



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

JÚLIO CESAR DE SOUZA

**CONTRIBUIÇÃO AO ESTUDO DAS CÉLULAS A
COMBUSTÍVEL: SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO
MONÔMERO 2,2'-DIALILBISFENOL-A (ABFA) PARA
A OBTENÇÃO DE MEMBRANAS TROCADORAS DE
PRÓTONS BASEADAS EM POLI(ARILENO ÉTER
SULFONA)S SULFONADAS RETICULADAS**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Minas Gerais, como parte dos requisitos para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Roberto Fernando de Souza Freitas

Belo Horizonte – MG
Novembro de 2010

JÚLIO CESAR DE SOUZA

**CONTRIBUIÇÃO AO ESTUDO DAS CÉLULAS A COMBUSTÍVEL: SÍNTESE
E CARACTERIZAÇÃO DO MONÔMERO 2,2'-DIALILBISFENOL-A (ABFA)
PARA A OBTENÇÃO DE MEMBRANAS TROCADORAS DE PRÓTONS
BASEADAS EM POLI(ARILENO ÉTER SULFONA)S SULFONADAS
RETICULADAS**

**Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Química da Universidade Federal de Minas Gerais**

Orientador: Prof. Dr. Roberto Fernando de Souza Freitas

**Belo Horizonte – MG
Novembro de 2010**

“Criar é melhor do que aprender! A criação é a essência da vida.”

Gaius Julius Caesar

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pela oportunidade de ter nascido em uma época tão plena de oportunidades e por Ele ter me concedido o dom da consciência.

Ao Prof. Dr. Roberto F. S. Freitas, orientador desta dissertação, por todo empenho, sabedoria, compreensão e confiança depositada em mim. À Prof^a Dr^a Maria Elisa S. R. e Silva, co-orientadora desta dissertação, pela sua ativa participação nas discussões do grupo e sugestões que certamente fizeram com que este trabalho se tornasse melhor. Gostaria de expressar a minha profunda admiração e enorme gratidão pela oportunidade de conviver e aprender tanto com vocês.

A todos os integrantes do Grupo de Pesquisa em “Géis e Polímeros” pelo apoio para a execução deste trabalho, em especial ao Carlos Brasil pela fundamental participação nas reuniões do grupo e contribuições no andamento e execução do trabalho.

À CEMIG (Companhia Energética do Estado de Minas Gerais) pelo fomento e financiamento desta linha de pesquisa.

À Fiat Automóveis pela oportunidade de frequentar este curso de pós-graduação. Aos colegas de trabalho pelo estímulo e compreensão. Em especial ao Ronaldo Ávila, pelo incentivo e apoio decisivos no momento de ingresso no programa e ao Daniel Rezende pelas inúmeras discussões e contribuições dadas ao desenvolvimento desta dissertação.

Aos meus familiares que sempre me deram amor e força. A minha amada mãe, pelo exemplo de vida e dedicação à família. Ao meu Pai de coração, que nos acolheu como filhos sem restrições e está sempre presente, com as palavras certas para motivar e encaminhar os nossos passos. Aos meus irmãos Claudiney, pela amizade, e Carlos, pelo espelho de vida e exemplo de caráter. A minha amada esposa Kelley a quem dedico esta conquista, sem você eu seria incompleto. Agradeço todos os dias ao acaso que fez os nossos caminhos se cruzarem e ao destino que os fez se entrelaçar. À pequena Gabriela, que apesar da pouca idade e estatura, é a minha maior fonte de força e inspiração.

A todos os meus amigos que sempre estiveram presentes me aconselhando e incentivando com carinho e dedicação, em especial à SibeLe Leite pelo apoio e contribuição tão importantes nos momentos mais difíceis do curso.

Por fim, a todas as pessoas que contribuíram para a execução dessa Dissertação de Mestrado.

