - ESPECTRO DE FTIR DO PET_290.....	57
FIGURA 33 - CURVAS DE TGA DOS POLIÉSTERES .....	59
FIGURA 34 - CURVAS DE DSC DOS POLIÉSTERES .....	62
FIGURA 35 - ESQUEMA DE OBTENÇÃO DO SULFATO DE ACETILA.....	64
FIGURA 36 - ESPECTROS DE FTIR DOS POLIÉSTERES SULFONADOS .....	65

FIGURA 37 - CURVAS DE TGA DOS POLIÉSTERES SULFONADOS.....	66
FIGURA 38 - CURVAS DE DSC DOS POLIÉSTERES SULFONADOS.....	67

## ÍNDICE DE TABELAS

TABELA 1 - COMPARAÇÃO ENTRE AS TECNOLOGIAS DE CÉLULAS A COMBUSTÍVEL [FERRAZ, 2006; PEIGHAMBARDOUST ET AL., 2010; ZEN, 2008; BALDO, 2003] .....	14
TABELA 2. PROPRIEDADES DAS MEMBRANAS DE TROCA IÔNICA COMERCIAIS [ADAPTADO DE PEIGHAMBARDOUST <i>ET AL.</i> , 2010].....	20
TABELA 3. TESTES PARA SEPARAÇÃO DOS ISÔMEROS 1A E 1B .....	41
TABELA 4. DADOS DE $I_A$ , $I_{OH}$ E MASSA MOLAR DOS POLIÉSTERES .....	53
TABELA 5. ASSINALAMENTO DOS ESPECTROS DE FTIR DE POLIÉSTERES.....	55
TABELA 6. TEMPERATURAS DE TRANSIÇÃO VÍTREA ( $T_G$ ) E DE TEMPERATURA DE FUSÃO ( $T_M$ ) DOS POLIÉSTERES.....	62
TABELA 7. RESULTADOS DO TEOR DE GRUPOS SULFÔNICOS DOS POLIÉSTERES SULFONADOS .....	64
TABELA 8. TEMPERATURAS DE TRANSIÇÃO VÍTREA ( $T_G$ ), DE CRISTALIZAÇÃO ( $T_C$ ) E DE FUSÃO ( $T_M$ ) DOS POLIÉSTERES SULFONADOS.....	68

## LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

$^{13}\text{C}$ -RMN – Ressonância Magnética Nuclear de Carbono

$^1\text{H}$ -RMN – Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio

$\Delta R_f$  – Razão de fator de retenção

$\Delta H_c$  – Calor de cristalização

$\Delta H_f$  – Calor de fusão

$\Delta H_r$  – Calor de reação

ANP – Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

ARSO – Catalisador desenvolvido pelo nosso Grupo de Pesquisa

ATF – Ácido tereftálico

$\text{CDCl}_3$  – Clorofórmio deuterado

$C_p$  – Calor específico

DEG – Dietileno glicol

DMAP – N,N-dimetil-4-aminopiridina

$\text{DMSO-d}_6$  - Dimetilsulfóxido deuterado

DMT – Tereftalato de dimetila

DPG – Dipropileno glicol

DQUI/UFPR - Departamento de Química da Universidade Federal do Paraná

DSC – Calorimetria Exploratória Diferencial

EG – Etileno glicol

FTIR - Espectrometria na região do Infravermelho com Transformada de Fourier

Gly – Glicerol

GP – Grau de polimerização

GPC – Cromatografia de permeação em gel

HPLC – Cromatografia Líquida de Alta Eficiência

I<sub>a</sub> – Índice de acidez

I<sub>OH</sub> – Índice de hidroxila

ICIS – Chemical Industry News & Intelligence

IMA/UFRJ – Instituto de Macromoléculas da Universidade Federal do Rio de Janeiro

LABPOL - Laboratório de Polímeros Sintéticos (DQUI/UFPR)

LAMIR/UFPR – Laboratório de Análises de Minerais e Rochas na Universidade Federal do Paraná

M<sub>n</sub> – Massa molar numérica média

OE – Óxido de etileno

PEM – Membrana Polimérica Trocadora de Prótons

PEMFC - Célula a Combustível de Membrana Polimérica

PET – Poli(tereftalato de etileno)

PET\_220 – Poliéster modificado a 220°C

PET\_250 – Poliéster modificado a 250°C

PET\_270 – Poliéster modificado a 270°C

PET\_290 – Poliéster modificado a 290°C

PTSA - Ácido *p*-toluenossulfônico

PX – *p*-xileno

RMN – Ressonância Magnética Nuclear

RSU – Resíduo Sólido Urbano

SDBS – Spectral Database for Organic Compounds

sPET\_220 – Poliéster modificado a 220°C sulfonado

sPET\_250 – Poliéster modificado a 250°C sulfonado

sPET\_270 – Poliéster modificado a 270°C sulfonado

sPET\_290 – Poliéster modificado a 290°C sulfonado

TA – Ácido tereftálico

TBH – Tereftalato de bis(hidroxietila)

$T_c$  – Temperatura de Cristalização

TDM – Tereftalato de dimetila

$T_g$  – Temperatura de transição vítrea

TGA – Análise Termogravimétrica

$T_m$  – Temperatura de fusão

THF – Tetrahidrofurano

## RESUMO

O recente interesse por fontes de energia alternativas, renováveis, de duração ilimitada e baixo impacto ambiental tem levado ao aumento da utilização e produção de biodiesel, o que implica em crescente disponibilidade de glicerina no mercado. Isto exige o estudo de novas aplicações para aumentar o consumo desta matéria prima, o que pode ser associado à solução de um grave problema ambiental como é o caso do descarte inapropriado de embalagens PET pós-consumo. Paralelamente, a tecnologia de células a combustível vem se mostrando bastante promissora, principalmente aquela que utiliza eletrólito polimérico. Células a combustível são dispositivos que geram eletricidade de maneira limpa, eficiente e versátil, possuindo enorme potencial de aplicação tanto em plantas estacionárias quanto veiculares e portáteis. A membrana polimérica trocadora de prótons mais utilizada atualmente é a Nafion®, por causa de suas excelentes propriedades e por estar disponível comercialmente. Entretanto, seu custo é muito elevado e por isso ainda restringe a disponibilidade das células bem como a sua aplicação comercial. Unindo estas duas importantes demandas do setor de energia, este trabalho demonstra o desenvolvimento de poliésteres aromáticos sulfonados obtidos a partir da reciclagem química de PET – poli(tereftalato de etileno) – pós-consumo e um derivado aromático do glicerol, visando a formação de membranas para utilização como eletrólitos sólidos para Células a Combustível de Membrana Trocadora de Prótons (PEMFC). O monômero, 1-fenoxi-2,3-propanodiol, foi sintetizado a partir do glicerol, através de uma rota sintética que passa pelo cloreto de glicerila, de forma rápida e eficiente, com rendimento de 83%. Este monômero foi utilizado nas reações de polimerização em etapas, com o PET, investigadas nas temperaturas de 220, 250, 270 e 290°C. Os poliésteres obtidos foram submetidos às reações de

sulfonação em condições mais brandas do que as utilizadas comumente, nas quais se investigou o tempo de reação. Os resultados obtidos demonstraram a formação de quatro poliésteres aromáticos inéditos, estruturalmente diferentes. A Análise Termogravimétrica evidenciou que os mesmos apresentam elevada estabilidade térmica, em torno de 120°C. Através da Calorimetria Exploratória Diferencial pode-se verificar valores de  $T_g$  mais elevados que o valor da  $T_g$  do PET, indício da incorporação do monômero na estrutura, uma vez que a presença do grupo fenóxi na estrutura do polímero reduz a liberdade rotacional da macromolécula. Os poliésteres sulfonados, também inéditos, foram obtidos com diferentes índices de acidez e estes apresentaram perfis de perda de massa semelhantes. Além disso, a  $T_g$  diminuiu após a sulfonação, devido às alterações estruturais que ocorrem por conta desta reação. Os polímeros obtidos apresentaram propriedades variadas e podem ser utilizados para diversas aplicações, inclusive como precursores na síntese de outros polímeros. Os poliésteres sulfonados sintetizados possuem estruturas que permitem sua utilização como eletrólitos sólidos na composição de células a combustível.

## ABSTRACT

The recent interest in alternative energy sources that are renewable, unlimited and that have low environmental impact has led to an increased use and production of biodiesel, implying that glycerin is increasingly available on the market. This requires the study of new applications to increase the consumption of this raw material, which can be associated with the solution of a serious environmental problem such as the disposal of inappropriate post-consumer PET - polyethylene terephthalate - bottles. Simultaneously, the technology of fuel cells is proving itself to be quite promising, especially those that use polymer electrolyte. Fuel cells are devices that generate electricity in a clean, efficient and versatile way, that have a huge application potential, both as stationary plants and as vehicular and portable. The polymeric proton exchange membrane most used today is Nafion<sup>®</sup>, because of its excellent properties and its commercial availability. However it is very expensive preventing the availability of cells and their commercial application. Combining these two important demands of the energy sector, this work demonstrates the development of sulfonated aromatic polyesters obtained from the chemical recycling of PET bottles post-consumer and the development of an aromatic derivative of glycerol, aiming at membranes formation to be used as solid electrolytes for Fuel Cells Proton Exchange Membrane (PEMFC). The monomer, 1-phenoxy-2,3-propanediol, was synthesized from glycerol through a synthetic route which passes through the glyceryl chloride, quickly and efficiently, with 83% yield. This monomer was used in the polymerization reactions in stages, with PET, investigated at 220, 250, 270 and 290 °C. The obtained polyesters were subjected to sulfonation reactions in milder conditions than the ones commonly used, in the sulfonation reactions the time was investigated. The results showed the formation of four inedit

aromatic polyesters, which have different structures. Thermogravimetric analysis revealed that they have high thermal stability, around 120 ° C. By Differential Scanning Calorimetry it can be observed that the  $T_g$  value higher than the  $T_g$  of PET, evidence of incorporation of the monomer structure, since the presence of the phenoxy group in the polymer structure reduces the rotational freedom of the macromolecule. The sulfonated polyesters, inedited as well, were obtained with different acidity and these profiles showed similar weight loss. Furthermore, the  $T_g$  decreased after sulfonation, due to structural changes that occur due to this reaction. The obtained polymers exhibited different properties and may be used for a wide number of applications, including as precursors in the synthesis of other polymers. The synthesized sulfonated polyesters have structures that allow it to be used as solid electrolytes in fuel cells composition.

## 1 - INTRODUÇÃO

As necessidades de energia mundial atualmente são supridas por fontes petroquímicas, carvão e gases naturais. Com exceção da hidroeletricidade e a energia nuclear, as demais fontes energéticas têm natureza não renovável e são finitas.

Combustíveis derivados do petróleo, como o óleo diesel, têm uma função essencial na economia industrial de um país em desenvolvimento, assim como na utilização de transporte de bens industriais, agrícolas, entre outros. Deste modo, o crescimento econômico sempre é acompanhado por aumento comensurável no transporte.

Recentemente, o mundo tem sido confrontado com uma crise energética devido ao esgotamento dos combustíveis fósseis e à degradação ambiental. A alta demanda de energia no mundo industrializado, como também no setor doméstico, associado aos problemas de poluição causados devido ao uso difundido de combustíveis fósseis, desperta o interesse na busca de fontes de energia renováveis, de duração ilimitada e baixo impacto ambiental. Esses fatores estimulam o interesse em fontes alternativas para combustíveis à base de petróleo.

Um combustível alternativo deve ser tecnicamente possível, economicamente competitivo, e prontamente disponível. Uma possível alternativa para os combustíveis fósseis é o uso de óleos de origem vegetal, uma vez que estes apresentam baixos perfis de emissão, e se comparado ao diesel de petróleo, são biodegradáveis e não-tóxicos. Nas décadas de 1930 e 1940, os óleos vegetais foram utilizados como combustível para motores diesel em situação de emergência [Knote *et al.*, 2005; Lotero *et al.*, 2005; Meher *et al.*, 2006; Fazal *et al.*, 2011; Huang *et al.*, 2010].

O aquecimento global do planeta, que é resultado do aumento da concentração de dióxido de carbono na atmosfera, que aumentou de 270 ppm, nos tempos pré-industriais, para os 380 ppm atuais é a consequência do crescimento industrial e da crescente demanda mundial de energia do último século, onde os sistemas produtivos são baseados em tecnologias que utilizam, principalmente, combustíveis fósseis como fonte de energia. Por isto, tornou-se constante a preocupação em obter meios de produção de energia auto-sustentáveis que privilegia tecnologias mais eficientes e capazes de causar baixo impacto ambiental.

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 *et al.*, 2003, Ferraz, 2006].

Devido a vários problemas de materiais a aplicação prática de células a combustível deu-se somente na década de 60, no programa espacial norte-americano. Com o grande desenvolvimento na área de materiais dos últimos anos, esta tecnologia, associada à crescente exigência de baixo impacto ambiental, tornou-se bastante promissora no cenário mundial de energia. As células a combustível representam, já em médio prazo, uma alternativa tanto para motores a combustão (unidades móveis), como para geradores de energia de médio porte (100 kW) até plantas da ordem de até alguns MW de potência (unidades estacionárias) [Baldo, 2003; Feels, 2002; Linden, 1984].

Por outro lado, o grande aumento da produção e de utilização do PET nos mais variados segmentos do mercado, principalmente no de embalagens, trouxe um grande problema ambiental associado ao descarte inadequado das embalagens utilizadas. A reciclagem sistemática do PET tem sido uma opção para a solução deste problema, porém a reciclagem química envolvendo compostos polihidroxiados, como o glicerol, que pode dar origem a materiais com propriedades diferenciadas, tem sido pouco estudada.

Unindo estas três importantes demandas, este projeto propõe o desenvolvimento de uma classe de PEM do tipo sulfônica explorando a reciclagem química do poli(tereftalato de etileno) e a possibilidade de funcionalização das hidroxilas do glicerol.

## 1.1 - BIODIESEL

Biodiesel é definido, quimicamente, como uma mistura de ésteres alquílicos de ácidos graxos. É obtido pela transesterificação com álcool de cadeia pequena (etanol ou metanol), catalisada principalmente por ácidos ou bases, de triglicerídeos de origem animal ou vegetal, conforme a Figura 1. Pode ser produzido a partir de gorduras animais ou de óleos vegetais, existindo dezenas de espécies vegetais no Brasil que podem ser utilizadas, tais como mamona, dendê (palma), girassol, babaçu, amendoim, pinhão manso, pequi e soja, dentre outras [Kucek *et al.*, 2004; Portal do Biodiesel, 2010].

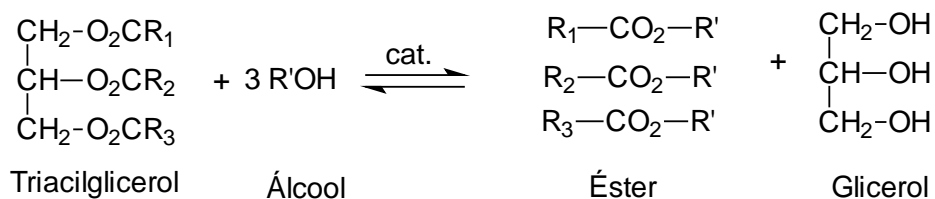


FIGURA 1 - REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO DE TRIGLICERÍDEOS

Dentre as vantagens da substituição do diesel de petróleo por biodiesel estão: o uso de matérias primas de fontes renováveis; biodegradabilidade; menor emissão de poluentes; excelente capacidade de lubrificação e maior segurança na estocagem e manipulação, devido ao alto ponto de fulgor do biodiesel [Knothe *et al.*, 2005].

Os Estados Unidos da América, Canadá e países da União Européia já produzem e utilizam biodiesel em larga escala. No Brasil, além de algumas iniciativas realizadas por volta de 1973, pouco se investiu no Setor. Porém, nos últimos anos, devido à insegurança do mercado internacional e pressões de órgãos ambientais, o Governo Brasileiro vem investindo neste Setor com a implantação de Programas de Desenvolvimento Tecnológico visando o aumento da produção e da qualidade do biodiesel nacional [ANP, 2010].

O Governo Federal instituiu, em 2004, o Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel, que prevê que este biocombustível seja adicionado ao diesel fóssil. Em 2008, o diesel comercializado em todo território nacional passou a conter, obrigatoriamente, 3% de biodiesel (B3). Para 2013 estava previsto o aumento deste percentual para 5% (B5), mas, desde 1º de janeiro de 2010, o óleo diesel comercializado em todo o Brasil já contém 5% de biodiesel. Esta regra foi estabelecida pela Resolução nº 6/2009 do Conselho Nacional de Política Energética (CNPE), publicada no Diário Oficial da União (DOU) em 26 de outubro de 2009, que aumentou de 4% para 5% o percentual obrigatório de mistura de biodiesel ao óleo diesel [ANP, 2010].

Essas ações colocam nosso país na vanguarda do uso de combustíveis alternativos no planeta, porém elas também reforçam a necessidade de se encontrar utilizações comerciais para os coprodutos da produção do biodiesel, como a glicerina. O Brasil está entre os maiores produtores e consumidores de biodiesel do mundo, com uma produção anual, em 2009, de 1,6 bilhões de litros e uma capacidade instalada, em janeiro de 2010, para cerca de 4,7 bilhões de litros. Para cada 90 mil litros de biodiesel produzidos por transesterificação são gerados, aproximadamente, 10 mil litros de glicerina. Assim, as projeções mostram uma produção de cerca de 180 milhões de litros de glicerina com a entrada do B3 em 2008 e cerca de 520 milhões de litros a cada ano, a partir de 2010, com a introdução do B5 [ANP, 2010; Mota *et al.*, 2009].

## 1.2 - GLICEROL

O termo glicerol aplica-se somente ao componente químico puro 1,2,3-propanotriol. O termo glicerina aplica-se aos produtos comerciais purificados, normalmente, contendo pelo menos 85% de glicerol. Vários níveis e designações de glicerina estão disponíveis comercialmente. Eles diferem um pouco no percentual de glicerol e em outras características, tais como odor, cor e impurezas [Mota *et al.*, 2009].

No processo de transesterificação, a glicerina é obtida com teor de pureza de aproximadamente 80%; após a secagem atinge algo em torno de 88-91%. Para ser considerado apropriado para o uso em alimentos, cosméticos e fármacos, o glicerol deve passar por processos de refino (destilação, clarificação e desodorização) atingindo assim 99,5% de pureza, mínimo necessário segundo as regras da United States Food and Drug Administration (USFDA) e da European

Pharmacopoeia (PH.EUR). Para uso industrial, o chamado grau de pureza de alta densidade ( $\rho_{25} = 1,2595 \text{ g/mL}$ ) é aceito mesmo com o produto levemente amarelado [Knothe *et al.*, 2005].

O glicerol é utilizado em diversas indústrias: alimentos, fármacos, cosméticos, tabaco, embalagens, lubrificantes, poliuretanos, cimento, detergentes, cerâmica, adesivos, entre outras [Novaol *et al.*, 2002].

Dentre os principais derivados de glicerol (acetais, amins, ésteres e éteres) os ésteres são os mais utilizados. Mono- e diacilglicerídeos são usados como aditivos em resinas alquídicas, detergentes e surfactantes e também os monoacilglicerídeos são constituintes de cosméticos, pigmentos, ceras, borracha sintética, revestimentos e produtos têxteis. Mono- di- e triacetato de glicerol (acetinas) são empregados na fabricação de explosivos, solventes para corantes, plastificantes de celulose, aglutinante para combustível sólido utilizado em foguetes, fixadores em perfumes, cosméticos e veículo para fungicida [Knothe *et al.*, 2005].

O glicerol como coproduto do biodiesel, possivelmente sofrerá redução no preço, podendo substituir outros polióis como o sorbitol, usado como umectante e conservante em alimentos e bebidas. Outro mercado possível para o glicerol mais barato, seria na produção de 1,3-propanodiol (para fabricação de resinas) e da dihidroxiacetona (usado como autobronzeador) [Pagliaro *et al.*, 2007].

### 1.3 - PET

Em 1930 Wallace H. Carothers sintetizou o primeiro poliéster linear a partir de monômeros à base de trimetileno glicol e do ácido hexadecanodióico. Com isto, a primeira fibra sintética foi originada. Porém, sua baixa temperatura de fusão e baixa

estabilidade hidrolítica comprometiam a qualidade do produto final [Romão *et al.*, 2009].

O poli(tereftalato de etileno) – PET – foi descoberto em 1946 por Whinfield e Dickson, o qual apresenta alta temperatura de fusão (~265 °C) e alta estabilidade hidrolítica devido a presença de anéis aromáticos na cadeia principal. O PET foi primeiramente preparado por transesterificação do tereftalato de dimetila com etileno glicol, inicialmente à baixa temperatura e, em uma segunda etapa, a 200-290°C, utilizando  $SbO_3$  como catalisador. Atualmente o PET é obtido por um processo em etapas, no qual a polimerização final é feita a 250°C e 60 *psi* (Esquema 2) [Awaja *et al.*, 2005, Romão *et al.*, 2009].

Industrialmente o PET é obtido por um processo de policondensação em etapas, utilizando ácido tereftálico (ATF) ou tereftalato de dimetila (TDM) e etileno glicol. Atualmente o ATF é preferido por razões econômicas, porém para a produção de filmes que exigem boa aderência o TDM ainda é utilizado [ICIS, 2011]. O primeiro passo do processo (I) é a obtenção do tereftalato de bis(hidroxi-etila) (TBH) por esterificação, no caso do ATF, e transesterificação para o TDM. A segunda etapa (II) é chamada de pré-polimerização, onde a policondensação ocorre produzindo um polímero com grau de polimerização (GP) em torno de 30. No terceiro passo (III) a policondensação produz um polímero com GP de aproximadamente 100. Neste estágio o poliéster pode ser utilizado para a produção de fibras e lâminas. Para a produção de garrafas deve-se promover mais um passo de polimerização (IV) chamado de polimerização em estado sólido (SSP), do qual se obtém um polímero com GP próximo a 150 (Esquema 2) [Oliveira, 2008].