RESUMO

No presente trabalho foi desenvolvida uma metodologia de síntese e de caracterização do monômero 2,2'-dialilbisfenol-A - ABFA, visando disponibilizar um precursor, com pureza adequada, para a obtenção de membranas reticuladas à base de poli(arileno éter sulfona)s sulfonadas. A síntese do monômero envolveu a síntese do 2,2-Bis(4-aliloxifenil)propano (Bisfenol-A, dialil éter - BFAAE), a partir do Bisfenol-A – BFA, seguida do rearranjo de Claisen do composto BFAAE para a produção do composto alvo 2,2'-dialilbisfenol-A (ABFA). Todos os compostos, reagente BFA e produtos obtidos, intermediário BFAAE e final ABFA, foram caracterizados pelas técnicas de FTIR (Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier), TG (Termogravimetria) e HPLC (Cromatografia líquida de alto desempenho). O composto BFAAE foi obtido com um rendimento de 94,50% e pureza de 97,32%, esta caracterizada por TG e por HPLC. A estrutura do produto foi confirmada por FTIR. O processo térmico de rearranjo de Claisen foi conduzido utilizando a técnica de calorimetria exploratória diferencial - DSC, a partir de um planejamento fatorial de experimentos, com dois fatores e três níveis, tendo temperatura e tempo como variáveis. Análise espectroscópica via FTIR, termogravimetria e HPLC foram utilizadas para acompanhamento do rearranjo de Claisen e para caracterização do produto final ABFA. Os melhores resultados levaram a uma pureza do ABFA entre 85 e 90%, aproximadamente, para condições de 220°C/60min, 230°C/30min e 210°C/90min. Os resultados obtidos sugerem que, na faixa estudada, paralelamente à formação do monômero ABFA, ocorre a sua polimerização e a sua degradação.

ABSTRACT

In the present work, a methodology of synthesis and characterization of the monomer 2,2'- dialylbisphenol A – ABFA was developed, aiming at getting a precursor, with adequate purity, for obtaining cross-linked membranes based on sulfonated poly(arylene ether sulfone)s. The monomer synthesis involved the synthesis of 2,2-Bis(4-alyloxiphenyl)propane (Bisphenol A, dialyl ether - BFAAE), from Bisphenol A – BFA, followed by Claisen rearrangement of BFAAE compound, for the production of the target compound 2,2'- dialylbisphenol A (ABFA). All the compounds, reagent BFA and obtained products, intermediate product BFAAE and final product ABFA, were characterized by the following techniques: FTIR (Fourier Transform infrared spectroscopy), TGA (Thermo-gravimetric analysis) and HPLC (High-performance liquid chromatography). The compound BFAAE was obtained with a yield of 94,50% and a purity of 97,32%, the latter characterized by TGA and by HPLC. The structure of the product was confirmed by FTIR. The thermal Claisen rearrangement process was conducted by using Differential Scanning Calorimetry – DSC technique, from a factorial experiment planning, with two factors and three levels, with temperature and time being the variables. Spectroscopic analysis by FTIR, thermo-gravimetric analysis and HPLC were used for monitoring the Claisen rearrangement and for the characterization of the final product ABFA. The best results yield an ABFA purity between 85 and 90%, approximately, for 220°C/60min, 230°C/30min e 210°C/90min conditions. The obtained results suggest that, in the studied range, polymerization and degradation of the monomer ABFA occur, simultaneously to its formation.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	6
2.1. Teoria geral de polímeros.....	6
2.2. Células a combustível.....	13
2.2.1. Célula a combustível com eletrólito polimérico (PEMFC).....	20
2.2.2. Membrana Trocadora de Prótons (PEM).....	27
2.2.2.1. Membranas e transporte de massa.....	28
2.2.2.2. Polímeros para aplicação em PEM.....	31
2.2.2.3. Membranas baseadas em sistemas reticulados.....	39
2.3. Rearranjo de Claisen.....	48
2.4. Métodos de caracterização.....	50
3. METODOLOGIA	57
3.1. Materiais e reagentes.....	57
3.2. Síntese do 2,2'-dialilbisfenol-A (ABFA).....	59
3.2.1. Síntese do 2,2-Bis(4-aliloxifenil)propano (BFAAE).....	59
3.2.2. Rearranjo de Claisen e obtenção do ABFA.....	59
3.3. Métodos de caracterização.....	60
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	63
4.1. Síntese do 2,2'-dialilbisfenol-A (ABFA).....	63
4.1.1. Síntese do 2,2-Bis(4-aliloxifenil)propano (BFAAE).....	63
4.1.2. Rearranjo de Claisen e obtenção do ABFA.....	64
4.1.2.1. Resultados FTIR.....	70
4.1.2.2. Resultados TG.....	76
4.1.2.3. Resultados HPLC.....	83
5. CONCLUSÕES	88
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	92
7. ANEXOS	99

NOTAÇÃO

ABFA	-	2,2'-dialilbisfenol-A
AFC	-	Célula a combustível alcalina
ATR	-	Refletância Total Atenuada
Bar	-	Unidade de medida e pressão
BFA	-	Bisfenol-A
BFAAE	-	2,2-bis(4-aliloxifenil)propano
BPO	-	Peróxido de benzoíla
c	-	Centi - Prefixo indicativo da centésima parte
CC	-	Célula a combustível
CFS	-	Bis(4-clorofenil)sulfona
cm ⁻¹	-	Unidade de número de onda - número de oscilações da radiação eletromagnética por unidade de comprimento
d.d.p.	-	Diferença de potencial
Da	-	Dalton (unidade de massa atômica)
DMAc	-	N-N'-dimetilacetamida
DMFC	-	Célula a combustível de metanol direto
DSC	-	Calorimetria Exploratória Diferencial
DTGS	-	Sulfonato de triglicerina deuterada
EPDM	-	Borracha etileno-propileno-dieno
EW	-	Peso equivalente
FTIR	-	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier
g	-	Gramma - Unidade de medida de massa
HPLC	-	Cromatografia Líquida de Alto Desempenho
ID	-	Diâmetro interno
IEC	-	Capacidade de troca iônica (“Ion Exchange Capacity”)
IPN	-	Redes poliméricas interpenetrantes
IUPAC	-	International Union of Pure and Applied Chemistry
IV	-	Infravermelho
J	-	Joule - Unidade de medida de energia
k	-	Quilo - Prefixo indicativo de milhar
L	-	Litro - Unidade de medida de volume
m	-	Metro - Unidade de medida de comprimento
m	-	Mili - Prefixo indicativo da milésima parte
MCFC	-	Célula a combustível de carbonato fundido
MEA	-	Conjunto eletrodo/membrana (“Membrane electrode assembly”)
mol	-	Unidade de medida de quantidade de matéria
MW	-	Peso molecular
n	-	Nano - Prefixo indicativo na bilionésima parte
NBR	-	Borracha nitrilbutílica
NMP	-	N-metil-2-pirrolidinona
PAFC	-	Célula a combustível de ácido fosfórico

PBI	-	Poli(benzimidazol)
PCI	-	Poder calorífico inferior
PDA	-	Arrando de diodos (“Photo Diode Array”)
PEEK	-	Poli(éter éter cetona)
PEFC	-	Célula a combustível com eletrólito polimérico
PEM	-	Proton Exchange Membrane
PEMFC	-	Célula a combustível com eletrólito polimérico
pH	-	Potencial de hidrogênio
Pm	-	Perda de massa
PPO	-	Poli(2,6-dimetil-1,4-óxido de fenileno)
PSU	-	Poli(arileno éter sulfona)
PTFE	-	Poli(tetra flúor etileno)
PVdF	-	Poli(flúoreto de vinilideno)
RMN	-	Ressonância magnética nuclear
RT	-	Tempo de retenção em minutos
S	-	Unidade de medida para condutância elétrica - Siemens
SCFS	-	Bis(6-sulfonato,4-clorofenil)sulfona de sódio
SOFC	-	Célula a combustível de óxido sólido
SPES	-	Poli(éter sulfona) sulfonada
SPPSU	-	Poli(fenil sulfona) sulfonada
TFE	-	Tetrafluoretileno
TG	-	Termogravimetria
Tg	-	Temperatura de transição vítrea
Ti	-	Temperatura de início de perda de massa
Tm	-	Temperatura de fusão
UFMG	-	Universidade Federal de Minas Gerais
UV	-	Ultravioleta
UV-VIS	-	Ultravioleta e visível
V	-	Unidade de medida de tensão (d.d.p.) - Volt
W	-	Unidade de medida de potência - Watt
ΔG	-	Energia livre de Gibbs
μ	-	Prefixo indicativo da milionésima parte - micro-