Até a década de 1980 a obtenção industrial do tereftalato de dimetila, em grau de pureza apropriado, era mais fácil. Com isso, sua utilização como matéria-prima para a produção de PET (via transesterificação) era três vezes maior que o uso do ácido tereftálico. Mais recentemente, com o aprimoramento das técnicas de

produção do ácido tereftálico, já são utilizadas, nos Estados Unidos, quantidades equivalentes do ácido e do éster metílico na produção de PET.

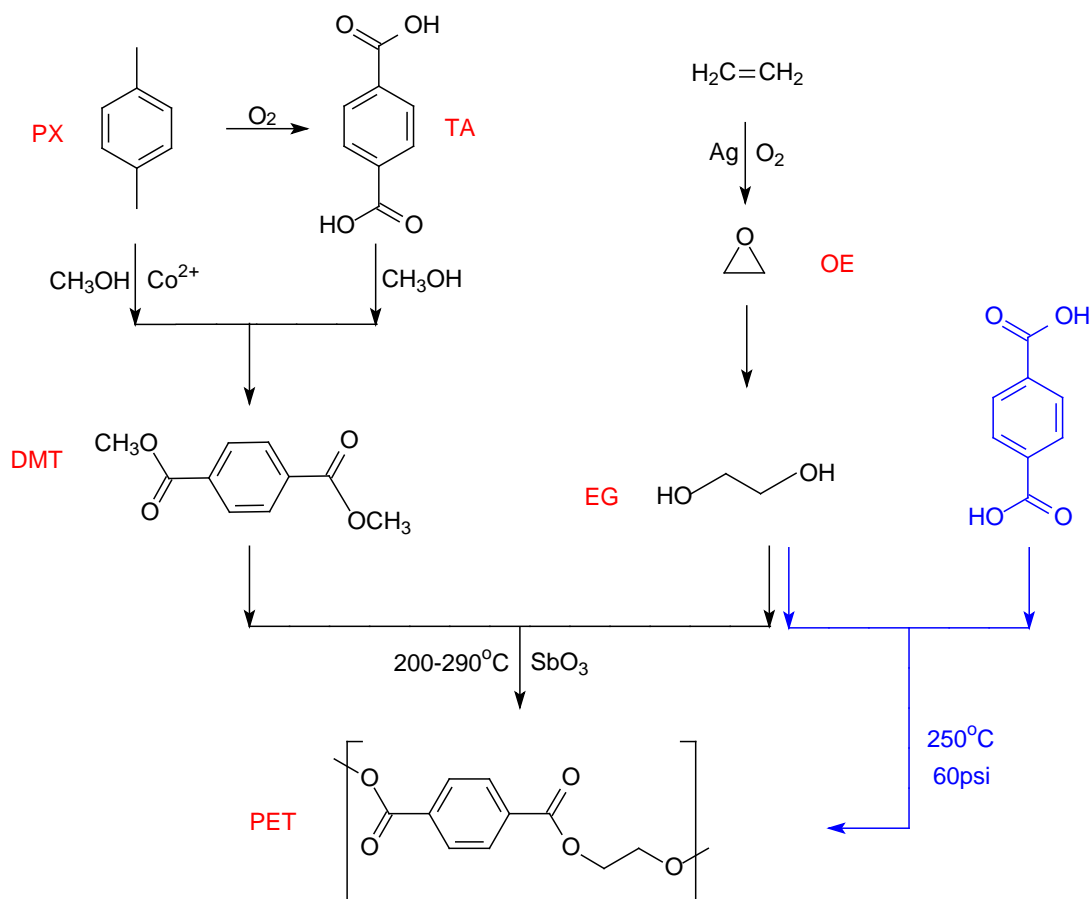


FIGURA 2 - REAÇÕES ENVOLVIDAS NA PRODUÇÃO INDUSTRIAL DO PET

O PET pode ser obtido como termoplástico semicristalino (opaco e branco) e amorfo (transparente). O estado semicristalino possui boa resistência à tração, dureza e rigidez, enquanto o amorfo tem melhor ductibilidade.

Com o objetivo de aumentar a produção e diminuir custos, algumas empresas implantaram aperfeiçoamentos na produção. A DuPont (EUA), em colaboração com a Fluor Daniel, desenvolveram o processo NG3 para resinas usadas em garrafas, que reduz o número de passos e diminui os custos em 40%. A

Eastman (EUA) instalou o processo IntegRex, que integra a obtenção de ácido tereftálico à preparação da resina, por meio de hidrogenação do *p*-xileno. A Syntex (EUA) desenvolveu um catalisador à base de titânio, para substituir o antimônio em todas as etapas do processo, o que aumenta a capacidade da produção em relação ao método convencional em 15% [ICIS, 2011].

Quanto às projeções de mercado para o PET, a demanda tanto por filamento de PET quanto de fibras e resina para embalagens vem crescendo a cada ano, e espera-se que em 2011 sejam comercializadas algo em torno de 50 milhões de toneladas de PET nas suas diversas formas [ICIS, 2011].

### 1.3.1 - Reciclagem de PET

Atualmente, o PET é um dos termoplásticos mais produzidos no mundo, alcançando no final da década de 90 uma produção mundial em torno de 24 milhões de toneladas. As aplicações do PET são: fibras têxteis (67%), embalagens processadas por injeção-sopro (24%), filmes biorientados (5%) e polímeros de engenharia (4%). O sucesso deste material deve-se à sua excelente relação entre as propriedades mecânicas, térmicas e o custo de produção. No Brasil, a principal aplicação do PET é na indústria de embalagens (71%) [Romão *et al.*, 2009].

A reciclagem de PET, principalmente de embalagens, iniciou-se devido a pressões ambientalistas quanto ao gerenciamento de resíduos sólidos. Este poliéster apresenta grande resistência à degradação biológica, ocupa grande espaço nos locais de descarte e mostrou-se que a reciclagem é economicamente vantajosa [Awaja *et al.*, 2005].

A produção de PET corresponde a 9% da produção total de polímeros no Brasil, entretanto, a fração de PET no Resíduo Sólido Urbano (RSU) correspondente

aos polímeros é em média de 20%. Isso se deve ao fato do PET ser usado em produtos com curta vida útil como as embalagens [Romão *et al.*, 2009].

Devido à grande variedade de aplicações dos polímeros e o seu tempo de degradação relativamente longo, eles são considerados os grandes vilões ambientais. No entanto, os problemas ambientais não são causados pelos polímeros e sim pelo seu descarte de forma inadequada. A reciclagem sistemática dos polímeros é a solução para minimizar esse impacto ambiental.

Classifica-se a reciclagem de polímeros em quatro categorias: primária (mecânica: polímeros pré-consumo), secundária (mecânica: polímeros pós-consumo), terciária (química) e quaternária (energética). No Brasil, a principal reciclagem praticada é a mecânica [Romão *et al.*, 2009].

A reciclagem mecânica de PET envolve etapas de descontaminação, lavagem, secagem, moagem e fusão. Entretanto, a totalidade do resíduo não pode ser reciclada mecanicamente, pois impurezas como corantes e metais interferem no reprocessamento.

Outra limitação à reciclagem mecânica é a de que materiais recuperados por este método não podem ser usados em embalagens de alimentos visto que as temperaturas envolvidas no processo não são suficientemente altas para garantir a esterilização do material. Em 1998, nos EUA, havia cerca de 20 plantas de recuperação mecânica de PET produzindo 266 mil toneladas de PET em flocos, utilizados em embalagens, fibras para tecidos e carpetes, filmes e folhas [Awaja *et al.*, 2005].

A DuPont, empresa que detém a patente para a produção de PET nos EUA, foi a primeira a implantar, em 1980, o reprocessamento industrial deste polímero. Esta mesma empresa colocou em funcionamento, em 1998, um processo de reciclagem química do PET. Neste processo, denominado Petretec, o PET reduzido a pedaços é degradado acima de 220°C e é despolimerizado por metanol sob

temperatura e pressão moderadamente altas. Em seguida, o metanol é removido e adicionado ácido p-metil-benzóico, que forma um azeótropo com o etileno glicol (EG) podendo assim obter-se DMT puro e EG para a produção de PET. Este tipo de reprocessamento produz um polímero que pode ser utilizado sem restrições biológicas. A DuPont opera o processo Petretec em sua fábrica na Carolina do Norte (EUA) com capacidade anual de reprocessamento de 68 mil toneladas [Dickneider *et al.*, 2010; DuPont, 2010].

A reciclagem química do poli(tereftalato de etileno) – (PET) tem sido bastante estudada nas últimas duas décadas, pois este polímero tornou-se um problema ambiental devido ao volume ocupado pelos produtos manufaturados descartados. A reciclagem química possui a vantagem de produzir polímeros que podem ser utilizados na confecção de embalagens, sem a restrição do risco de contaminação biológica e, diminui sensivelmente o uso de matérias primas provenientes do petróleo.

Na reciclagem química do PET, ocorre a despolimerização total ou parcial do mesmo, dependendo do método e da utilização futura. Normalmente são usados para a despolimerização água, metanol ou etilenoglicol, obtendo-se respectivamente ácido tereftálico, tereftalato de dimetila e tereftalato de bis-hidroxietileno [Awaja *et al.*, 2005].

A estratégia mais estudada para a reciclagem química é a glicólise do PET em temperaturas moderadamente altas, catalisada por acetatos metálicos. Diversos grupos de pesquisa têm investigado a eficiência de acetatos de Na, Mn, Co, Cu, Pb e Zn como catalisadores da glicólise do PET com etileno glicol, dietileno glicol, propileno glicol e mistura de glicóis em várias proporções. As reações têm sido realizadas em temperaturas que variam entre 170 °C e 240 °C, acompanhadas por diferentes métodos de análise como espectroscopia de ressonância magnética nuclear de hidrogênio e carbono, espectroscopia no infravermelho, cromatografia

líquida de alta eficiência (HPLC), cromatografia de permeação em gel (GPC), calorimetria exploratória diferencial (DSC) e outras técnicas para a separação e caracterização de produtos poliméricos [Kao *et al.*, 1997].

Os únicos trabalhos envolvendo a reciclagem química do PET com glicerol foram publicados por Pardal e Tersac (2006), que estudaram a cinética da glicólise do PET com dietileno glicol (DEG), dipropileno glicol (DPG) e glicerol (Gly) e misturas destes compostos. Foi utilizado n-butóxido de Ti(IV) como catalisador, temperatura de 220°C para reações não catalisadas e 190°C para reações catalisadas. Estes autores concluíram que a reatividade da mistura ou do composto glicolítico, depende da capacidade de solvatação destes frente ao PET e da polaridade. Os autores observaram que apenas a mistura DEG/Gly apresentou glicólise com maior velocidade que o DEG e o Gly puros [Pardal *et al.*, 2006<sup>a-c</sup>].

#### 1.4 - CÉLULAS A COMBUSTÍVEL

O conceito de células a combustível existe há mais de 160 anos e foi desenvolvido por William Robert Grove em 1839. Observando a eletrólise da água, onde ocorre a quebra da molécula de água em hidrogênio e oxigênio por eletricidade, Grove imaginou como seria o processo inverso, ou seja, reagir oxigênio com hidrogênio para gerar eletricidade [Zen, 2008].

Devido a vários problemas de materiais a aplicação prática de células a combustível deu-se somente na década de 60, no programa espacial norte-americano. Com o grande desenvolvimento na área de materiais dos últimos anos, esta tecnologia, associada à crescente exigência de baixo impacto ambiental, tornou-se bastante promissora no cenário mundial de energia. No Brasil, estudos sobre esse dispositivo gerador de energia tiveram início a partir de 1980, com

pesquisadores da Universidade de São Carlos. Atualmente há vários grupos que estão se dedicando ao seu estudo [Zen, 2008; Baldo, 2003].

A grande e principal vantagem desta tecnologia é a baixa emissão de poluentes, associada a uma alta eficiência. Este aspecto pode garantir às células a combustível um lugar de destaque num planejamento econômico/ambiental na matriz energética mundial. Há quem diga, ainda, que devido às suas propriedades particulares, as células a combustível estão à beira da criação de uma grande mudança revolucionária no campo da eletricidade [Baldo, 2003; Peighambardoust *et al.*, 2010].

Por definição, células a combustível são dispositivos eletroquímicos que convertem a energia química diretamente em energia elétrica e térmica, possuindo, entretanto, uma operação contínua, graças à alimentação constante de um combustível, de maneira eficiente e com menor emissão de poluentes, pois não há combustão [Baldo, 2003; Peighambardoust *et al.*, 2010]. A representação de uma célula a combustível está apresentada na Figura 3.

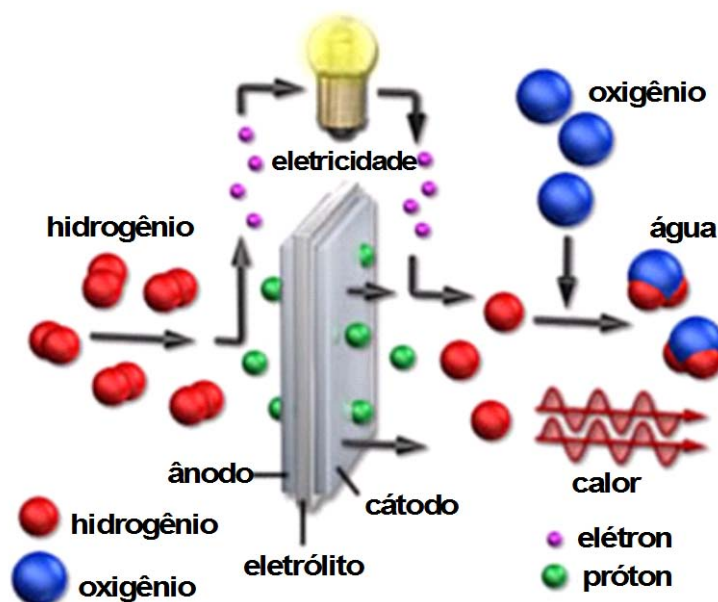


FIGURA 3 - REPRESENTAÇÃO DE UMA CÉLULA A COMBUSTÍVEL [COPIADA COM PERMISSÃO DO AUTOR FERRAZ, 2006]

Elas geram eletricidade de maneira limpa, eficiente e versátil, possuindo enorme potencial de aplicação tanto em plantas estacionárias quanto veiculares e portáteis. Existem cinco diferentes tipos de células a combustível classificadas em função do eletrólito e temperatura de operação: célula a combustível de membrana de troca protônica (PEMFC – *Proton Exchange Membrane Fuel Cell*), célula a combustível alcalina (AFC – *Alkaline Fuel Cell*), célula a combustível de carbonato fundido (MCFC – *Molten Carbonate Fuel Cell*), célula a combustível de ácido fosfórico (PAFC – *Phosphoric Acid Fuel Cell*), e célula a combustível de óxido sólido (SOFC – *Solide Oxide Fuel Cell*). Há autores que citam além destas, a célula a combustível de metanol direto (DMFC – *Direct Methanol Fuel Cell*). Cada tipo de tecnologia demanda materiais e combustíveis particulares, sendo que as seis principais tecnologias estão apresentadas na Tabela 1 [Dresch, 2009; Tolmasquim *et al.*, 2003; Fuel Cell Handbook, 2004; Gomes Neto *et al.*, 2005, Peighambardoust *et al.*, 2010].

TABELA 1 - COMPARAÇÃO ENTRE AS TECNOLOGIAS DE CÉLULAS A COMBUSTÍVEL [FERRAZ, 2006; PEIGHAMBARDUST ET AL., 2010; ZEN, 2008; BALDO, 2003]

Tipo (abrev em inglês)	Custo (\$/kW)	Tempo de Vida (h)	T (°C) de operação	Eficiência Elétrica %	Combustível	Densidade de Potência (mW/m <sup>2</sup> )	Área de Aplicação
Metanol Direto (DMFC)	-	-	60-90	50	Metanol	100	Portáteis
Membrana Polimérica (PEMFC)	>200	>40.000	50-100	45-60	H <sub>2</sub>	350	Portáteis, móvel e estacionária
Alcalina (AFC)	>200	>10.000	60-90	40-60	H <sub>2</sub>	100-200	Portáteis
Ácido Fosfórico (PAFC)	3.000	>40.000	160-220	55	H <sub>2</sub>	200	Distribuição de energia
Carbonatos Fundidos (MCFC)	1.000	>40.000	600-700	60-65	H <sub>2</sub> , propano, gás natural, diesel marinho	100	Geração e distribuição de energia
Óxidos Sólidos (SOFC)	1.500	>40.000	800-1000	55-65	Qualquer combustível primário	240	Geração de energia

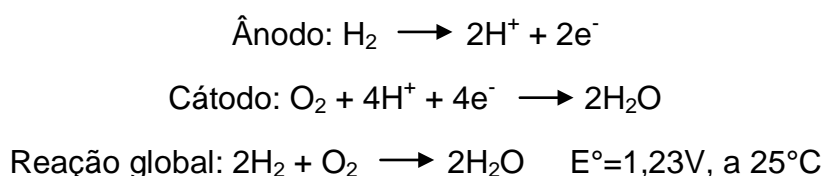
Dentre os diferentes tipos de células a combustível, as Células a Combustível **PEMFC**, ou simplesmente células a combustível PEM, se destacam pela facilidade de operação, robustez, alta estabilidade e densidade de potência, além da versatilidade de combustíveis que podem ser utilizados [Dresch, 2009, Rikukawa *et al.*, 2000].

O dispositivo básico de uma célula a combustível PEM é constituído pelo conjunto eletrodo-membrana-eletrodo, conhecido como MEA (do inglês *Membrane Electrode Assembly*), composto por dois eletrodos, ânodo e cátodo, separados por um eletrólito polimérico. Os eletrodos são constituídos de duas componentes (camadas) distintas: difusora e catalisadora. A camada difusora tem por objetivo melhor distribuir por todo o eletrodo o combustível e o oxidante, enquanto que a camada catalisadora é efetivamente responsável pelas reações eletrocatalíticas da célula.

Os materiais constituintes da camada catalisadora são dependentes do tipo de combustível utilizado pela célula, podendo ser baseados em nanoestruturas de metais nobres, geralmente platina (Pt), e suas ligas ou co-catalisadores formados por fases segregadas de Pt e metais oxofílicos. A camada catalisadora pode ser suportada na camada difusora ou aplicada diretamente sobre a membrana polimérica, dependendo do sistema utilizado. O eletrólito de uma célula PEM atua como condutor iônico (prótons) e como barreira física, cuja finalidade é evitar o contato direto entre o combustível e o oxigênio.

O funcionamento de células PEM ocorre a partir da alimentação externa e contínua de um combustível, usualmente hidrogênio ( $H_2$ ), e um oxidante ( $O_2$ ). No ânodo, ocorre a reação de oxidação do combustível ( $H_2$ ), gerando prótons e elétrons. Os elétrons são transportados por um circuito externo do ânodo para o cátodo, enquanto os prótons são transportados até o cátodo através do eletrólito. No cátodo ocorre a reação de redução do oxigênio, com o envolvimento dos prótons e

elétrons provenientes do ânodo, formando água e calor. Ambas as reações, oxidação do hidrogênio e redução do oxigênio, ocorrem na interface eletrodo/eletrólito, cuja reação eletroquímica global de formação da água apresenta potencial reversível de 1,23V [Dresch, 2009]. As reações podem ser visualizadas abaixo:



Uma célula a combustível, embora tenha componentes e características semelhantes aos 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 nos eletrodos [FUEL CELL HANDBOOK, 2004].

O problema principal da tecnologia PEM está relacionado com a membrana polimérica: ela demanda um controle estrito da umidade (sob pena de criação de buracos por sobreaquecimento) e poucos fornecedores possuem material adequado para utilização prática. Atualmente, dentre os eletrólitos trocadores de prótons disponíveis, a membrana Nafion<sup>®</sup> (DuPont) é a mais utilizada na maioria das PEMFC's.

Este polímero, de matriz perfluorcarbônica contendo grupos sulfônicos (Figura 4), tem apresentado melhor desempenho, como alta condutividade iônica

quando hidratadas, 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, além de apresentarem baixa permeabilidade aos gases reagentes (H<sub>2</sub> e O<sub>2</sub>), evitando dessa forma o consumo não-faradáico do combustível.

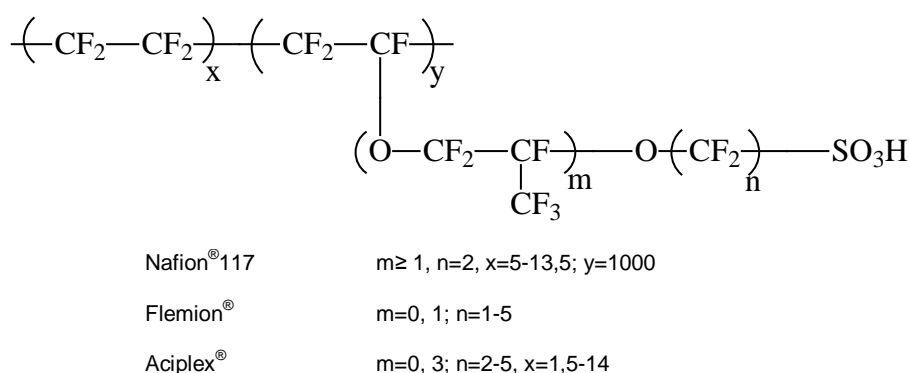


FIGURA 4 - ESTRUTURA QUÍMICA DA MEMBRANA POLIMÉRICA NAFION<sup>®</sup> (DUPONT)  
[ADAPTADO DE PEIGHAMBARDOUST *et al.*, 2010]

Entretanto, seu custo muito elevado (US\$ 1500/m<sup>2</sup>, espessura de 183μm) 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 *et al.*, 1997; Kerres *et al.*, 2001; Rikukawa *et al.*, 2000; Song *et al.*, 2002; Yu *et al.*, 2002; Chen *et al.*, 2004; Curtin *et al.*, 2004; Smitha *et al.*, 2005; Dresch, 2009].

Uma maneira de reduzir este custo é a busca por materiais poliméricos que trabalhem a temperaturas mais altas que as das células PEM atuais, que possuam condutividade iônica maior e que operem em níveis de umidade menores, e finalmente, materiais poliméricos que possam ser fabricados em escala e a custos mais competitivos.

Membranas trocadoras de prótons típicas para células a combustível de baixa temperatura, como membranas perfluorosulfônicas ácidas (Nafion<sup>®</sup>) tem

estrutura multifásica: uma fase hidrofóbica como uma fase contínua e grupos sulfônicos que atuam como fase hidrofílica. A fase hidrofóbica contínua é essencial para a integridade estrutural da membrana. A água é essencial para a condutividade protônica, porque oferece grande mobilidade aos prótons. Os grupos iônicos (fase hidrofílica) absorvem grande quantidade de água, levando assim à hidratação da membrana. Assim, os fatores que afetam o desempenho ótimo da membrana são o nível de hidratação e a espessura da membrana [Bose *et al.*, 2011; Peighambardoust *et al.*, 2010].

Para alcançar eficiência para aplicação em células a combustível o eletrólito polimérico deve possuir as seguintes propriedades desejáveis: alta condutividade de prótons para suportar altas correntes com o mínimo de perdas, condutividade eletrônica zero, resistência mecânica adequada, estabilidade química e eletroquímica nas condições de funcionamento. Uma gama de membranas poliméricas tem sido utilizada como membranas trocadoras de prótons para células a combustível [Bose *et al.*, 2011; Peighambardoust *et al.*, 2010].

Diversos trabalhos visando o desenvolvimento de materiais poliméricos alternativos para aplicação em PEMFC têm utilizado polímeros aromáticos como o poliestireno, copolímeros de poliestireno e resinas de poliestireno reticulado, entre outros, para a obtenção de derivados sulfonados, devido à facilidade de obtenção dos derivados aromáticos sulfonados e à baixa reatividade da matriz polimérica, nas condições de operação das células a combustível. 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 *et al.*, 1993; Kobayashi *et al.*,

1998; Carretta *et al.*, 2000; Rikukawa *et al.*, 2000; Zaidi *et al.*, 2000; Alberti *et al.*, 2001; Yu *et al.*, 2002; Smitha *et al.*, 2003; Arthanareeswaran *et al.*, 2004; Chen *et al.*, 2004; Zhang *et al.*, 2005; Bose *et al.*, 2011].

As estruturas de alguns dos polímeros mais utilizados atualmente estão representadas na Figura 5 e as propriedades de membranas comerciais estão descritas na Tabela 2.

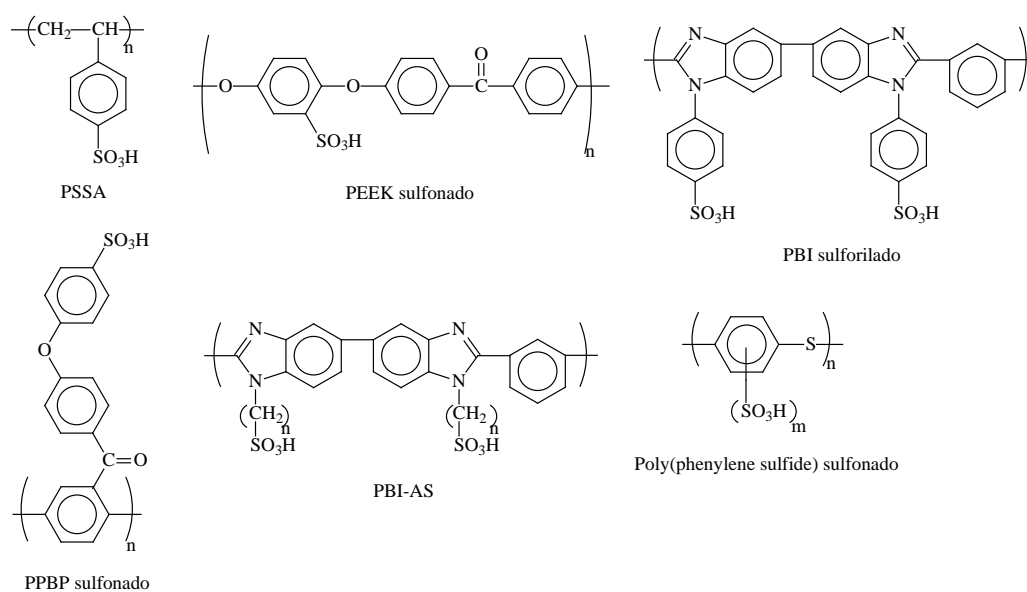


FIGURA 5 - ESTRUTURAS QUÍMICAS DE MEMBRANAS POLIMÉRICAS BASEADAS EM POLÍMEROS HIDROCARBÔNICOS [ADAPTADO DE PEIGHAMBARDOUST *et al.*, 2010]

TABELA 2. PROPRIEDADES DAS MEMBRANAS DE TROCA IÔNICA COMERCIAIS [ADAPTADO DE PEIGHAMBARDUOST *et al.*, 2010]

Membrana	Tipo de Membrana	IEC (meq/g)	Espessura (mm)	Absorção de água (5)	Condutividade (S/cm) a 30°C e 100% R.H.
Asahi Chemical Industry Company Ltd., Chiyoda-ku, Tokyo, Japan					
K 101	Poliarileno sulfonado	1,4	0,24	24	0,0114
Asahi Glass Company Ltd., Chiyoda-ku, Tokyo, Japan					
CMV	Poliarileno sulfonado	24	0,15	25	0,0051
DMV	Poliarileno sulfonado	-	0,15	-	0,0071
Flemion	Perfluorado	-	0,15	-	-
Ionac Chemical Company, Sybron Corporation, USA					
MC 3470	-	1,5	0,6	35	0,0075
MC 3142	-	1,1	0,8	-	0,0114
Ionics Inc., Watertown, MA 02172, USA					
61AZL386	-	2,3	0,5	46	0,0081
61AZL389	-	2,6	1,2	48	-
61CZL386	-	2,7	0,6	40	0,0067
DuPont Company, Wilmington, DE 19898, USA					
N 117	Perfluorado	0,9	0,2	16	0,0133
N 901	Perfluorado	1,1	0,4	05	0,01053
Pall RAI Inc., Hauppauge, NY 11788, USA					
R-1010	Perfluorado	1,2	0,1	20	0,0333

Unindo as importantes demandas, até aqui apresentadas, este projeto propõe o desenvolvimento de poliésteres aromáticos, de estrutura e propriedades variadas, obtidos a partir da modificação química do glicerol envolvendo a reciclagem química do poli(tereftalato de etileno) pós-consumo, que poderão servir a diversas aplicações com a possibilidade de ter sua arquitetura orientada à obtenção das propriedades adequadas a uma dada aplicação, entre elas a produção de membranas poliméricas visando a utilização como eletrólito sólido para células a combustível.

## 2 - OBJETIVOS

### 2.1 - OBJETIVO GERAL

Propor uma nova aplicação para a glicerina gerada na produção de biodiesel, associada à redução do problema ambiental gerado pelo descarte de embalagens de PET pós-consumo: a produção de polímeros sulfonados visando a utilização como eletrólito sólido em células a combustível de membrana trocadora de prótons.

### 2.2 - OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar os monômeros 2-fenóxi-1,3-propanodiol e 1-fenóxi-2,3-propanodiol.
- Sintetizar poliésteres aromáticos, através da modificação química do poli(tereftalato de etileno) utilizando os derivados de glicerol obtidos.
- Sulfonar os poliésteres aromáticos obtidos.
- Avaliar as propriedades dos polímeros obtidos.

### 3 - MATERIAL E MÉTODOS

#### 3.1 - REAGENTES

Todos os solventes utilizados foram purificados e secos de acordo com a literatura [Perrin, 1988]. Os principais reagentes químicos empregados no desenvolvimento deste Trabalho que tiveram algum tipo de tratamento estão abaixo relacionados, o restante foi utilizado como recebido.

Benzaldeído

Procedência: VETEC

grau de pureza: 99 %

Lavado com solução aquosa de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  10% (m/V), lavado por duas vezes com água destilada e destilado à pressão reduzida.

Trietilamina

Procedência: MERCK

grau de pureza: 99%

Mantida sob agitação com lentilhas de KOH e submetida à destilação fracionada.

Cloreto de tosila

Procedência: Aldrich

grau de pureza:  $\geq 98\%$

Utilizado como recebido.

Amberlyst-15®

Procedência: Aldrich

grau de pureza: 48% de água

Seca à temperatura ambiente em dessecador à vácuo contendo H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado até peso constante.

O PET foi obtido de garrafas de refrigerante pós-consumo, que foram lavadas com água e detergente, enxaguadas, secas, cortadas em pedaços de aproximadamente 10 mm x 5 mm, moídas em um liquidificador doméstico e posteriormente, em moinho de facas. O PET moído foi lavado com água destilada e etanol e seco em estufa a 40°C, por 4 horas. O PET moído e seco foi fracionado em um sistema de peneiras vibratórias padronizadas e a fração granulometricamente majoritária (100-10 *mesh*) foi utilizada nos experimentos.

### 3.2 - EQUIPAMENTOS

Além dos equipamentos e aparelhagens comumente utilizadas em laboratórios de pesquisa, foram usados neste Trabalho:

- Equipamento de análise por espectroscopia no infravermelho BOMEM MB-100 – DQUI/UFPR;
- Equipamento de análise por espectroscopia de ressonância magnética nuclear – BRUKER – modelo AC 200 (200 MHz) – DQUI/UFPR;
- Calorímetro de Varredura Diferencial - DSC - Netzsch modelo 200 F3 Maia® - DQUI/UFPR;
- Moinho de Facas - MARCONI - modelo 048 – DQUI/UFPR;
- Estufa a vácuo, Precision Scientific - DQUI/UFPR;

- Analisador Termogravimétrico - TGA - Mettler-Toledo, modelo TGA-SDTA 851e – LAMIR/UFPR.

### 3.3- PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Para a produção dos poliésteres sulfonados, primeiramente sintetizou-se os monômeros, para serem utilizados na reciclagem química de PET, de acordo com as etapas a seguir.

#### 3.3.1 - Síntese dos acetais do glicerol

Nesta etapa inicial de síntese do monômero 2-fenóxi-1,3-propanodiol, primeiramente, para a proteção das hidroxilas primárias do glicerol, realizou-se a reação de condensação com benzaldeído, para a formação de acetais, conforme Figura 6.

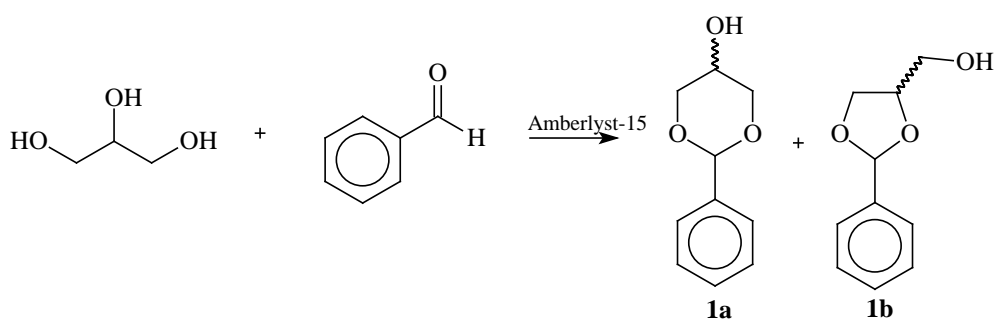


FIGURA 6 - REAÇÃO DE CONDENSAÇÃO DO GLICEROL COM BENZALDEÍDO

Em um balão de fundo redondo de 100 mL com junta 24/40, equipado com agitador mecânico, Dean-Stark e condensador de refluxo foram adicionados 10,13 g

(0,11 mol) de glicerol, 10,20 mL (0,10 mol) de benzaldeído, 17,5 mL de tolueno e 0,1 g de Amberlyst-15®. O sistema foi deixado sob refluxo durante 2 horas. Ao final da reação, depois de resfriado, o produto foi purificado por filtração do meio reacional em CELITE 545®, lavagem com água destilada, secagem com carbonato de potássio anidro e rotaevaporação [Deutsch *et al.*, 2007].

### 3.3.2 - Tosilação dos acetais do glicerol

Para a substituição da hidroxila secundária, realizou-se a reação de tosilação, mostrada na Figura 7.

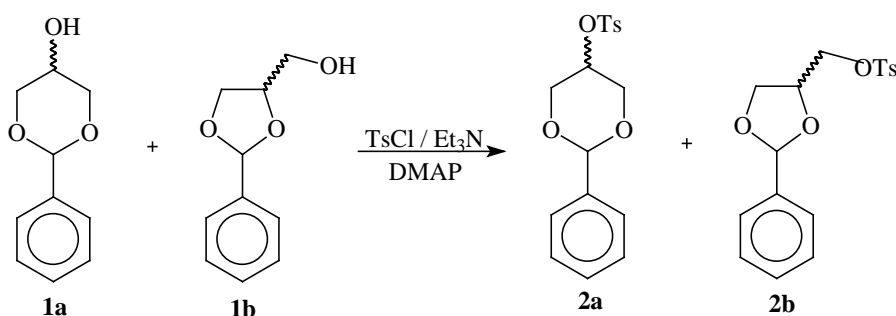


FIGURA 7 - REAÇÃO DE TOSILAÇÃO DA MISTURA **1A** E **1B**

Em um balão de fundo redondo de 50 mL com junta 14/20, equipado com agitador mecânico, adicionou-se 5,47 g (30,35 mmol) da mistura dos acetais **1a** e **1b**, 7,00 g (36,42 mmol) de cloreto de tosila, 5,14 mL (36,42 mmol) de trietilamina, 0,37 g (3,035 mmol) de N,N-dimetil-4-aminopiridina (DMAP) e 80 mL de diclorometano. A mistura permaneceu sob agitação a -20°C durante 3 horas e à temperatura ambiente por 15 horas. Ao término da reação, 20 mL de água destilada gelada foram adicionados ao meio reacional, o qual foi vigorosamente agitado por 30 minutos à temperatura ambiente. As fases foram separadas e a fase orgânica foi

lavada com água destilada gelada. A solução foi seca com sulfato de sódio anidro e o solvente rotaevaporado. O produto foi recristalizado em etanol [Vrbková *et al.*, 2007].

### 3.3.3 - Introdução do grupo fenóxi na estrutura dos acetais tosilados **2a** e **2b**

Na Figura 8 está apresentada a reação de substituição do grupo tosila pelo grupo fenóxi.

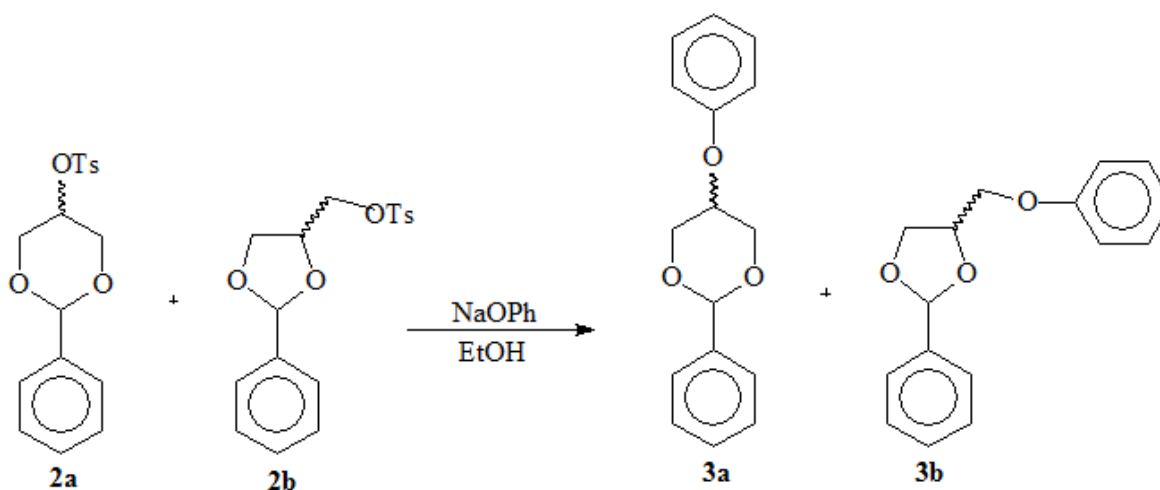


FIGURA 8 - REAÇÃO DE SUBSTITUIÇÃO DO GRUPO TOSILA PELO ÉTER FENÍLICO

Em um balão de três bocas de 100 mL com junta 14/20, equipado com agitador mecânico, condensador de refluxo e borbulhador de nitrogênio, adicionou-se 0,94 g (0,01 mol) de fenol em 30 mL de etanol a uma solução de 0,5 g de hidróxido de sódio em 10 mL de água. A mistura foi agitada sob refluxo por 10 minutos. Após esse tempo, adicionou-se ao conteúdo do balão, lentamente, por aproximadamente 5 minutos, 3,34 g (0,01 mol) dos acetais tosilados. O meio reacional foi deaerado e mantido sob refluxo por 2 horas. Depois de resfriado, o

volume da mistura resultante foi reduzido a um terço em rotaevaporador. O produto foi isolado por adição de água destilada e extração com éter etílico. A fase orgânica foi seca com sulfato de sódio anidro e o solvente foi removido. O produto foi recristalizado em uma mistura hexano/éter etílico 1:1 (V/V). O procedimento foi repetido alterando-se o tempo de reação de 2 horas para 40 horas [Egri *et al.*, 1998].

### 3.3.4 - Desproteção da mistura **3a** e **3b** – hidrólise dos acetais

Reações de hidrólise foram realizadas para desproteção das hidroxilas primárias dos compostos **3a** e **3b**, de acordo com a Figura 9. Estão descritos a seguir dois dos procedimentos investigados.

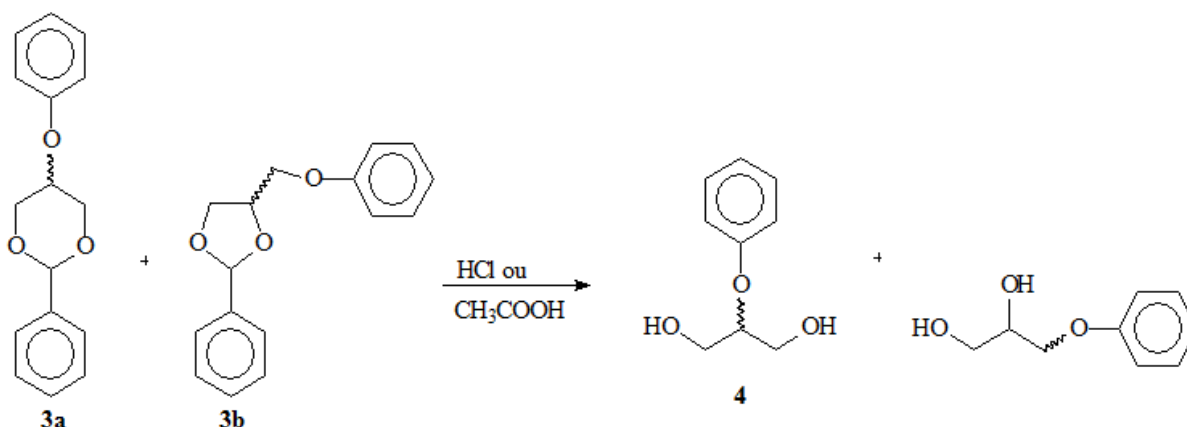


FIGURA 9 - REAÇÃO DE HIDRÓLISE DOS ACETAIS

#### Procedimento 1

Em um balão de três bocas de 100 mL com junta 14/20, equipado com agitador mecânico e condensador de refluxo, adicionou-se 0,6 g (2,34 mmol) da mistura **3a** e **3b** e 40 mL de uma solução aquosa de ácido acético 80% m/V. A mistura foi mantida sob agitação a 75°C durante 7 horas. O produto foi concentrado

em rotaevaporador e recristalizado em hexano/éter etílico 1:1 (V/V) [Vrbková *et al.*, 2007].

#### Procedimento 2

Em um balão de três bocas de 50 mL com junta 14/20, equipado com agitador mecânico e condensador de refluxo, adicionou-se 0,6 g (2,34 mmol) da mistura **3a** e **3b** e 5 mL de uma solução aquosa de ácido clorídrico 1 mol.L<sup>-1</sup>. A mistura foi agitada a 80°C durante 1 hora. O meio reacional foi resfriado a 20°C, neutralizado com hidróxido de amônio, extraído com éter etílico/diclorometano 1:1 (V/V), seco com sulfato de magnésio anidro e concentrado em rotaevaporador. O óleo remanescente foi dissolvido em uma quantidade mínima de tetracloreto de carbono sob aquecimento. O produto foi precipitado com o resfriamento da solução e separado por filtração [Bredikhina *et al.*, 2000].

#### 3.3.5 - Síntese do cloreto de glicerila

Para a síntese do monômero 1-fenóxi-2,3-propanodiol, primeiramente realizou-se, a partir do glicerol, a reação de halogenação de álcoois, de acordo com a Figura 10.