LISTA DE FIGURAS

Figura 2 - 1: Visão esquemática das principais tecnologias de célula a combustível, contendo os seus componentes básicos, os reagentes e produtos, o fluxo dos íons e da corrente elétrica produzida.	16
Figura 2 - 2: Visão esquemática de uma célula PEMFC unitária.....	23
Figura 2 - 3: Estrutura unitária da membrana Nafion [®] em representação de traço.....	32
Figura 2 - 4: Monômeros bisfenólicos em representação de traço tridimensional. A) 4,4-bisfenol e B) Bisfenol-A.....	46
Figura 2 - 5: Mecanismo de transferência de um rearranjo de Claisen orto-aromático.	49
Figura 4 - 1: Esquema de síntese do BFAAE a partir do BFA.....	63
Figura 4 - 2: Mecanismo de transferência do rearranjo de Claisen para a obtenção do ABFA.	65
Figura 4 - 3: Curvas calorimétricas para os experimentos A e B.....	66
Figura 4 - 4: Curvas termogravimétricas para os produtos obtidas pelo aquecimento do BFAAE nos experimentos A e B.....	68
Figura 4 - 5: Espectros de infravermelho dos produtos obtidas pelo aquecimento do BFAAE nos experimentos A e B.....	69
Figura 4 - 6: Representação gráfica dos pontos experimentais em termos de tempo e temperatura, para o planejamento de experimentos e as amostras de aproximação.....	70
Figura 4 - 7: Superfície de resposta para a variável absorbância da ligação –OH em função do tempo e temperatura de tratamento.....	73
Figura 4 - 8: Gráficos de efeitos principais (esquerda) e efeitos de interação (direita) para a variável absorbância da ligação –OH em relação ao tempo e temperatura de tratamento.	74
Figura 4 - 9: Curva termogravimétrica para a amostra tratada a 220°C por 60 minutos.	77
Figura 4 - 10: Representação gráfica em ordem crescente em relação aos seus respectivos valores de T_i para as amostras tratadas por DSC e para o BFAAE.....	78
Figura 4 - 11: Representação gráfica em ordem decrescente em relação aos seus respectivos valores de P_m para as amostras tratadas por DSC e para o BFAAE.....	80
Figura 4 - 12: Saída computacional para a análise de variância da variável P_m em relação ao tempo e a temperatura.	80

Figura 4 - 13: Gráficos de efeitos principais (esquerda) e efeitos de interação (direita) para a variável Perda de massa (Pm) em relação ao tempo e temperatura de tratamento.	81
Figura 4 - 14: Superfície de resposta para a variável Pm em função do tempo e temperatura de tratamento.	82
Figura 4 - 15: Representação gráfica dos valores de Pm em função da soma os valores reportados pelo método cromatográfico para as substâncias: BFA+BFAAE+ABFA+intermediários.	87
Figura A - 1: Sobreposição das curvas termogravimétricas do BFA e do BFAAE.	99
Figura A - 2: Sobreposição das curvas termogravimétricas do BFAAE e da série de amostras tratadas a 210°C.	99
Figura A - 3: Sobreposição das curvas termogravimétricas do BFAAE e da série de amostras tratadas a 220°C.	100
Figura A - 4: Sobreposição das curvas termogravimétricas do BFAAE e da série de amostras tratadas a 230°C.	100
Figura A - 5: Sobreposição das curvas termogravimétricas do BFAAE e da série de amostras tratadas por 30 minutos.	101
Figura A - 6: Sobreposição das curvas termogravimétricas do BFAAE e da série de amostras tratadas por 60 minutos.	101
Figura A - 7: Sobreposição das curvas termogravimétricas do BFAAE e da série de amostras tratadas por 90 minutos.	102
Figura A - 8: Sobreposição das curvas termogravimétricas do BFAAE e das amostras tratadas a 180°C por 30 horas, 190°C por 20 horas e 200°C por 10 horas.	102
Figura A - 9: Curva termogravimétrica do BFA.	103
Figura A - 10: Curva termogravimétrica do BFAAE.	103
Figura A - 11: Curva termogravimétrica da amostra tratada a 180°C por 30 horas.	104
Figura A - 12: Curva termogravimétrica da amostra tratada a 190°C por 20 horas.	104
Figura A - 13: Curva termogravimétrica da amostra tratada a 200°C por 10 horas.	105
Figura A - 14: Curva termogravimétrica da amostra tratada a 210°C por 30 minutos.	105
Figura A - 15: Curva termogravimétrica da amostra tratada a 210°C por 60 minutos.	106
Figura A - 16: Curva termogravimétrica da amostra tratada a 210°C por 90 minutos.	106
Figura A - 17: Curva termogravimétrica da amostra tratada a 220°C por 30 minutos.	107
Figura A - 18: Curva termogravimétrica da amostra tratada a 220°C por 60 minutos.	107