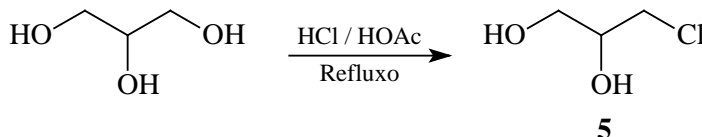


FIGURA 10 - REAÇÃO DE SÍNTESE DO CLORETO DE GLICERILA

Em um balão de 1 L com junta 24/40, equipado com condensador de refluxo adicionou-se 300 g (3,26 mol) de glicerol, 660 mL de ácido clorídrico concentrado e

16,5 g (0,278 mol) de ácido acético glacial. O meio reacional ficou sob agitação por 10 horas de 105 a 110°C. Após o término da reação o produto foi purificado por destilação à vácuo [Conant *et al.*, 1941].

### 3.3.6 - Obtenção do éter fenílico derivado do glicerol (6)

Na Figura 11 está representada a reação de substituição do grupo cloreto pelo grupo fenóxi.

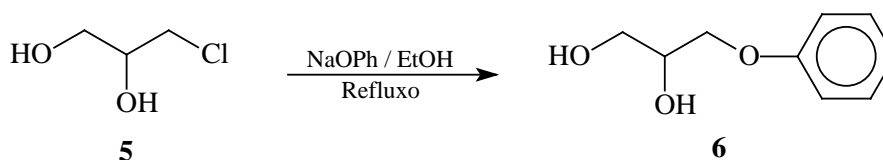


FIGURA 11 - REAÇÃO DE SUBSTITUIÇÃO DO GRUPO CLORETO POR FENÓXI

Em um balão de três bocas de 100 mL com junta 14/20, equipado com agitador mecânico, condensador de refluxo e borbulhador de nitrogênio, adicionou-se 0,94 g (0,01 mol) de fenol em 30 mL de etanol a uma solução de 0,5 g de hidróxido de sódio em 10 mL de água. A mistura foi agitada sob refluxo por 10 minutos. Após esse tempo, adicionou-se ao conteúdo do balão, lentamente, por aproximadamente 5 minutos, 1,11 g (0,01 mol) do cloreto de glicerila (5). O meio reacional foi deaerado e mantido sob refluxo por 40 horas. Depois de resfriado, o volume da mistura resultante foi reduzido a um terço em rotaevaporador. O produto foi purificado por adição de água destilada e extraído com éter etílico. A fase orgânica foi seca com sulfato de sódio anidro e o solvente foi removido. O produto foi recristalizado em uma mistura hexano/éter etílico 1:1 (V/V) [Egri *et al.*, 1998].

### 3.3.6 - Síntese dos poliésteres

A síntese dos poliésteres foi realizada a partir da reciclagem química do PET utilizando o monômero **6**, conforme a Figura 12.

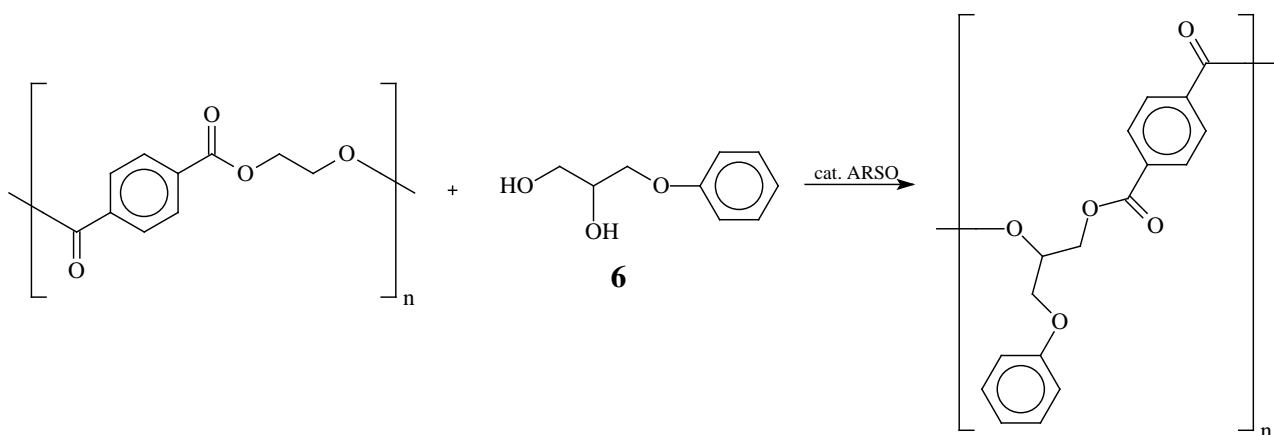


FIGURA 12 - REAÇÃO DE SÍNTESE DOS POLIÉSTERES A PARTIR DO PET

Em um balão de duas bocas de 100 mL com junta 14/20, equipado com um condensador a ar, foram adicionados 26,04 mmol de PET previamente tratado e moído, 28,64 mmol do monômero (**6**) e 0,52 mmol do catalisador ARSO. A mistura foi mantida sob agitação a 220°C por 3 horas e, em seguida, mantida sob agitação e vácuo por 5 horas nas temperaturas: 220, 250, 270 ou 290°C, de acordo com a condição de reação a ser estudada. O poliéster obtido foi lavado com etanol sob refluxo, retirado do balão por inchamento em THF, seco em estufa comum a 60°C e posteriormente em estufa à vácuo a 40°C [Awaja *et al.*, 2005].

### 3.3.7 - Síntese dos poliésteres sulfonados

Os poliésteres sintetizados foram submetidos à reação de sulfonação, de acordo com a Figura 13.

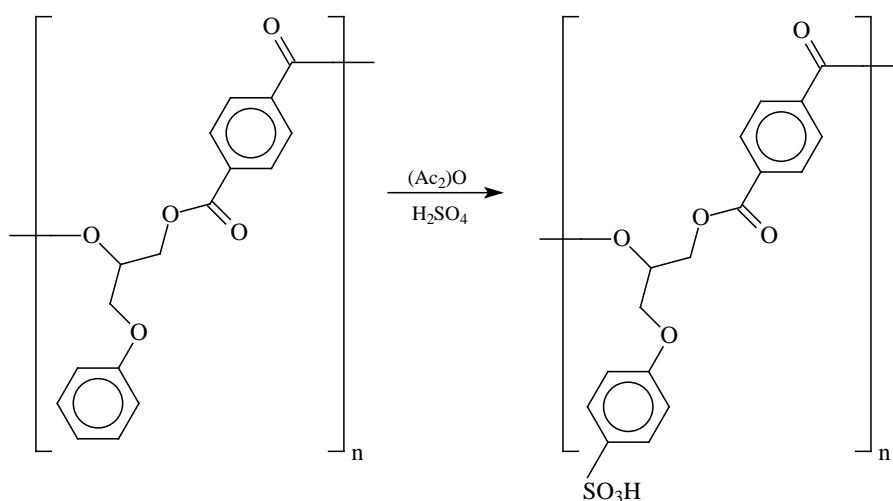


FIGURA 13 - REAÇÃO DE SULFONAÇÃO DOS POLIÉSTERES

Primeiramente, preparou-se o sulfato de acetila. Em um erlenmeyer de 50 mL contendo 6 mL (62,4 mmol) de anidrido acético, sob agitação a 0°C, adicionou-se 10 mL (48 mmol) de ácido sulfúrico concentrado.

Adicionou-se 1g de poliéster a um balão de fundo redondo de 50 mL com junta 14/20, que foi resfriado a 0°C e, em seguida, usando um funil de adição, adicionou-se o agente sulfonante durante 30 minutos a 0°C sob agitação. O meio reacional foi mantido sob agitação por 1 e 3 horas à temperatura ambiente, em experimentos diferentes. [Theodoropoulos *et al.*, 1992 e 1993; Kucera & Jancar, 1998; Martins *et al.*, 2003; Soldi, 2006].

Após o término da reação, adicionou-se ao meio reacional, lentamente e sob banho de gelo, uma solução de 32 g de NaOH em 150 mL de água até pH básico. A

essa nova solução, adicionou-se HCl concentrado até pH ácido. O precipitado formado foi filtrado e lavado com água destilada até pH neutro e secos em estufa a vácuo a 40°C.

### 3.3.8 - Formação de membrana

Primeiramente, testes de solubilidade foram realizados para todos os polímeros formados. Investigou-se a formação de membranas a partir dos poliésteres solubilizados em THF, por *casting* e evaporação em estufa comum, em temperaturas variadas. Os poliésteres sulfonados foram submetidos ao mesmo teste, porém estes foram solubilizados em DMF.

## 3.4 - ANÁLISES

### 3.4.1 - Índice de Acidez

Para a determinação do índice da acidez, utilizou-se a retro-titulação (também chamada de titulação inversa): em um erlenmeyer de 125 mL foi dissolvida aproximadamente 0,1 g de amostra em 20 mL de uma solução padronizada de NaOH 0,85 mol/L. A solução resultante ficou sob agitação à temperatura ambiente por 24 horas e titulada com uma solução padronizada de HCl 0,5 mol/L, utilizando-se fenolftaleína como indicador. As determinações foram realizadas em duplicata.

### 3.4.2 - Índice de Hidroxila

Assim como no item 3.4.1, este procedimento foi baseado no trabalho de Colomines e colaboradores (2005). Em um tubo de ensaio com tampa (10 mL) foram colocados 250 mg de amostra e 5 mL de solução para acetilação (piridina/anidrido acético, 8/1 V/V). Este meio reacional foi imerso em banho de óleo por 3 horas a 110°C. Após arrefecimento, o conteúdo dos tubos foi transferido quantitativamente para um erlenmeyer (250 mL) contendo 100 mL de água destilada, o qual foi agitado fortemente por 5 minutos. A solução resultante foi titulada com solução 0,25 mol/L de NaOH padronizada, utilizando-se fenolftaleína como indicador. Um teste em branco também foi realizado com a solução acetilante e o restante do conteúdo, exceto a amostra. As análises foram realizadas em duplicata.

### 3.4.3 - Espectroscopia na Região do Infravermelho (FTIR)

As análises por espectroscopia no infravermelho foram registradas em um espectrômetro Bomem da Hartmann & Braun com transformada de Fourier (FTIR), modelo B-100 (DQUI-UFPR). As amostras foram preparadas na forma de um filme líquido sobre células de KBr ou na forma sólida dispersa em KBr e prensada. Nas análises feitas em pastilha de KBr, as pastilhas foram preparadas por pulverização de 150mg de KBr com 5 mg de amostra. Os espectros foram obtidos no intervalo de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ , com resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$  e 32 varreduras.

#### 3.4.4 - Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

As análises de espectroscopia de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN de  $^1\text{H}$ ) a 200 MHz e de carbono (RMN de  $^{13}\text{C}$ ) a 50 MHz foram realizadas em um espectrômetro Bruker ARX-200 (DQUI-UFPR). Os deslocamentos químicos ( $\delta$ ) são expressos em ppm, tendo como referência o tetrametilsilano (TMS) e as constantes de acoplamento ( $J$ ) em Hertz (Hz). As amostras foram realizadas em tubos de análise de RMN de 5 mm, utilizando solventes deuterados.

#### 3.4.5 - Análise Termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica (TGA) foi realizada utilizando equipamento Mettler-Toledo, modelo TGA-SDTA 851e – LAMIR/UFPR. Aproximadamente 10 mg foram colocadas em um cadinho de alumínio e aquecidas de 30°C a 400°C, numa taxa de 10°C/min em atmosfera de nitrogênio.

#### 3.4.6 - Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A análise térmica por calorimetria exploratória diferencial (DSC) foi realizada utilizando equipamento Netzsch modelo 200 F3 Maia<sup>®</sup>. As amostras foram pesadas (aproximadamente 10 mg), colocadas em cadinhos de alumínio, os quais foram colocados dentro da célula calorimétrica do equipamento. Os termogramas foram obtidos na faixa de temperatura de -20°C a 300°C. As amostras foram submetidas à seguinte programação de temperatura:

1. Aquecimento a uma taxa de  $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  a partir da temperatura ambiente até  $300^{\circ}\text{C}$ ;
2. Isotherma de 2 minutos;
3. Resfriamento a uma taxa de  $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  com nitrogênio líquido até  $-20^{\circ}\text{C}$ ;

Em seguida, estas etapas, exceto a segunda, foram novamente repetidas e por fim, a análise terminou com o resfriamento à temperatura ambiente e as curvas puderam ser registradas. Apenas a segunda curva de aquecimento foi utilizada.

## 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 - SÍNTESE DOS ACETAIS DO GLICEROL

Inicialmente, realizou-se a proteção de duas das três hidroxilas do glicerol através da reação de acetalização com benzaldeído. Esta etapa teve como objetivo permitir a funcionalização de apenas uma das hidroxilas, permitindo que o derivado contendo duas hidroxilas livres pudesse ser utilizado como monômero na síntese do poliéster.

A condensação entre o glicerol e o benzaldeído é uma reação em equilíbrio, o qual é deslocado no sentido dos produtos (acetais cíclicos) através da remoção da água formada durante a reação, pela formação da mistura azeotrópica com o tolueno. As reações do glicerol com aldeídos, em geral, fornecem dois acetais: um com anel de cinco membros e outro com anel de seis membros. Nesta etapa ocorre a formação do produto de acetalização das hidroxilas vicinais (1b), juntamente com o produto de acetalização das hidroxilas primárias (1a), sendo que cada um dos produtos apresenta-se nas configurações (*E*) e (*Z*), como demonstrado nas Figuras 14 e 15 [Deutsch *et al.*, 2007]. Os produtos 1a e 1b foram obtidos na proporção 53:47 %, respectivamente, proporção esta calculada através da integração dos sinais da região entre 5,4-6,0 ppm do espectro de RMN de  $^1\text{H}$ , mostrado na Figura 18.



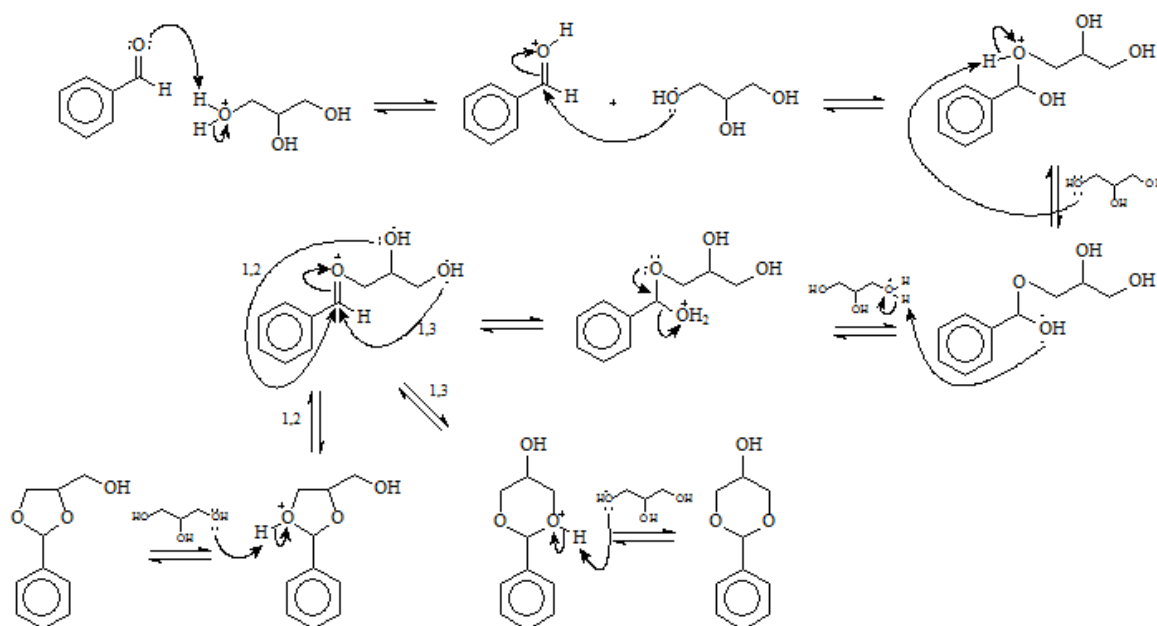


FIGURA 16 - POSSÍVEL MECANISMO PARA FORMAÇÃO DOS ACETAIS DE GLICEROL/BENZALDEÍDO [ADAPTADO DE SOLOMONS *ET AL.*, 2009]

O ácido sólido utilizado (Amberlyst-15), além de ser um catalisador heterogêneo de fácil remoção do meio reacional após o término da reação, contém grandes poros, de 282 Å, alta capacidade de troca, de 3,8 meq SO<sub>3</sub>H/g, área específica de 53,4 m<sup>2</sup>/g e volume de poros de 0,37 cm<sup>3</sup>/g. Estas características facilitam a formação do produto no interior dos poros e também a água formada é expulsa mais facilmente do interior das cavidades.

Deutsch e colaboradores (2007) estudaram a condensação do glicerol catalisada por Amberlyst-36, zeólita H-Beta e argila K-10 (montmorilonita), utilizando diversos solventes. Após 2 horas de reação foi observado rendimento dos acetais entre 80 e 94%, dependendo do catalisador e solvente empregados. A proporção entre os acetais variou com o tempo de reação, mostrando que pode haver interconversão das espécies no meio reacional, como mostra a Figura 17.

Independentemente da temperatura da reação, a condensação ocorre em duas etapas. Durante a primeira (etapa cineticamente controlada), a formação

catalítica do acetal de cinco membros se dá a uma razão maior, em relação ao acetal de seis membros. O equilíbrio ácido-catalisado entre 1a e 1b, com alto grau de conversão, é dependente da temperatura e característico da segunda etapa da reação (etapa termodinamicamente controlada) [Deutsch *et al.*, 2007].

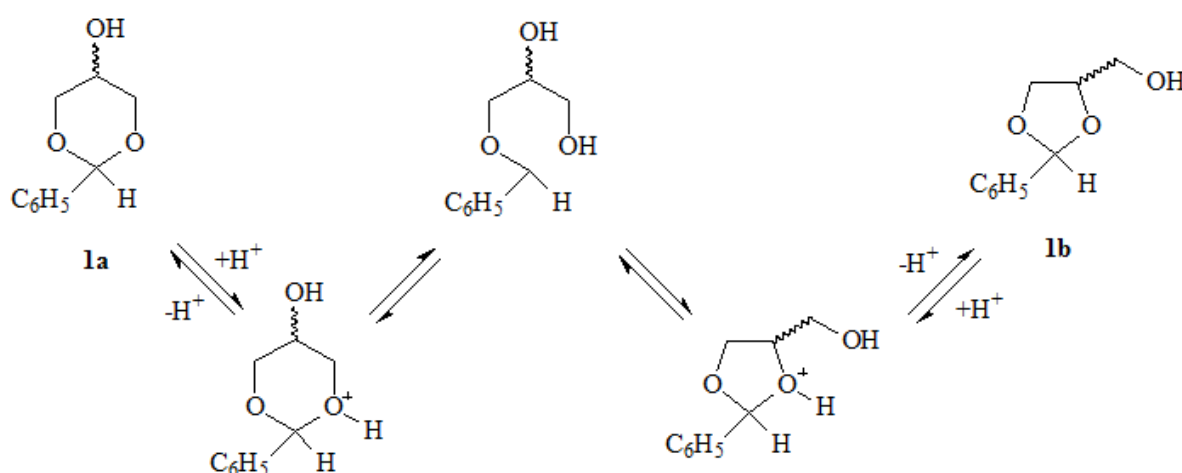


FIGURA 17 - EQUILÍBRIO ÁCIDO-CATALISADO ENTRE 1A E 1B (TRANSFORMAÇÃO CÍCLICA) [ADAPTADO DE DEUTSCH *et al.*, 2007]

Sendo assim, ao final da reação de acetalização, a mistura reacional foi resfriada e mantida sob agitação à temperatura ambiente durante a noite, para aumentar a proporção do acetal de seis membros, principal produto de interesse do nosso trabalho, através desta rota.

Os produtos foram obtidos com rendimento de 77% e o espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (Figura 18) mostra a formação dos produtos.

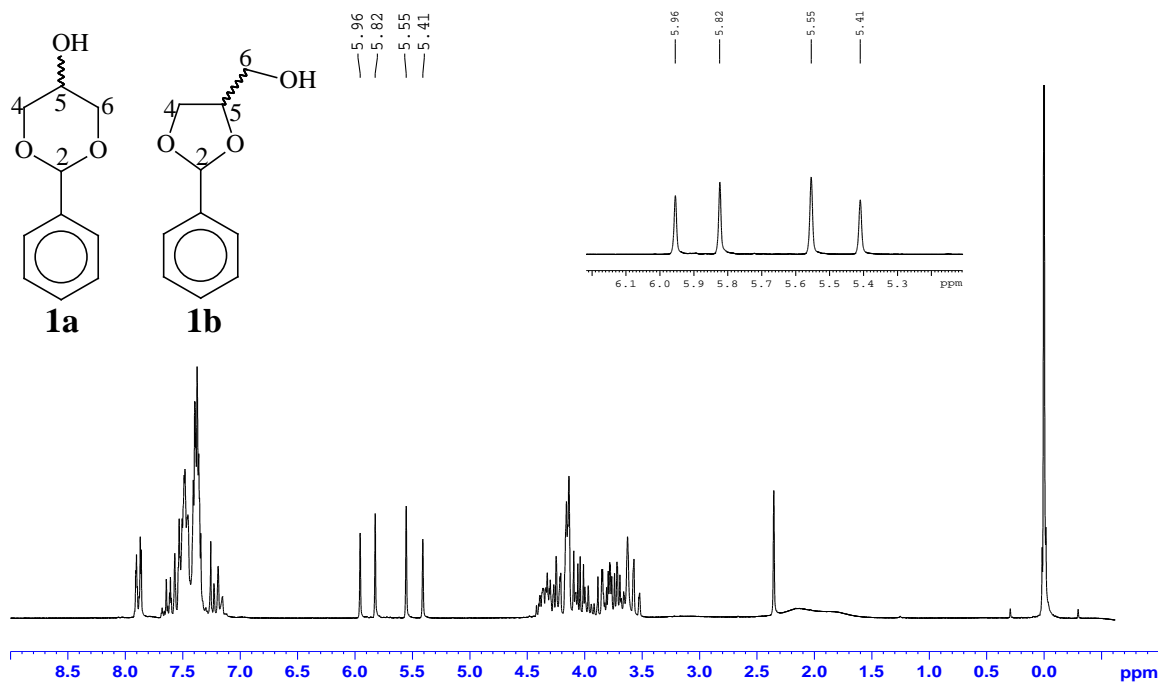


FIGURA 18 - ESPECTRO DE RMN DE  $^1\text{H}$  DA MISTURA DE ISÔMEROS 1A E 1B [200 MHZ,  $\text{CDCl}_3$ ]

Através da Figura 18, pode-se observar principalmente os sinais do hidrogênio ligado ao carbono 2 dos acetais, sendo simpletos com deslocamentos químicos em 5,41 ppm, 5,55 ppm, 5,82 ppm e 5,96 ppm referentes aos isômeros (*Z*)-1a, (*E*)-1a, (*E*)-1b e (*Z*)-1b, respectivamente. A integração desses sinais mostrou que os acetais 1a e 1b foram formados na proporção 53:47 %, respectivamente. Nota-se também os sinais característicos de hidrogênios de anel aromático na região entre 7,34-7,64 ppm e dos hidrogênios alifáticos, ligados aos carbonos 4, 5 e 6, na região entre 3,52-4,42 ppm, que evidenciam a formação dos acetais. Este assinalamento foi baseado no trabalho de Deutsch e colaboradores (2007).

Segundo Juaristi e colaboradores (1992), os isômeros de posição 1a e 1b podem ser separados por cromatografia *flash* utilizando hexano/acetato de etila 1:1, como eluente. Realizou-se este procedimento, com o preparo da coluna conforme descrito por Still (1978), onde  $\Delta R_f \geq 0,1$ , determinado por cromatografia em camada delgada, e indicou que seriam necessários 1000 mL do eluente para 1g de amostra.

Através da análise dos espectros de RMN de  $^1\text{H}$  dos componentes do eluato, observou-se que os isômeros foram separados com sucesso. Porém, este método se mostrou economicamente inviável pela grande quantidade de solvente utilizado e pela necessidade de se obter grandes quantidades do composto puro para ser utilizado nas reações subseqüentes na síntese do monômero. Partiu-se então para a investigação de outros métodos de separação.

Hill e colaboradores (1928) já haviam descrito que a diferença na solubilidade dos isômeros em uma mistura gelada de ligroína e benzeno permite uma confiável separação quantitativa, em que o isômero 1a cristaliza e o 1b permanece na solução.

Seguiu-se este mesmo raciocínio, porém substituindo-se o par de solventes. Os testes realizados estão apresentados na Tabela 3. Em todos eles, utilizou-se 1g da mistura inicial de isômeros, variando-se o volume total da mistura dos solventes. Muitos dos pares de solventes testados não foram mostrados na Tabela 3, por não ter sido observada a formação de cristais.

TABELA 3. TESTES PARA SEPARAÇÃO DOS ISÔMEROS 1A E 1B

Ensaio	Solvente	Proporção (V/V)	V <sub>total</sub> (mL)	Massa 1a (g)
1	Tolueno / hexano	1:1	20	0,27
2	Tolueno / hexano	1:2	20	0,49
3	Tolueno / hexano	1:3	20	0,19
4	Tolueno / hexano	1:1	10	0,41
5	Tolueno / hexano	1:2	10	0,44
6	Tolueno / hexano	1:3	10	0,43
7	Acetato de etila / hexano	1:2	20	0,14
8	Acetato de etila / hexano	1:3	20	0,10
9	Acetato de etila / hexano	1:2	10	0,23
10	Acetato de etila / hexano	1:3	10	0,17
11	Tolueno / éter de petróleo (30-60°C)	1:1	10	0,42
12	Tolueno / éter de petróleo (30-70°C)	1:2	20	0,26
13	Hexano / éter de petróleo (30-60°C)	1:1	10	0,21

Através da Tabela 3 pode-se observar que o melhor resultado foi o do ensaio 2, que resultou em 0,49 g do isômero 1a, porém utilizou-se o dobro da mistura de solventes, em relação aos ensaios 4, 5 e 6. Dessa forma, considerou-se que o melhor resultado obtido foi o do ensaio 5, que permitiu a recuperação de 0,44 g de 1a com apenas 10 mL da mistura de tolueno / hexano 1:2. Nessa quantidade recuperada do isômero 1a estão compreendidos os compostos nas configurações (*E*) e (*Z*). Os cristais do ensaio 5 foram analisados por RMN de  $^1\text{H}$ , cujo espectro está mostrado na Figura 19.

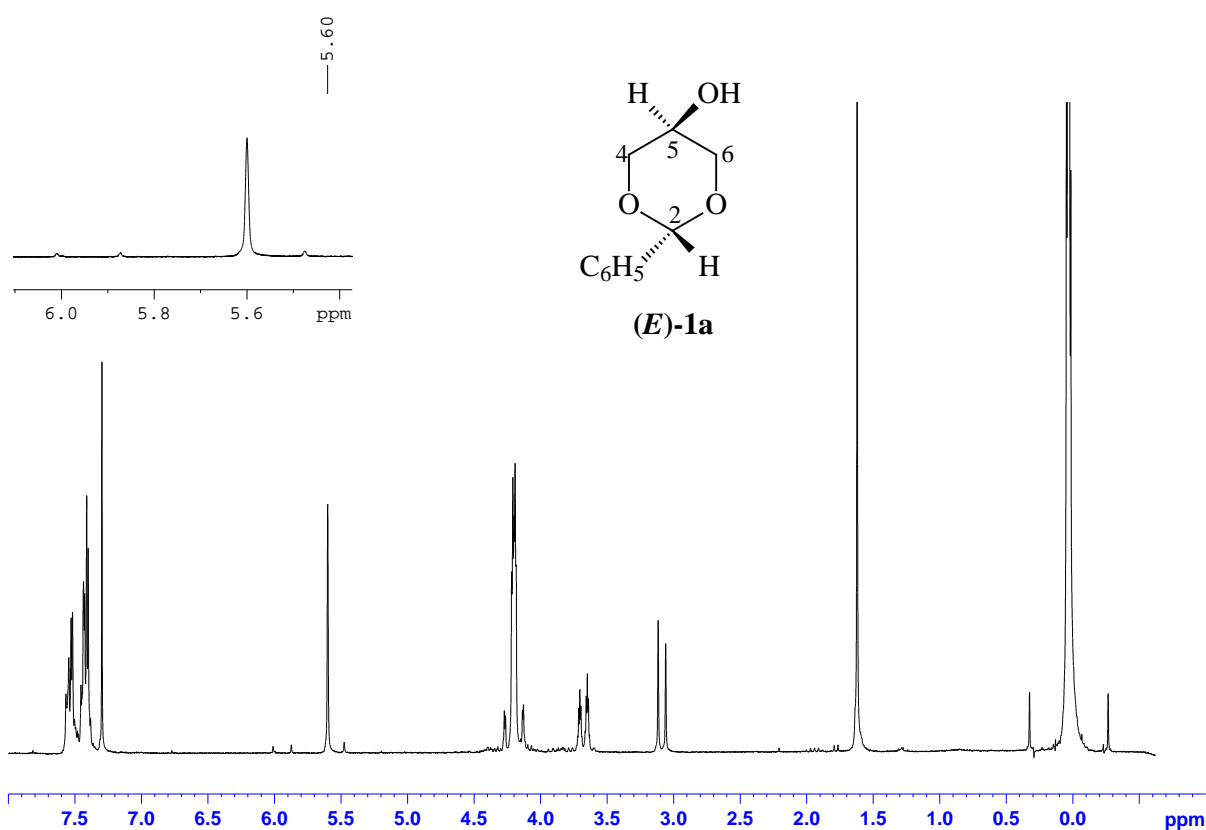


FIGURA 19 - ESPECTRO DE RMN DE  $^1\text{H}$  DO ISÔMERO 1A [200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ]

Através da Figura 19 pode-se observar, além dos outros sinais característicos citados anteriormente, o simpleto com deslocamento químico de 5,6 ppm, indicando apenas a presença do acetal (*E*)-1a, com a permanência pouco significativa dos outros isômeros, mostrando que a separação foi eficiente. Em

função da massa obtida após a separação, pode ter havido uma conversão de todo o composto (*Z*)-1a no (*E*)-1a.

#### 4.2 - TOSILAÇÃO DOS ACETAIS DO GLICEROL

A etapa de tosilação, neste projeto, tem como objetivo transformar a hidroxila desprotegida do isômero 1a em um bom grupo abandonador, para que ele possa ser substituído na reação subsequente. A tosilação foi realizada com base nos experimentos realizados por Vrbková e colaboradores (2007). As reações foram de fácil execução, apresentaram resultados reprodutíveis e rendimentos em torno de 93%. Utilizou-se DMAP como catalisador e trietilamina em substituição à piridina, que é tradicionalmente empregada em reações de tosilação. O uso da trietilamina, além desta ser menos tóxica que a piridina, não influenciou no rendimento da reação. O espectro de RMN de  $^1\text{H}$ , apresentado na Figura 20, evidencia a formação do produto.

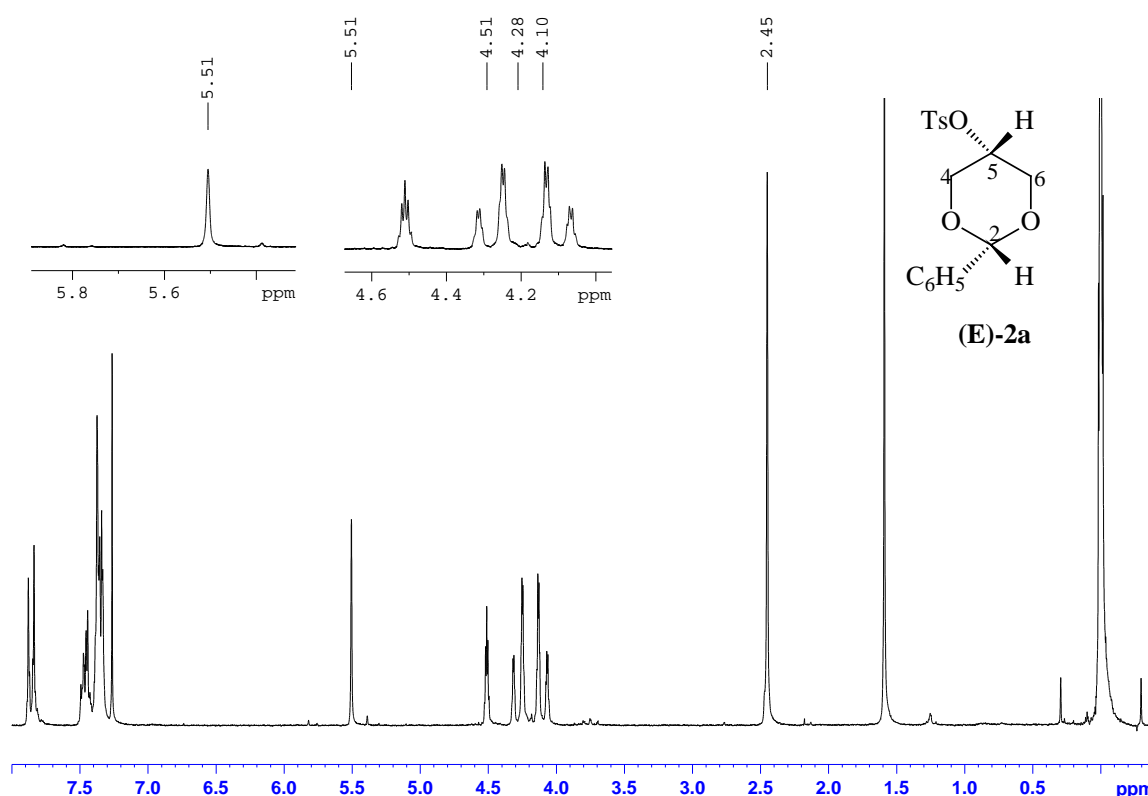


FIGURA 20 - ESPECTRO DE RMN DE  $^1\text{H}$  DO ISÔMERO 2A [200 MHZ,  $\text{CDCl}_3$ ]

A estrutura do composto (*E*)-2a está melhor representada na Figura 21. Através da Figura 20 pode-se observar a formação do produto (*E*)-2a pelos seguintes sinais: simpleto em  $\delta = 2,45$  ppm, referente à metila do grupo tosila; simpleto em 5,51 ppm, referente ao  $\text{H}_a$ ; triplo tripleto em 4,51 ppm ( $J = 1,7; 1,4$  Hz), referente ao hidrogênio equatorial  $\text{H}_b$ ; duplo duplete em 4,10 ppm ( $J = 13,4; 1,7$  Hz), referente aos dois hidrogênios equivalentes  $\text{H}_c$  que estão na posição axial; duplo duplete em 4,28 ppm ( $J = 13,4; 1,4$  Hz), que refere-se aos dois hidrogênios equivalentes  $\text{H}_d$  que estão na posição equatorial; multiplete na região de 7,31-7,40 ppm, referente aos hidrogênios equivalentes  $\text{H}_e$  do anel aromático do grupo tosila; duplete em 7,86 ppm ( $J = 8,4$  Hz), referente aos hidrogênios equivalentes  $\text{H}_f$  do anel aromático do grupo tosila; multiplete na região de 7,31-7,50 ppm, referente aos hidrogênios do anel aromático diretamente ligado ao acetal.

A atribuição do deslocamento químico dos hidrogênios Hc e Hd como axial e equatorial, respectivamente, pôde ser feita com o auxílio da “Anisotropia Magnética”, que diz que o sinal mais deslocado é do hidrogênio que está na posição equatorial, pois as linhas de força geradas pelo campo magnético fazem com que o mesmo fique mais suscetível ao campo [Silverstein *et al.*, 2000].

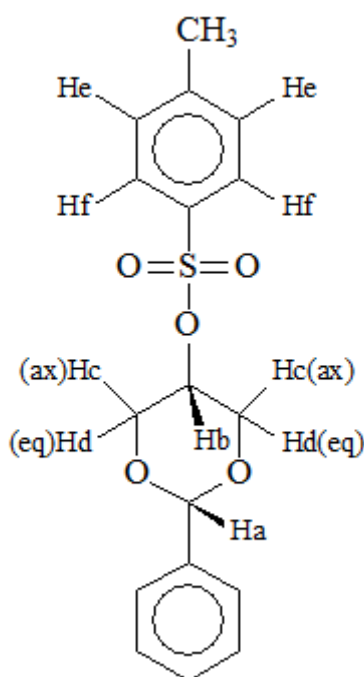


FIGURA 21 - ESTRUTURA DO COMPOSTO (E)-2A

Os sinais em 4,10 e 4,28 ppm não formam a multiplicidade perfeita de duplos dupletos, porque há também acoplamentos de segunda ordem, pois os hidrogênios Hc e Hd são diferentes quimicamente, porém são iguais magneticamente. O mesmo acontece no sinal em 7,86 ppm, sinal dos hidrogênios aromáticos Hf, em que se observa acoplamentos de segunda ordem.

As constantes de acoplamento do sinal em 4,51 ppm referente ao Hb comprovam que o mesmo está na posição equatorial, pois espacialmente mantém praticamente a mesma distância entre os hidrogênios Hc e Hd. Se o Hb estivesse na posição axial, uma constante de acoplamento seria bem maior do que a outra.

O perfil do sinal em 7,86 ppm é característico de hidrogênio de anel aromático *p*-substituído, integra para dois hidrogênios e foi atribuído aos hidrogênios Hf, pois o sinal é mais deslocado que o restante devido a localização de elétrons nas posições *orto* e *para* em função da metila, grupo doador de elétrons.

#### 4.3 - INTRODUÇÃO DO GRUPO FENÓXI À ESTRUTURA DOS ACETAIS TOSILADOS 2A

A introdução do grupo fenóxi na estrutura do composto 2a foi realizada para que, em uma etapa posterior, depois de desprotegidas as hidroxilas primárias e utilizado o diol na síntese do poliéster por transesterificação do PET, este anel aromático pudesse ser sulfonado, já que os anéis aromáticos presentes na estrutura original do PET estão desativados para substituição eletrofílica aromática.

Dois procedimentos foram testados, de acordo com Egri e colaboradores (1998) e Bredikhina e colaboradores (2000). Os produtos foram isolados e caracterizados por RMN de  $^1\text{H}$ . Os espectros evidenciaram que a reação não ocorreu, pois correspondem aos espectros do produto de partida.

Analisando espacialmente a estrutura do composto (*E*)-2a, a substituição do grupo tosila pelo grupo fenóxi não seria possível por mecanismo  $\text{S}_{\text{N}}1$ , pois o possível carbocátion formado necessitaria de estabilização, o que não acontece, pois os oxigênios do acetal são retiradores de elétrons por efeito indutivo.

Já por mecanismo  $\text{S}_{\text{N}}2$ , haveria a inversão de configuração, o que não é favorável devido à estrutura rígida do acetal. Logo, pode-se concluir que a reação não aconteceria, impedindo também a realização da próxima etapa, que seria a hidrólise do acetal. Vários experimentos foram realizados para comprovar esta hipótese, inclusive a tentativa de desproteção das hidroxilas primárias do produto

tosilado (2a) e depois a substituição do grupo tosila. Não obteve-se sucesso em nenhum dos experimentos.

O principal objetivo desta primeira etapa do trabalho foi a obtenção de um diol aromático a partir do glicerol para a síntese de um novo poliéster a partir da reciclagem química do PET. Este diol, a princípio, seria o 2-fenóxi-1,3-propanodiol, cuja rota de obtenção está mostrada na Figura 22. Como este diol não foi obtido, partiu-se para a realização da segunda proposta (Figura 23).

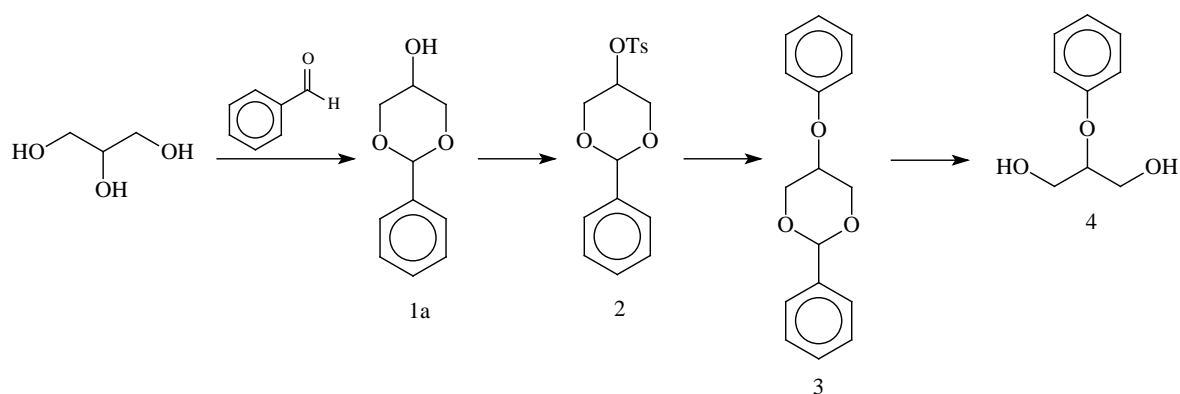


FIGURA 22 - PROPOSTA 1 PARA A OBTENÇÃO DO MONÔMERO

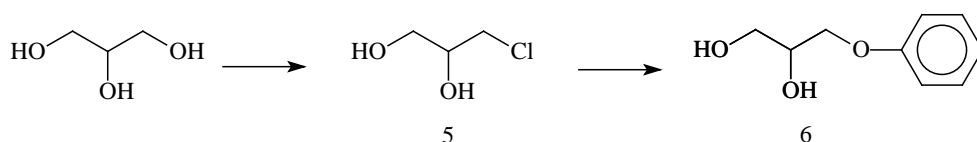


FIGURA 23 - PROPOSTA 2 PARA A OBTENÇÃO DO MONÔMERO

#### 4.4 - SÍNTESE DO CLORETO DE GLICERILA

O objetivo da conversão do álcool em haleto de alquila, nesta etapa do projeto, é transformar uma das hidroxilas primárias do glicerol em um bom grupo abandonador, para que ele possa ser substituído na reação subsequente.

A reação realizada com base no procedimento descrito por Conant e colaboradores (1941) foi de fácil execução, com rendimentos em torno de 88%. Utilizou-se ácido clorídrico concentrado e como catalisador o ácido acético glacial. O espectro de RMN de  $^1\text{H}$ , apresentado na Figura 24, que traz também o espectro do glicerol para comparação, evidencia a modificação ocorrida na estrutura do glicerol.