Figura A - 19: Curva termogravimétrica da amostra tratada a 220°C por 90 minutos.	108
Figura A - 20: Curva termogravimétrica da amostra tratada a 230°C por 30 minutos.	108
Figura A - 21: Curva termogravimétrica da amostra tratada a 230°C por 60 minutos.	109
Figura A - 22: Curva termogravimétrica da amostra tratada a 230°C por 90 minutos.	109
Figura B - 1: Sobreposição dos espectros das amostras de BFA e BFAAE.....	110
Figura B - 2: Sobreposição dos espectros das amostras de BFAAE e da série de amostras tratadas a 210°C.	110
Figura B - 3: Sobreposição dos espectros das amostras de BFAAE e da série de amostras tratadas a 220°C.	111
Figura B - 4: Sobreposição dos espectros das amostras de BFAAE e da série de amostras tratadas a 230°C.	111
Figura B - 5: Sobreposição dos espectros das amostras de BFAAE e das amostras tratadas a 180°C por 30 horas, 190°C por 20 horas e 200°C por 10 horas.	112
Figura B - 6: Sobreposição dos espectros das amostras de BFAAE e da série de amostras tratadas por 30 minutos.	112
Figura B - 7: Sobreposição dos espectros das amostras de BFAAE e da série de amostras tratadas por 60 minutos.	113
Figura B - 8: Sobreposição dos espectros das amostras de BFAAE e da série de amostras tratadas por 90 minutos.	113
Figura B - 9: Espectro de infravermelho do BFA.	114
Figura B - 10: Espectro de infravermelho do BFAAE.	114
Figura B - 11: Espectro de infravermelho da amostra tratada a 180°C por 30 horas...	115
Figura B - 12: Espectro de infravermelho da amostra tratada a 190°C por 20 horas...	115
Figura B - 13: Espectro de infravermelho da amostra tratada a 200°C por 10 horas...	116
Figura B - 14: Espectro de infravermelho da amostra tratada a 210°C por 30 minutos.	116
Figura B - 15: Espectro de infravermelho da amostra tratada a 210°C por 60 minutos.	117
Figura B - 16: Espectro de infravermelho da amostra tratada a 210°C por 90 minutos.	117
Figura B - 17: Espectro de infravermelho da amostra tratada a 220°C por 30 minutos.	118