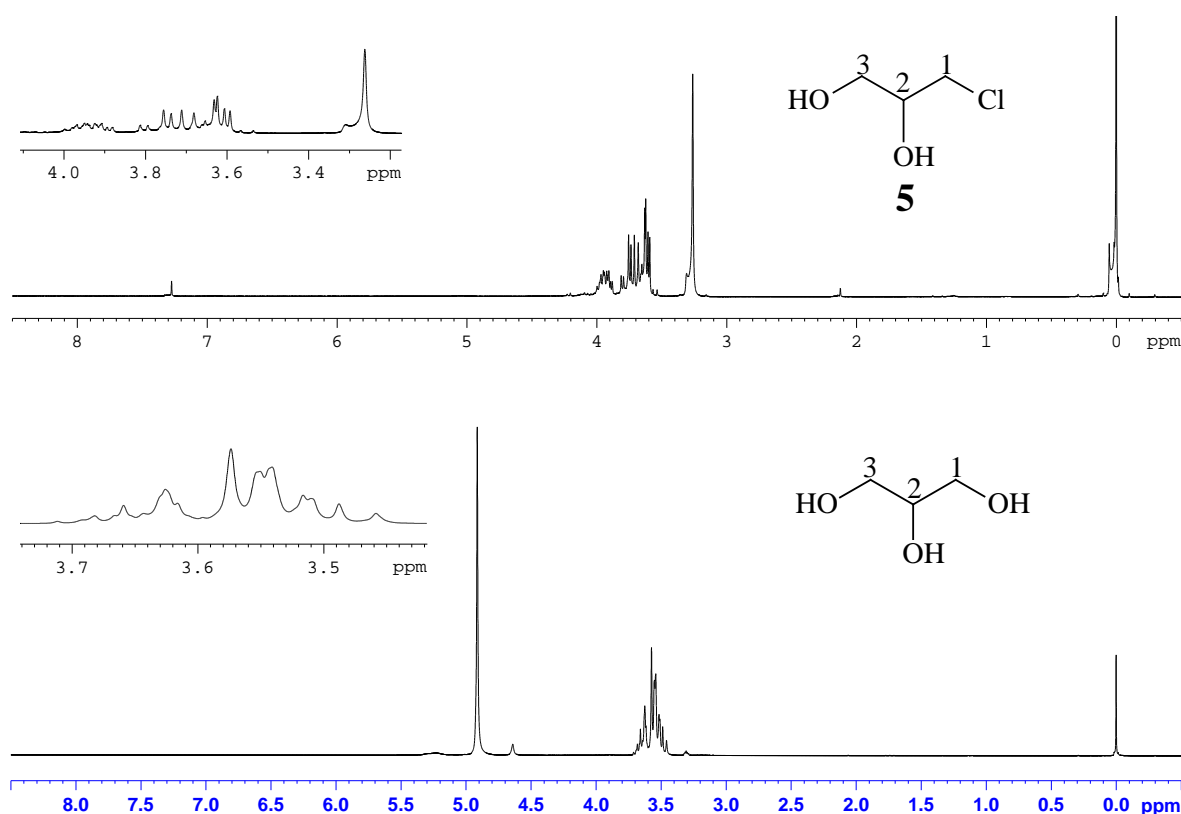


FIGURA 24 - ESPECTRO DE RMN DE  $^1\text{H}$  DO GLICEROL [200 MHZ, MEOD] E DO COMPOSTO 5 [200 MHZ,  $\text{CDCl}_3$ ]

Analisando a estrutura do glicerol, observa-se a presença de três tipos de hidrogênio na molécula: o hidrogênio do carbono 2 e os hidrogênios quimicamente diferentes dos carbonos 1 e 3. Como a molécula possui simetria, há múltiplos acoplamentos entre os hidrogênios com constantes muito próximas acarretando em sobreposição dos sinais. Portanto, os cinco hidrogênios da molécula contribuem para o multiplete na região entre 3,41-3,76 ppm (Figura 24). Observa-se ainda, no espectro do glicerol, o singlete em 4,91 ppm referente aos hidrogênios das hidroxilas.

A Figura 24 apresenta também o espectro do composto 5, derivado do glicerol, em que se constata a formação do produto pelos seguintes sinais: simpleto largo em 3,26 ppm, referente aos hidrogênios das hidroxilas que agora aparece menos deslocado; o multiplete proveniente do glicerol que agora se desdobra em dois multipletos mais deslocados, na região entre 3,51-4,03 ppm em função da presença do cloro, que retira densidade eletrônica por efeito indutivo, deixando os hidrogênios mais ácidos e, assim, mais suscetíveis ao campo magnético. Não foi possível mensurar as constantes de acoplamento, pois os sinais estão sobrepostos, pelo fato de haver múltiplos acoplamentos entre os hidrogênios da molécula. A atribuição dos sinais é corroborada pela integração dos mesmos, totalizando os sete hidrogênios da molécula.

#### 4.5 - OBTENÇÃO DO ÉTER FENÍLICO DERIVADO DO GLICEROL (6)

A substituição do grupo cloreto pelo grupo fenóxi na estrutura 5 foi realizada a fim de produzir o monômero aromático desejado. Deste modo, o anel aromático presente em sua estrutura poderá ser sulfonado, já que os anéis aromáticos presentes na estrutura original do PET são muito menos suscetíveis à substituição

eletrofílica aromática. De acordo com o procedimento baseado em Egri (1998), os produtos foram obtidos com rendimentos de 83%, com 40 horas de reação. Nas Figuras 25 e 26 estão apresentados os espectros de RMN de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ , respectivamente, evidenciando a formação do monômero 6.

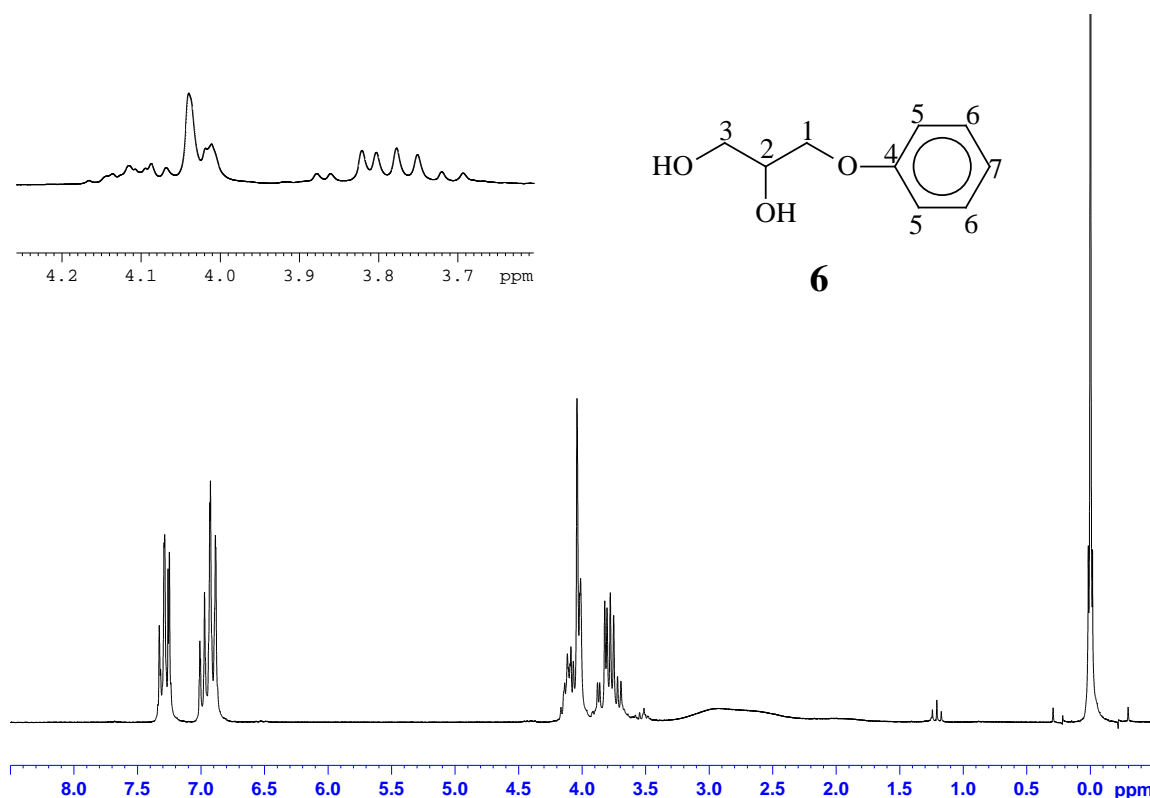


FIGURA 25 - ESPECTRO DE RMN DE  $^1\text{H}$  DO COMPOSTO 6 [200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ]

Através da Figura 25, os seguintes sinais podem ser observados: sinais de hidrogênio de anel aromático na região de 6,89-7,42 ppm e pelos sinais de hidrogênios alifáticos na região de 3,72-4,25 ppm. Esta região está muito mal resolvida e não se pode afirmar a multiplicidade dos sinais para a correta atribuição. Dessa forma, se fez necessário caracterizar o monômero 6 por RMN de  $^{13}\text{C}$ .

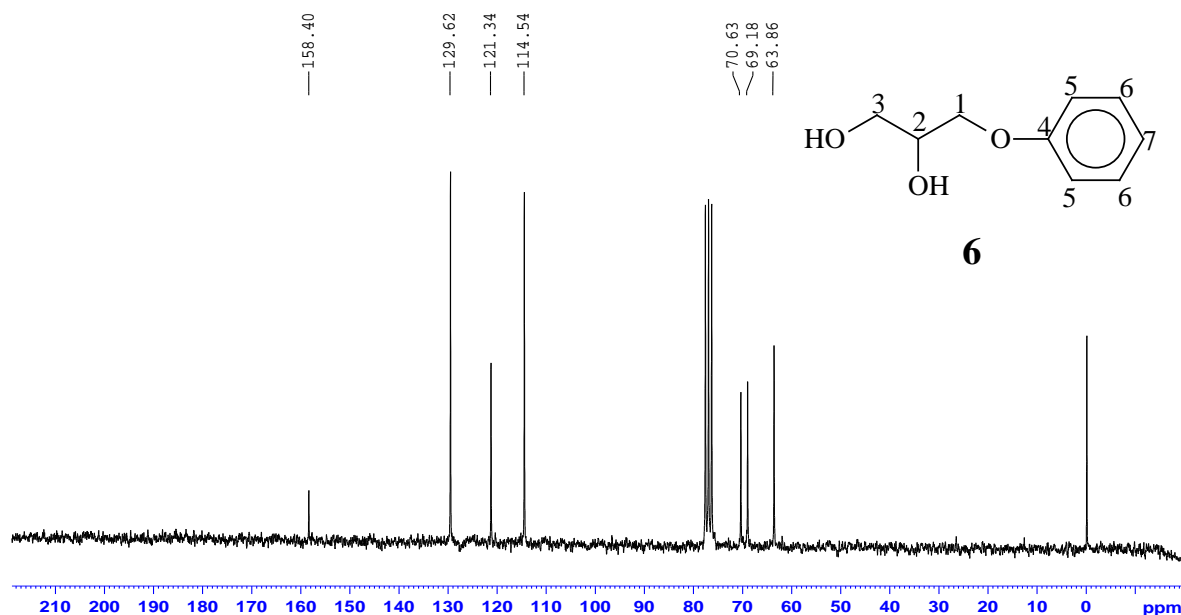


FIGURA 26 - ESPECTRO DE RMN DE  $^{13}\text{C}$  DO COMPOSTO 6 [200 MHZ,  $\text{CDCl}_3$ ]

Através da Figura 26 pode-se observar a formação do produto pelos sinais a seguir. Região de carbonos aromáticos: sinal mais deslocado em 158,40 ppm, referente ao carbono quaternário do anel aromático C4, pois é um sinal menos intenso em relação aos demais sinais desta região; sinal em 121,34 ppm, referente ao carbono aromático C7, sinal este menos intenso que os dois restantes pois é relativo a apenas um carbono; sinal em 129,62 ppm, referente aos carbonos equivalentes numerados como C6, pois o oxigênio é doador de elétrons ao anel aromático, por efeito de ressonância, e analisando as estruturas de ressonância, a carga negativa se localiza nas posições orto e para, fazendo com que haja menor densidade eletrônica nesses carbonos (que estão em posição meta) e assim fiquem mais suscetíveis ao campo magnético, resultando em um sinal mais deslocado. Observa-se ainda o sinal em 114,54 ppm, referente aos carbonos equivalentes numerados como C5. Região de carbonos alifáticos: sinais em 70,63; 69,18 e 63,86 ppm, referentes aos carbonos 2, 1 e 3, respectivamente, totalizando sete sinais de

carbonos em que dois deles são equivalentes, o que completa a correta atribuição dos nove carbonos da molécula.

#### 4.6 - SÍNTESE DOS POLIÉSTERES

Para a obtenção dos poliésteres, realizou-se a reação de polimerização em etapas por transesterificação do poli(tereftalato de etileno) com o diol sintetizado (monômero 6). Nesta reação o monômero foi adicionado em pequeno excesso em relação ao PET, na presença do catalisador ARSO, que vem sendo estudado com sucesso pelo Grupo de Pesquisa em reações de esterificação e transesterificação. Uma vez que esse catalisador foi estudado em um projeto financiado pela FINEP e nunca foi utilizado em reações envolvendo poliésteres, sua identidade será preservada devido ao interesse na solicitação de patente. Essa mistura foi mantida sob aquecimento (220°C), durante 5 horas, para que ocorresse a degradação do PET. Em seguida a mistura, agora líquida e homogênea, foi submetida, em diferentes experimentos, a temperaturas de 220, 250, 270 e 290°C sob vácuo, durante 3 horas, para variação de massa molar.

Foram obtidos quatro polímeros, denominados PET\_220, PET\_250, PET\_270 e PET\_290, os quais foram caracterizados por determinação de índice de acidez e índice de hidroxila, espectroscopia na região do infravermelho, análise termogravimétrica e calorimetria exploratória diferencial. O PET\_220 e o PET\_250 foram obtidos na forma de um sólido branco pulverulento e o PET\_270 e o PET\_290 na forma de aglomerados castanhos. Testes de solubilidade foram realizados e nenhum dos quatro polímeros sintetizados foi totalmente solúvel em solventes orgânicos. Deste modo, não foi possível realizar análise por RMN.

Quando um polímero possui grupos funcionais terminais, pode-se determinar a massa molar numérica média ( $M_n$ ) por quantificação destes grupos terminais. Os poliésteres podem apresentar como grupos terminais, hidroxilas alcoólicas ou carboxilas. Devido à utilização de excesso de diol na síntese dos poliésteres a partir do PET, esperava-se apenas terminações hidroxílicas, o que foi confirmado pela ausência de acidez em todos os poliésteres obtidos. O método mais utilizado no caso de hidroxilas terminais é o da titulação após a reação do polímero com um anidrido, em presença de piridina. Todavia, este método possui limitações, tais como as apontadas por Stevens e colaboradores (1990):

Não pode ser aplicado a polímeros ramificados.

Em um polímero linear, deve existir um número conhecido de grupos terminais por molécula.

Deve-se conhecer o mecanismo de polimerização.

Em geral, para resultados razoavelmente precisos, a massa molar do polímero deve estar entre 5.000 e 10.000.

Uma vez que a determinação da massa molar por cromatografia de permeação em gel (GPC) não foi possível, pois os polímeros não são solúveis em THF, o índice de hidroxila foi determinado na tentativa de fazer uma previsão da massa molar dos polímeros. Os dados de índice de acidez, índice de hidroxila e massa molar estão apresentados na Tabela 4.

TABELA 4. DADOS DE  $I_A$ ,  $I_{OH}$  E MASSA MOLAR DOS POLIÉSTERES

<b>Poliéster</b>	<b><math>I_a</math>(mmol/g)</b>	<b><math>I_{OH}</math> (mmol/g)</b>	<b>Mols polímero/g</b>	<b>MM (g/mol)</b>
PET_220	0	490	$2,45 \times 10^{-4}$	4.082
PET_250	0	294	$1,46 \times 10^{-4}$	6.805
PET_270	0	6.863	$3,43 \times 10^{-3}$	292
PET_290	0	6.959	$3,48 \times 10^{-3}$	287

Em todos os produtos o índice de acidez ( $I_a$ ) foi nulo, o que indica produtos cujas cadeias apresentam unidades do monômero 6 nas extremidades, como era desejado.

Os valores de  $I_a$  e  $I_{OH}$  foram utilizados para o cálculo da massa molar numérica média ( $M_n$ ) dos polímeros sintetizados utilizando-se as equações descritas por Stevens, 1990, as quais estão mostradas na Figura 27.

$$Mols\ de\ polímero\ /g = \frac{meq\ OH}{2 \times 1000 \times massa\ da\ amostra} \quad M_n = \frac{1}{mols\ de\ polímero\ /g}$$

FIGURA 27 - EQUAÇÕES PARA O CÁLCULO DE  $M_n$

Provavelmente devido às limitações associadas ao método de determinação do índice de hidroxila, os resultados de massa molar obtidos para o PET\_270 e PET\_290 não foram coerentes.

A identificação dos grupos funcionais foi feita por FTIR. A espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier é amplamente utilizada na caracterização de grupos funcionais de polímeros, devido à facilidade de preparação da amostra e baixo custo da análise. A literatura [SDBS, 2011] apresenta uma grande variedade de espectros de polímeros facilitando a identificação destes por comparação, assim como a atribuição das bandas para a identificação dos grupos funcionais baseou-se em Silverstein e colaboradores, 2000. Os espectros de FTIR do PET e dos poliésteres sintetizados estão apresentados nas Figuras 28, 29, 30, 31 e 32, e os dados de assinalamento estão apresentados na Tabela 5, confirmando a formação dos poliésteres.

TABELA 5. ASSINALAMENTO DOS ESPECTROS DE FTIR DE POLIÉSTERES

Número de Onda (cm <sup>-1</sup> )	Grupo Funcional	Vibração
3.429	—C—O—H	Deformação axial de O-H em ligação de hidrogênio intermolecular
3.075	Ar—H, conj. COOR	Deformação axial de C-H de aromático
2.951	C—H	Vibrações de deformação axial
1.714	$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{—C—OR, conj. Ar} \end{array}$	Vibrações de deformação axial de ésteres arílicos
1.264	$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{—C—O—C—} \end{array}$	Vibrações de deformação axial de C-O
1.101	—O—C—C—	Deformação axial simétrica
724	Ar—H	Deformação angular fora do plano

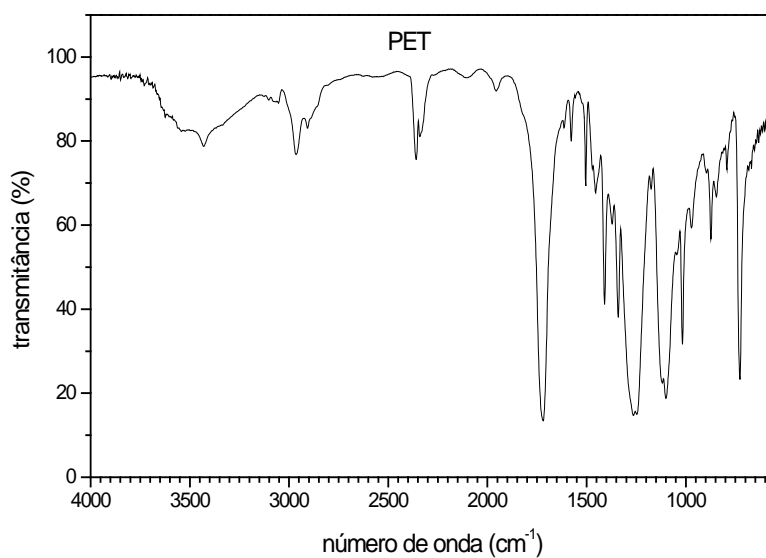


FIGURA 28 - ESPECTRO DE FTIR DO PET PURO

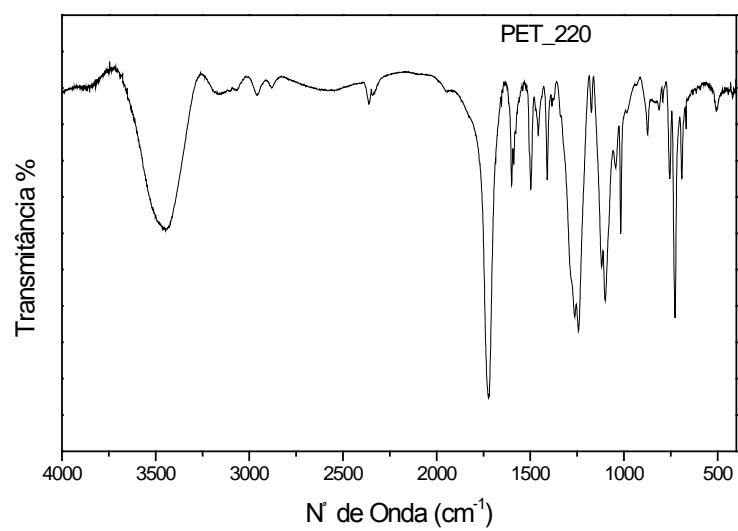


FIGURA 29 - ESPECTRO DE FTIR DO PET\_220

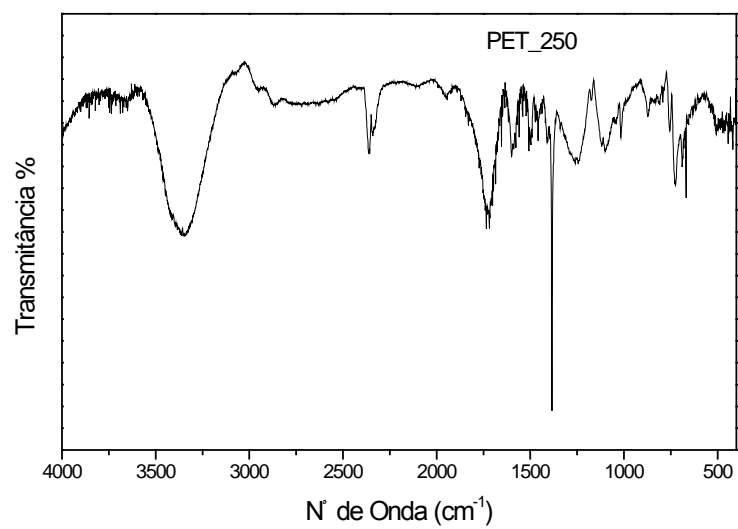


FIGURA 30 - ESPECTRO DE FTIR DO PET\_250

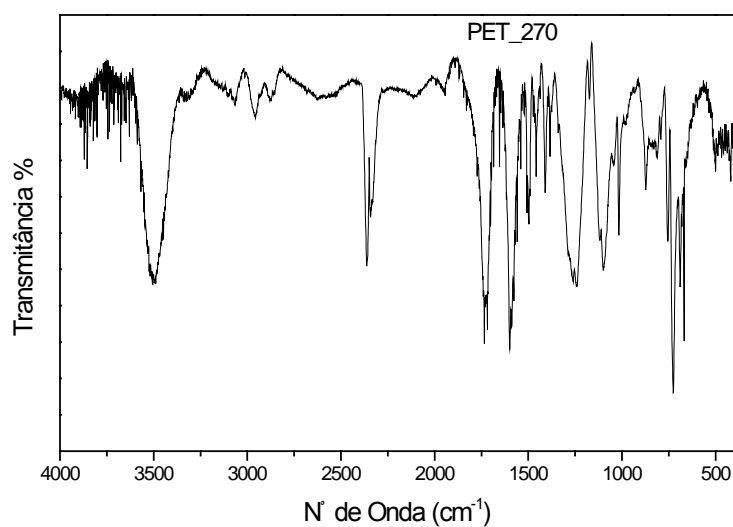


FIGURA 31 - ESPECTRO DE FTIR DO PET\_270

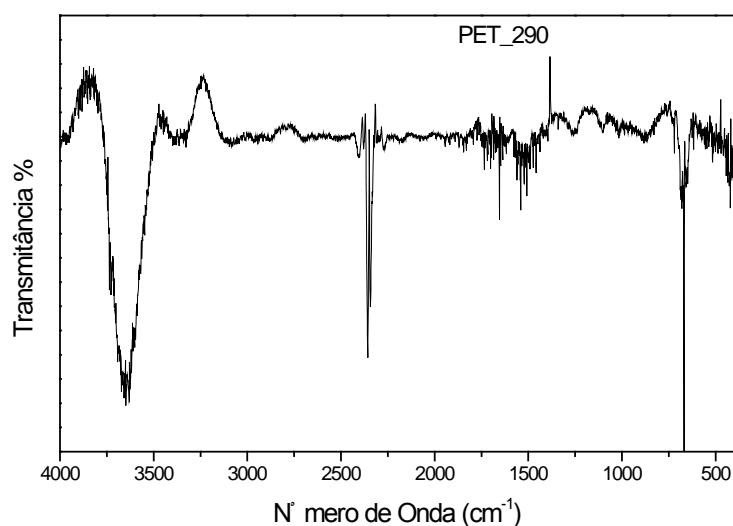


FIGURA 32 - ESPECTRO DE FTIR DO PET\_290

Através da análise dos espectros das Figuras 28 a 32 e dos dados de assinalamento apresentados na Tabela 5, observam-se as bandas características de poliésteres, como as bandas em  $1.714$  e  $1.264\text{ cm}^{-1}$  referentes às vibrações de deformação axial de ésteres arílicos e às vibrações de deformação axial de C-O de éster, respectivamente; bandas em  $3.075$  e  $724\text{ cm}^{-1}$ , relacionadas à deformação axial de C-H de aromático conjugado e deformação angular fora do plano de C-H de

aromático, respectivamente; além da banda em  $3.429\text{ cm}^{-1}$ , referente à deformação axial de O-H em ligação de hidrogênio intermolecular; e da banda de  $1.101\text{ cm}^{-1}$ , relativa à deformação axial simétrica da ligação –O-C-C.

As Figuras 30, 31 e 32 apresentam os espectros de FTIR dos poliésteres PET\_250, PET\_270 e PET\_290, respectivamente. Nestas amostras, observam-se ruídos ao longo do espectro devido à presença de pequenas partículas que não puderam ser maceradas, pois o estado físico das amostras dificultou este processo, provocando o espalhamento de luz e causando os referidos ruídos.

Os produtos foram também caracterizados por análise termogravimétrica (TGA), para avaliar o comportamento térmico dos mesmos, cujas curvas termogravimétricas estão apresentadas na Figura 33. Realizou-se esta análise pelo método termogravimétrico convencional, também chamado de dinâmico, em que são registradas curvas de perda de massa da amostra em função da temperatura ou do tempo, neste caso, as curvas termogravimétricas foram expressas em função da temperatura.

Para polímeros que não despolimerizam, como é o caso do PET, o processo de decomposição térmica é muito influenciado pela atmosfera. A decomposição térmica se processa por quebra aleatória da cadeia, gerando uma baixa produção de monômero e uma rápida diminuição da massa molar, com a consequente formação de material carbonáceo. No caso de se utilizar atmosfera de ar, esse material carbonáceo é completamente convertido em  $\text{CO}_2$ , independentemente da razão de aquecimento empregada. Porém, se a atmosfera empregada for  $\text{N}_2$ , o material carbonáceo gerado praticamente não é decomposto, a quantidade é alta e depende da razão de aquecimento utilizada [Canevarolo, 2004].

Como em razões de aquecimento maiores as temperaturas mais altas são alcançadas mais rapidamente, ocorre a formação de uma maior quantidade de material carbonáceo, que praticamente não é decomposto sob atmosfera de  $\text{N}_2$ . Por

outro lado, a atmosfera de ar acelera o processo de decomposição térmica, devido à oxidação provocada pela presença de  $O_2$ . Nessas condições, além da antecipação do processo de decomposição térmica, o material carbonáceo formado é oxidado completamente e a perda de massa é de 100% [Canevarolo, 2004].

A análise térmica foi realizada em atmosfera de  $N_2$  para que os processos oxidativos não interferissem na observação da decomposição dos poliésteres e em uma taxa de aquecimento relativamente baixa ( $10^\circ C/min$ ), a fim de não prolongar o início da degradação térmica e assim interferir nos resultados, visto que o aumento na razão de aquecimento desloca os eventos térmicos para temperaturas mais altas.

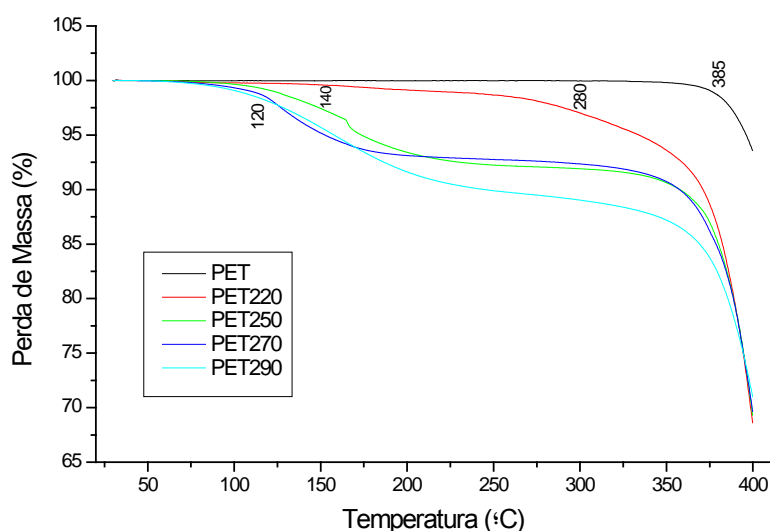


FIGURA 33 - CURVAS DE TGA DOS POLIÉSTERES

Analisando-se as curvas termogravimétricas (Figura 33), observa-se que não houve perda de massa abaixo de  $120^\circ C$ , o que em primeira análise, indica a ausência de umidade nas amostras analisadas. O PET puro também foi submetido à análise para comparação, e apresentou estabilidade já conhecida através da literatura, em que se observa o início de perda de massa em aproximadamente  $385^\circ C$ , sendo que até  $400^\circ C$  a perda foi de apenas 5%. Além disso, enquanto PET e

PET\_220 apresentaram somente uma etapa de degradação térmica, os demais apresentaram duas etapas.

Dos quatro poliésteres sintetizados, o PET\_220 foi o que apresentou a maior estabilidade térmica, sendo observado o início de perda de massa em 280 °C e perda de apenas 5% até 350°C. Os polímeros PET\_250, PET\_270 e PET\_290 apresentaram curvas com perfis semelhantes, com perda de massa iniciada em 140°C para o PET\_250 e em 120°C para o PET\_270 e o PET\_290. Observa-se uma estabilização nas curvas até 300°C, quando começa a ocorrer perda de massa novamente. Entre 120 e 300°C ocorreu uma redução geral da massa dos polímeros de aproximadamente 8%.

De acordo com a literatura [Marthew *et al.*, 2001], em temperaturas inferiores a 300°C, ocorrem cisões aleatórias da cadeia do polímero, nenhum produto volátil é formado e as cadeias sofrem perda de hidrogênio, levando à cadeias de massa molar mais baixa, que são estáveis nessa faixa de temperatura, o que foi observado em todas as amostras analisadas.

A técnica de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), usada na caracterização dos poliésteres, se baseia na variação da entalpia conseqüente de mudanças físicas ou químicas, impostas a uma substância por variação controlada da temperatura.

Neste tipo de análise, as temperaturas da amostra e da referência são mantidas constantes por absorção ou fornecimento de calor pelo equipamento, estes dois processos são medidos durante a análise e é obtido um gráfico de fluxo de calor (mW) *versus* temperatura ou tempo, sendo, neste último caso, a temperatura do forno mantida constante. As informações obtidas nesta técnica são: temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), temperatura de cristalização ( $T_c$ ), temperatura de fusão ( $T_m$ ), calor específico ( $C_p$ ), calor de fusão ( $\Delta H_f$ ), calor de cristalização ( $\Delta H_c$ ), e calor de reação ( $\Delta H_r$ ). Estes dados fazem da calorimetria exploratória diferencial de varredura

uma das técnicas mais úteis em análise de materiais, principalmente poliméricos [Stevens *et al.*,1990].

A transição do estado sólido para líquido é uma das mais importantes características de polímeros amorfos ou semicristalinos. Quando este tipo de material é aquecido, a energia cinética das moléculas do mesmo é aumentada, fazendo com que estas sofram vibrações e rotações de pequena intensidade de maneira que o estado vítreo é mantido. Porém, se a temperatura for aumentada continuamente, o material perde as propriedades vítreas e assume um estado viscoelástico, mais conhecido como *borrachoso*. A temperatura na qual este fenômeno acontece é chamada de *temperatura de transição vítrea* ( $T_g$ ), onde ocorre um aumento dos espaços intermoleculares e, por isso o material sofre dilatação que pode ser medida por dilatométrica, usualmente utilizada para medir a  $T_g$  [Stevens, 1990].

A calorimetria exploratória diferencial é largamente utilizada na determinação da  $T_g$ , pois algumas características da estrutura química que influenciam na mobilidade molecular, podem ser inferidas por esta grandeza. A presença de grupos volumosos e ramificações que restrinjam as rotações moleculares podem aumentar a  $T_g$ , entretanto, esta influência pode não ser função direta do tamanho, podendo variar com a polaridade e conformação destes substituintes.

Os dados obtidos a partir das curvas de DSC dos produtos obtidos neste Trabalho estão apresentados na Tabela 6 e as curvas de DSC dos poliésteres estão apresentadas na Figura 34.

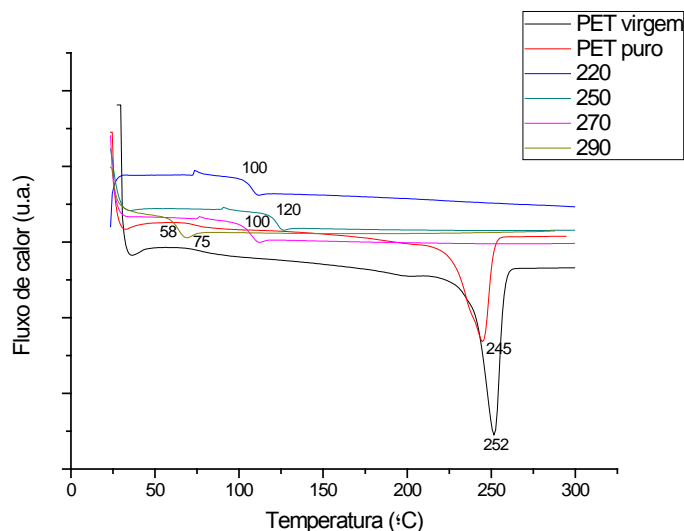


FIGURA 34 - CURVAS DE DSC DOS POLIÉSTERES

Os termogramas (Figura 34) indicam que o PET, tanto o que foi obtido de garrafas pós-consumo, chamado de “PET puro”, quanto o comercial em *pellets*, chamado de “PET virgem” são semicristalinos por apresentarem  $T_m$  característica e os poliésteres sintetizados são polímeros amorfos, visto que nenhuma temperatura de fusão ( $T_m$ ) foi observada, o que já era esperado, visto que são polímeros ramificados. Este comportamento é mais um indicativo da substituição do etileno glicol pelo 1-fenóxi-glicerol na cadeia do poliéster.

TABELA 6. TEMPERATURAS DE TRANSIÇÃO VÍTREA ( $T_g$ ) E DE TEMPERATURA DE FUSÃO ( $T_m$ ) DOS POLIÉSTERES

Produto	$T_g$ (°C)	$T_m$ (°C)
PET puro	58	245
PET virgem	58	252
PET_220	100	-
PET_250	120	-
PET_270	100	-
PET_290	75	-

Os poliésteres sintetizados apresentaram valores mais elevados de  $T_g$  do que o do PET, o que é mais um indício da incorporação do monômero 6 na estrutura, uma vez que a presença do grupo fenóxi na estrutura do polímero reduz a liberdade rotacional da macromolécula, aumentando o valor da  $T_g$ .

O valor mais baixo observado para o PET\_290 pode estar relacionado a uma massa molar mais baixa deste polímero. Esse resultado, associado à maior facilidade de perda de massa, observada nas análises por TGA, sugere que a reação realizada a 290 °C pode ter promovido cisões na cadeia polimérica com conseqüente redução na massa molar.

#### 4.7 - SÍNTESE DOS POLIÉSTERES SULFONADOS

Os poliésteres sintetizados neste Trabalho são inéditos, portanto não há na literatura nenhum trabalho que descreva suas propriedades ou mesmo a sulfonação dos mesmos. Porém, diversos trabalhos sobre sulfonação de polímeros estão disponíveis. Geralmente, as reações de sulfonação de um polímero são conduzidas em meio heterogêneo, ou seja, o polímero e o agente sulfonante estão em fases diferentes, ou ainda, com o polímero solubilizado em um hidrocarboneto clorado [Makowski *et al.*, 1980; Agarwal *et al.*, 1980; Weiss *et al.*, 1991; Theodoropoulos *et al.*, 1993; Kucera *et al.*, 1998; Zhang *et al.*, 2000; Li *et al.*, 2002; Martins *et al.*, 2003].

As reações de sulfonação foram realizadas utilizando-se sulfato de acetila, sem adição de solvente, conforme a Figura 35. Este reagente é descrito na literatura como um agente de sulfonação menos oxidante, se comparado com os agentes de sulfonação tradicionais, tais como o ácido clorossulfônico e o ácido sulfúrico concentrado e fumegante, preservando ao máximo a integridade estrutural do suporte.

Os poliésteres sulfonados foram nomeados aqui como sPET\_220, sPET\_250, sPET\_270 e sPET\_290 de acordo com seus polímeros de partida. Estes foram obtidos na forma de sólidos pulverulentos. O teor de grupos sulfônicos introduzidos nas cadeias dos poliésteres foi determinado por retro-titulação ácido-base, cujos resultados dos diferentes tempos de sulfonação estão mostrados na Tabela 7.

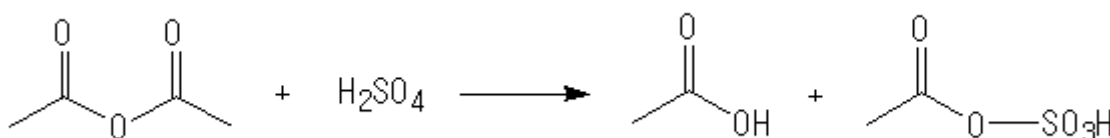


FIGURA 35 - ESQUEMA DE OBTENÇÃO DO SULFATO DE ACETILA

TABELA 7. RESULTADOS DO TEOR DE GRUPOS SULFÔNICOS DOS POLIÉSTERES SULFONADOS

Poliéster	Tempo de reação (h)	I <sub>a</sub> (mmol/g)
sPET_220	1	13,0
sPET_220	3	15,7
sPET_250	1	14,7
sPET_250	3	15,7
sPET_270	1	4,0
sPET_270	3	4,6
sPET_290	1	4,0
sPET_290	3	4,8

Analisando os dados da Tabela 7, observa-se o aumento do teor de grupos sulfônicos com o aumento do tempo de reação de sulfonação de uma para três horas em cada poliéster estudado. Foi possível obter polímeros com maior grau de sulfonação a partir do PET\_220 e do PET\_250 do que a partir do PET\_270 e do PET\_290, pois, devido à insolubilidade dos poliésteres de partida dos dois últimos

polímeros sulfonados, o meio reacional tornou-se heterogêneo, prejudicando a eficiência da reação.

Os polímeros sulfonados nas condições de reação apresentadas na Tabela 6 foram analisados por FTIR, e os espectros estão mostrados na Figura 36.

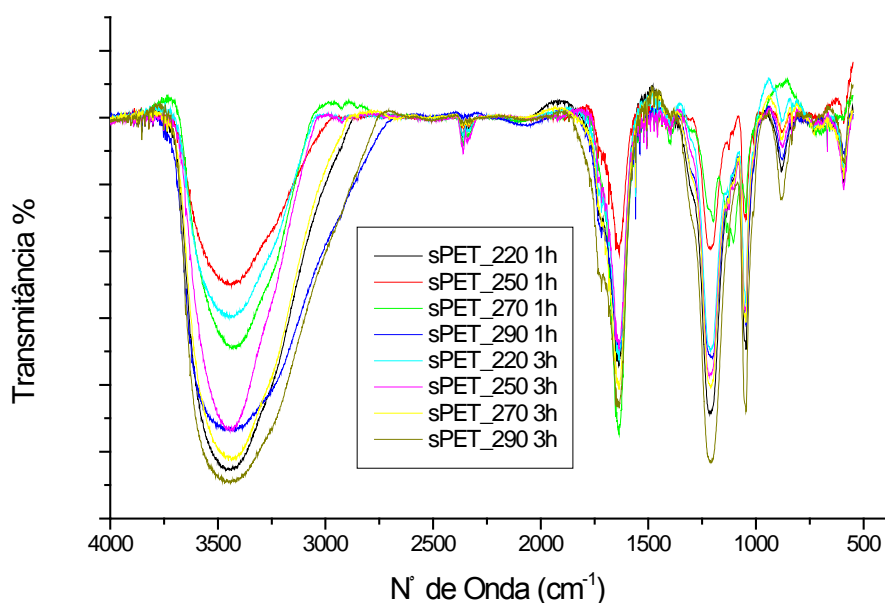


FIGURA 36 - ESPECTROS DE FTIR DOS POLIÉSTERES SULFONADOS

Através da Figura 35, pode-se observar que os espectros dos poliésteres sulfonados apresentaram perfis semelhantes, confirmando a sulfonação, pois todos apresentam os sinais característicos de compostos orgânicos sulfonados, dentre os quais pode-se observar as seguintes bandas: banda em  $1054\text{ cm}^{-1}$  referente à vibração simétrica de estiramento de grupo sulfônico, que também pode ser atribuída à deformação axial de C–O de álcoois; banda na faixa entre  $1600$  a  $1750\text{ cm}^{-1}$ , referente às vibrações de deformação axial de C=O de éster conjugada e também à deformação axial das ligações C=C conjugadas do anel aromático; banda em  $1210\text{ cm}^{-1}$ , referente ao ânion sulfonato ligado a um anel aromático benzenóide, bandas relativas à deformação fora do plano de grupo sulfônico ligado a anel aromático em  $880\text{ cm}^{-1}$ ; e a banda referente à deformação axial do grupamento –OH

( $3440\text{ cm}^{-1}$ ) que está associada tanto às hidroxilas terminais das cadeias dos polímeros, quanto às hidroxilas do grupamento sulfônico, visto que se observa maior intensidade relativa e maior área do sinal (tendo o sinal da carbonila como referência interna), além do alargamento da base do sinal, em comparação com os espectros dos polímeros de partida [Rubinger *et al.*, 2007; Silverstein *et al.*, 2000].

O comportamento térmico dos polímeros sulfonados foi avaliado, através da análise termogravimétrica (Figura 37).

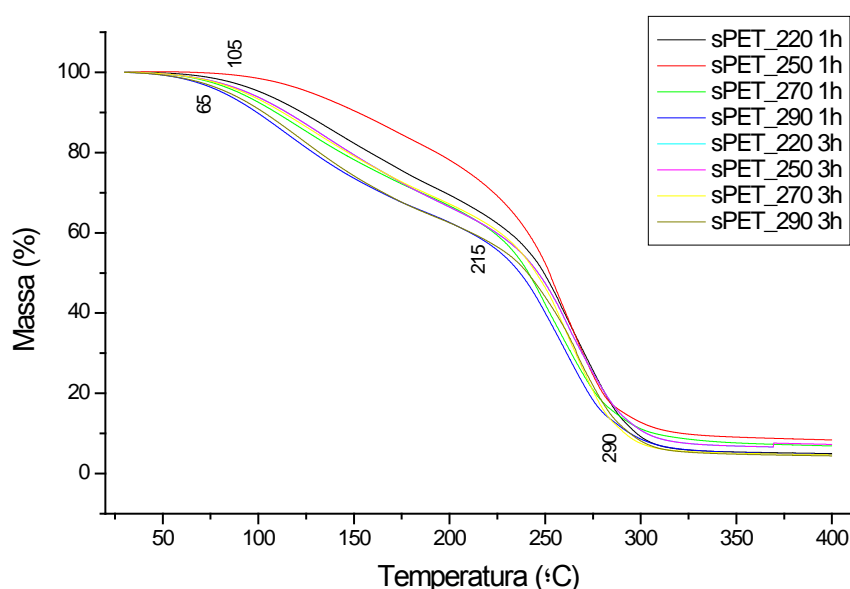


FIGURA 37 - CURVAS DE TGA DOS POLIÉSTERES SULFONADOS

Com exceção do produto obtido por 1 hora de sulfonação do PET\_250, que apresentou maior estabilidade térmica, o perfil de perda de massa de todos os polímeros sulfonados foi muito parecido. As curvas de TGA mostraram três regiões de perda de massa distintas (Figura 36). A primeira região de perda de massa, compreendida entre 50 e 150°C, deve-se principalmente à perda de umidade absorvida do ar. A segunda zona de perda de massa, entre 200 e 300°C, é atribuída à decomposição dos grupos sulfônicos. O início da dessulfonação ocorreu em torno

de 215°C, com máximo em 290°C. Nesse intervalo, houve uma perda de massa de aproximadamente 50% em todos os polímeros sulfonados. Por fim, a terceira região de perda de massa, entre 300 e 400°C atribuída à cisão do esqueleto polimérico [Sridhar *et al.*, 2007; Soldi, 2006].

Os poliésteres sulfonados foram caracterizados também por DSC. Os dados obtidos a partir das curvas de DSC dos produtos obtidos estão apresentados na Tabela 8 e as curvas de DSC dos poliésteres sulfonados estão apresentadas na Figura 38.

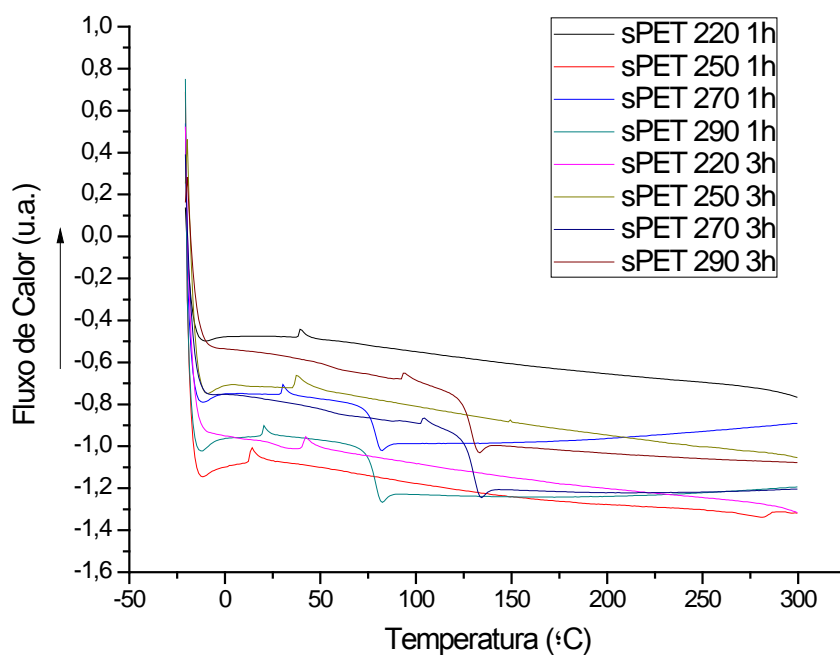


FIGURA 38 - CURVAS DE DSC DOS POLIÉSTERES SULFONADOS

TABELA 8. TEMPERATURAS DE TRANSIÇÃO VÍTREA ( $T_g$ ), DE CRISTALIZAÇÃO ( $T_c$ ) E DE FUSÃO ( $T_m$ ) DOS POLIÉSTERES SULFONADOS

Produto	$T_g$ (°C)	$T_c$ (°C)	$T_m$ (°C)
sPET_220	-12	39	-
sPET_250	-11	30	87
sPET_270	-11	20	87
sPET_290	-11	14	-

Analisando os dados da Tabela 8 e as curvas de DSC da Figura 38, em comparação com os mesmos dados dos polímeros de partida, observa-se que a  $T_g$  de todos os polímeros diminuiu após a sulfonação, devido às alterações estruturais que ocorrem por conta desta reação. Os valores de  $T_g$  foram negativos, em torno de  $-11^\circ\text{C}$ , o que sugere um comportamento viscoelástico destes poliésteres. Podem estar contribuindo para este comportamento a mudança na interação entre as cadeias e o distanciamento entre elas, causados pela inserção dos grupos sulfônicos.

Se um polímero fundido é rapidamente resfriado, é possível que não haja tempo para que a cristalização ocorra. Nestas condições, há formação de um grande número de núcleos cristalinos na amostra, porém o crescimento dos cristais é desprezível, particularmente se o resfriamento ocorrer abaixo da temperatura de transição vítrea, onde cessa a mobilidade macromolecular. Durante o aquecimento posterior da amostra assim resfriada, os núcleos cristalinos sofrem crescimento a uma taxa elevada, dando origem a um processo de recristalização rápida, que ocorre em temperatura inferior à de fusão do polímero [Canevarolo, 2004].

Este evento térmico citado acima pode ser observado nas curvas de DSC, em que se notam transições térmicas, que podem estar relacionadas com a formação de *clusters* dos grupos sulfônicos ( $-\text{SO}_3\text{H}$ ) presentes ao longo das cadeias. A temperatura dessas transições diminui com o aumento da temperatura da síntese

do poliéster. Isso comprova que a reação ocorreu, e que agora os poliésteres sulfonados assumem a condição de polímeros semicristalinos.

A fusão é uma transição de primeira ordem, característica dos polímeros semicristalinos. Esta transição ocorre sempre em uma faixa de temperatura, devido à distribuição de tamanho das regiões cristalinas presentes no polímero. A temperatura de fusão é a temperatura na qual desaparece totalmente a cristalinidade e corresponde, aproximadamente, ao máximo do pico de fusão da curva de DSC [Canevarolo, 2004].

A partir desta observação, nota-se que apenas os poliésteres sulfonados sPET\_270 e sPET\_290, ambos sulfonados por 1h e 3h, apresentaram temperatura de fusão ( $T_m$ ). O que não significa que o sPET\_220 e o sPET\_250 não sejam semicristalinos, pois eles podem fundir acima de 300°C, temperatura máxima empregada na análise, não sendo possível observar seus respectivos pontos de fusão.

#### 4.8 - PREPARAÇÃO DAS MEMBRANAS POLIMÉRICAS

Membranas poliméricas puderam ser obtidas a partir dos polímeros não sulfonados. Porém, as características mecânicas não permitiram a sua utilização na etapa de sulfonação, pois foram formadas membranas quebradiças.

A preparação de membranas também foi investigada utilizando-se os polímeros sulfonados como materiais de partida. Entretanto, apesar das diversas técnicas diferenciadas de formação de membrana investigadas, o produto resultante permanecia como um sólido branco na forma de pó.

## 5 - CONSIDERAÇÕES FINAIS E CONCLUSÕES

As etapas de síntese dos acetais até a formação do derivado fenóxi foram realizadas com sucesso, sendo possível também a separação dos isômeros de posição. Os procedimentos de desproteção das hidroxilas primárias do acetal de seis membros não geraram o resultado esperado, não sendo possível obter o monômero 2-fenóxi-1,3- propanodiol.

A utilização do glicerol na reciclagem química do PET foi possível através da síntese do 1-fenóxi-2,3-propanodiol, cuja rota sintética escolhida produziu o monômero rápida e eficientemente, em bons rendimentos. Este monômero foi então utilizado na síntese de poliésteres aromáticos através da reciclagem química do PET pós-consumo, provando a viabilidade da proposta.

A análise térmica dos poliésteres sintetizados mostrou que os mesmos são estruturalmente diferentes, principalmente pela superior estabilidade térmica do PET<sub>220</sub>. Os poliésteres sintetizados apresentaram valores mais elevados de  $T_g$  que o valor da  $T_g$  do PET, o que é um indício da incorporação do monômero **6** na estrutura, uma vez que a presença do grupo fenóxi na estrutura do polímero reduz a liberdade rotacional da macromolécula, aumentando o valor da  $T_g$ .

Com exceção do produto sPET<sub>250</sub>, obtido por 1 hora de sulfonação, que apresentou maior estabilidade térmica, o perfil de perda de massa de todos os polímeros sulfonados foi muito parecido. Não foi observada variação considerável na perda de massa ocorrida na região de dessulfonação de todas as amostras.

De acordo com as análises por DSC dos polímeros sulfonados, em comparação com os mesmos dados dos polímeros de partida, observou-se que a  $T_g$  de todos os polímeros diminuiu após a sulfonação, devido às alterações estruturais que ocorrem por conta desta reação.

Quatro poliésteres inéditos na literatura foram sintetizados. Os mesmos apresentam propriedades variadas e podem ser utilizados para diversas aplicações, inclusive como precursores na síntese de novos polímeros, bem como ser incorporados em blendas poliméricas, sendo passíveis de formação de ligação cruzada.

Os poliésteres sulfonados sintetizados, também inéditos, possuem estruturas que permitem sua utilização como eletrólitos sólidos na composição de células a combustível, podendo ser utilizados também em todas as aplicações associadas a polímeros catiônicos.

## 6 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AGARWAL, P. K.; MAKOWSKI, H. S.; LUNDEBERG, R. D., Viscoelastic behavior of sulfonated polymers: sulfonated ethylene-propylene terpolymer. **Macromolecules**. v. 13, p. 1679-1687, 1980.
- 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.
- ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Disponível em [www.anp.gov.br](http://www.anp.gov.br) Acesso em 29 jul. 2010.
- 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.
- AWAJA, F., PAVEL, D., Recycling of pet. **European Polymer Journal**. v.41, p. 1453-1477, 2005.
- BALDO, W. R. Desenvolvimento de um método de preparação de conjuntos eletrodo – membrana – eletrodo para células a combustível a membrana trocadora de prótons (PEMFC). **Dissertação de Mestrado**. IPEN/USP, 2003.
- BOSE, S. KUILA, T., NGUYEN, T. X. H., KIM, N. H., LAU, K., LEE, J. H. Polymer membranes for high temperature proton exchange membrane fuel cell: Recent advances and challenges. **Progress in Polymer Science** (2011), doi:10.1016/j.progpolymsci.2011.01.003.
- BREDIKHINA, Z. A., PASHAGIN, A. V., BREDIKHIN, A. A. Reactions of 4-chloromethyl-1,3,2-dioxathiolane 2-oxides with sodium phenoxide. A reinvestigation. **Russian Chemical Bulletin, International Edition**. v. 49, p. 1753-1756, 2000.

- CANEVAROLO, S. V. **Técnicas de Caracterização de Polímeros**. Artliber. v. 1, p. 209-228, 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.
- 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.
- COLOMINES, G., ROBIN, J.J., TERSAC, G. Study of the glycolysis of PET by oligoesters. **Polymer**. v.46, p. 3230-3247, 2005.
- CONANT, J. B., QUAYLE, O. R., Glycerol  $\alpha$ -monochlorohydrin. **Organic Synthesis**. v. 1, p. 294, 1941.
- CURTIN, D. E. *et al.* Advanced materials for improved PEMFC performance and life. **Journal of Power Sources**. v. 131, p. 41-48, 2004.
- DEUTSCH, J., MARTIN, A., LIESKE, H. Investigations on heterogeneously catalysed condensations of glycerol to cyclic acetals. *Journal of Catalysis*. v. 245, p. 428-435, 2007.
- DICKNEIDER, T. A., **Petretec – A Tecnologia da Dupont para Regeneração de Poliésteres**. Disponível em: <http://academic.scranton.edu/faculty/CANNM1/industrialchemistry/industrialchemistrymoodleport.html> Acesso em 09 dez. 2010.
- DRESCH, M. A. Síntese e caracterização eletroquímica de membranas híbridas Nafion-SiO<sub>2</sub> para aplicação como eletrólito polimérico em células a combustível tipo PEM. **Dissertação de Mestrado**. IPEN/USP, 2009.

DuPont Technology Bank. Disponível em

<http://dupont.t2h.yet2.com/t2h/page/techpak?id=35545&sid=330&abc=0&page=details>

Acesso em 29 fev. 2011.

EGRI, G., KOLBERT, A., BÁLINT, J., FOGASSY, E., NOVÁK, L., POPPE, L. Baker's yeast mediated stereoselective biotransformation of 1-acetoxy-3-aryloxypropan-2-ones.

**Tetrahedron: Asymmetry**. v. 9, p. 271-283, 1998.

FAZAL, M. A., HASEEB, A. S. M. A., MASJUKI, H.H. Biodiesel feasibility study: An evaluation of material compatibility; performance; emission and engine durability.

**Renewable and Sustainable Energy Reviews**. v. 15, p.1314-1324, 2011.

FEELS, I. Clean and secure energy for the twenty-first century. **Journal of Power and Energy**, v. 216, p. 291-294, 2002. Part A.

FERRAZ, F. A. Modificação química do polibutadieno líquido hidroxilado para aplicação em membranas poliméricas para células a combustível. **Dissertação de Mestrado**. DQUI/UFPR, 2006.

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.

FUEL CELL HANDBOOK (Seventh Edition), **National Energy Technology Laboratory**, U.S. Department of Energy, 2004.

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.

HILL, H. S., WHELEN, M. S., HIBBERT, H. Studies on the reactions relating to carbohydrates and polysaccharides. XV. The isomeric benzilidene glycerols.

**Carbohydrates and Polysaccharides**. v. 50, p. 2235-2242, 1928.

HUANG, G., CHEN, F., WEI, D., ZHANG, X. W., CHEN, G. Biodiesel production by microalgal biotechnology. **Applied Energy**. v. 87, p. 38-46, 2010.

ICIS - Chemical Industry News & Intelligence. Disponível em [www.icis.com](http://www.icis.com). Acesso em 15 fev. 2011.

JUARISTI, E., ANTÚNEZ, S. Conformational analysis of 5-substituted 1,3-dioxanes. 6. Study of the attractive *gauche* effect in O-C-C-O segments. **Tetrahedron**. v. 48, p. 5941-5950, 1992.

KAO, C. Y. CHENG, W. H., WAN, B. Z. Investigation of catalytic glycolysis of polyethylene terephthalate by differential scanning calorimetry. **Thermochimica Acta**. v. 292, p. 95-104, 1997.

KERRES, J. A. Development of ionomer membranes for fuel cells. **Journal of Membrane Science**. v. 185, p. 3-27, 2001.

KNOTHE, G., KRAHL, J., GERPEN, J. V. (editors) **The Biodiesel Handbook**. Champaign (USA), AOCS Press, 2005. 311p.

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.

KUCEK, K. T., **Otimização da Transesterificação Etilica do Óleo de Soja em Meio Alcalino**. Tese de Mestrado, Universidade Federal do Paraná, 2004.

KUCERA, F., JANCAR, J., Homogenous and heterogeneous sulfonation of polymers: a review. **Polymer Engineering and Science**. v. 38, p. 1-12, 1998.

LI, H. M., SHEN, Z. G., ZHU, F. M., LIN, S.A., Polymer blends as sPS/PA6 compatibilized by sulfonated syndiotactic polystyrene. **European Polymer Journal**. v. 38, p. 1255-1263, 2002.

LINDEN, D., **Handbook of Batteries and Fuel Cells**. New York, N.Y.: McGraw-Hill Book Company, 1984.

LOTERO, E., LIU, Y., LOPEZ, D. E., SUWANNAKARN, K., BRUCE, D. A., GOODWIN, J. G. Synthesis of biodiesel via acid catalysis. **Industrial & Engineering Research**. v. 44, p. 5353-5363, 2005.

MAKOWSKI, H. S., LUNDBERG, R. D., Process for sulfonation of an elastomeric polymer. **United States Patent (US pant) 4,184,988**, 1980.

MARTINS, C. R. RUGGERI, G., DE PAOLI, M. A., Synthesis in pilot plant scale and physical properties o sulfonated polystyrene. **Journal of the Brazilian Chemical Society**. v. 14, p. 797-802, 2003.

MARTHEW, A. P.; PACKIRISAMY, S.; THOMAS, S., Studies on the thermal stability of natural rubber/polystyrene interpenetrating polymer networks: thermogravimetric analysis. **Polymer Degradation and Stability**. v. 72, p. 423-439, 2001.

MEHER, L. C., VIDYA, D., NAIK, S. N. Technical aspects of biodiesel production by transesterification – a review. **Renewable & Sustainable Energy Reviews**. v. 10, p. 248-268, 2006.

MOTA, C. J. A., SILVA, C. X. A., GONÇALVES, V. L. C. Gliceroquímica: novos produtos e processos a partir da glicerina de produção de biodiesel. **Química Nova**. v. 32, p. 639-648, 2009.

NOVAOL. Disponível em [www.novaol.it](http://www.novaol.it). Acesso em 14 out 2010.

OLIVEIRA, A. R. S. Utilização de co-produtos do biodiesel na reciclagem química de poli(tereftalato de etileno) para a produção de novos materiais poliméricos. **Dissertação de Mestrado**. DQUI/UFPR, 2008.

PAGLIARO, M., CIRIMINNA, R., KIMURA, H., ROSSI, M., PINA, C. D. From Glycerol to Value-Added Products. **Angewandte chemie international edition**. v. 46, p. 4434-4440, 2007.

- PARDAL, F., TERSAC, G. Kinetics of poly(ethylene terephthalate) glycolysis by diethylene glycol. I. Evolution of liquid and solid phases. **Polymer Degradation and Stability**. v. 91, p. 1-8, 2006<sup>a</sup>.
- PARDAL, F., TERSAC, G. Comparative reactivity of glycols in PET glycolysis. **Polymer Degradation and Stability**. v. 91, p. 2567-2578, 2006<sup>b</sup>.
- PARDAL, F., TERSAC, G. Reactivity of polyesters in glycolysis reaction: Unexpected effect of the chemical structure of the polyester glycolic unit. **Polymer Degradation and Stability**. v. 91, p. 2809-2812, 2006<sup>c</sup>.
- PEIGHAMBARDOUST, S. J., ROWSHANZAMIR, S., AMJADI, M. Review of the proton exchange membranes for fuel cells applications. **International Journal of Hydrogen Energy**. v. 35, p. 9349-9384, 2010.
- PERRIN, D. D., ARMAREGO, W. L. F. **Purification of Laboratory Chemicals**, New York : Pergamon Press, 3.ed., 391p., 1988.
- Portal do Biodiesel. Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel. Disponível em [www.biodiesel.gov.br](http://www.biodiesel.gov.br) Acesso em 29 jul. 2010.
- RIKUKAWA, Y.; SANUI, K. Proton-conducting polymer electrolyte membranes based on hydrocarbon polymers. **Progress in Polymer Science**. v. 25, p. 1463-1502, 2000.
- ROMÃO, W., SPINACÉ, A. A. S., DE PAOLI, M. A. Poli(tereftalato de etileno), PET: uma revisão sobre os processos de síntese, mecanismos de degradação e sua reciclagem. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**. v. 19, p. 121-132, 2009.
- RUBINGER, C. P. L., MARTINS, C. R., DE PAOLI, M. A., RUBINGER, R. M. Sulfonated polystyrene polymer humidity sensor: Synthesis and characterization. **Sensors and Actuators**, B123, p. 42-49, 2007.
- SDBS, **Spectral Database for Organic Compounds**, SDBS-<sup>1</sup>H NMRSDBS No. 2517HSP-47-706, Disponível em: [http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/img\\_disp.cgi](http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/img_disp.cgi), Acesso em 10 jan. 2011.

- SILVERSTEIN, R. M., WEBSTER, F. X., **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**. Rio de Janeiro : Editora Livros Técnicos e Científicos, 6.ed., 460p., 2000.
- 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**. DQUI/UFPR. 2006
- SOLOMONS, T. W. G., FRYHLE, C. B. **Química Orgânica**. LTC. 9ª Ed., v. 2, p. 14-20, 2009.
- SONG, C. Fuel processing for low-temperature and high-temperature fuel cells. Challenges, and opportunities for sustainable development in the 21<sup>st</sup> century. **Catalysis Today**. v. 77, p. 17-49, 2002.
- SRIDHAR, S., AMINABHAVI, T. M., RAMAKRISHNA, M. Separation of binary mixtures of carbon dioxide and methane through sulfonated polycarbonate membranes. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 105, p. 1749-1756, 2007.
- STILL, W. C., KAHN, M., MITRA, A. Rapid chromatographic technique for preparative separations with moderate resolution. **Journal of Organic Chemistry**. v. 43, p. 2923-2925, 1978.
- STEVENS, M.P., **Polymer Chemistry**, 633 pp, 1990, ed. Oxford, New York.
- THEODOROPOULOS, A. G., TSAKALOS, V. T., VALKANAS, G. N., Sulfone-type crosslinking 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.
- VRBKOVÁ, S., DRACÍNSKÝ, M., HOLÝ, A. Synthesis of phosphonomethoxyethyl or 1,3-bis(phosphonomethoxy)propan-2-yl lipophilic esters of acyclic nucleoside phosphonates. **Tetrahedron**. v. 63, p. 11391-11398, 2007.
- WEISS, R. A., SEN, A., Block copolymer ionomers: 1. Synthesis and physical properties of sulfonated poly(styrene-ethylene/butylenes-styrene). **Polymer**. v. 32, p. 1867-1874, 1991.
- 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.
- ZEN, H. A. Obtenção de membrana trocadora de prótons para uso em célula a combustível, à base de polipropileno (PP). Dissertação de Mestrado. IPEN/USP, 2008.
- 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.