Figura B - 18: Espectro de infravermelho da amostra tratada a 220°C por 60 minutos.	118
Figura B - 19: Espectro de infravermelho da amostra tratada a 220°C por 90 minutos.	119
Figura B - 20: Espectro de infravermelho da amostra tratada a 230°C por 30 minutos.	119
Figura B - 21: Espectro de infravermelho da amostra tratada a 230°C por 60 minutos.	120
Figura B - 22: Espectro de infravermelho da amostra tratada a 230°C por 90 minutos.	120
Figura C - 1: Cromatograma do BFA.....	121
Figura C - 2: Cromatograma do BFAAE.	121
Figura C - 3: Cromatograma da amostra tratada a 180°C por 30 horas.	122
Figura C - 4: Cromatograma da amostra tratada a 190°C por 20 horas.	122
Figura C - 5: Cromatograma da amostra tratada a 200°C por 10 horas.	123
Figura C - 6: Cromatograma da amostra tratada a 210°C por 30 minutos.....	123
Figura C - 7: Cromatograma da amostra tratada a 210°C por 60 minutos.....	124
Figura C - 8: Cromatograma da amostra tratada a 210°C por 90 minutos.....	124
Figura C - 9: Cromatograma da amostra tratada a 220°C por 30 minutos.....	125
Figura C - 10: Cromatograma da amostra tratada a 220°C por 60 minutos.....	125
Figura C - 11: Cromatograma da amostra tratada a 220°C por 90 minutos.....	126
Figura C - 12: Cromatograma da amostra tratada a 230°C por 30 minutos.....	126
Figura C - 13: Cromatograma da amostra tratada a 230°C por 60 minutos.....	127
Figura C - 14: Cromatograma da amostra tratada a 230°C por 90 minutos.....	127

LISTA DE TABELAS

Tabela 2 - 1: Comparação entre diferentes tecnologias para a geração de energia.	15
Tabela 2 - 2: Comparação entre diferentes tipos de célula a combustível.	20
Tabela 3 - 1: Relação de reagentes, a sua origem e grau de pureza declarada pelo fabricante.	57
Tabela 3 - 2: Relação de materiais e vidrarias de laboratório	58
Tabela 3 - 3: Planejamento de experimentos visando a otimização do processo de rearranjo de Claisen do composto BFAAE em ABFA.....	60
Tabela 4 - 1: Resultados em absorbância para o ponto de máxima absorbância entre 3050 cm^{-1} e 3800 cm^{-1} , faixa característica da ligação –OH.....	72
Tabela 4 - 2: Resultados das análises termogravimétricas realizadas.	76
Tabela 4 - 3: Resultados cromatográficos em % área para as principais substâncias eluídas.....	84

CONTRIBUIÇÃO AO ESTUDO DAS CÉLULAS A COMBUSTÍVEL: SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO MONÔMERO 2,2'-DIALILBISFENOL-A (ABFA) PARA A OBTENÇÃO DE MEMBRANAS TROCADORAS DE PRÓTONS BASEADAS EM POLI(ARILENO ÉTER SULFONA)S SULFONADAS RETICULADAS

1. INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de células a combustível incorporando membranas poliméricas teve início há mais de 50 anos, mas somente a partir da segunda metade da década de 90 a pesquisa se intensificou na tentativa de tornar as células comercialmente viáveis através da evolução do eletrólito, uma membrana polimérica trocadora de prótons (PEM – “Proton Exchange Membrane”).

O estado da arte, no que se refere ao eletrólito polimérico utilizado em PEMFCs, pertence à família dos materiais totalmente fluorados. Desenvolvido pela DuPont para a aplicação espacial no fim dos anos 1960, o Nafion[®] é um copolímero formado a partir do tetrafluoretileno (TFE), formando uma espinha dorsal perfluorada, semelhante ao Teflon[®], com um comonômero dotado de cadeias laterais a base de éter vinílico perfluorado terminado com grupos ácidos perfluorsulfônicos (Hickner *et al.*, 2004; Heitner-Wirguin, 1996).

O maior limitador de uma célula a combustível com eletrólito polimérico (PEMFC – “Polymer Electrolyte Fuel Cell”), quanto à sua ampla utilização, é, basicamente, o custo. Boa parte do custo de construção de uma célula deste tipo está ligado à membrana, de forma direta e indireta. A constante necessidade de umidificação da membrana Nafion[®] limita a temperatura de operação do sistema e, ainda assim, obriga que os gases reagentes sejam fornecidos umidificados e sob pressão. Além disso, a baixa temperatura de operação torna o catalisador metálico susceptível a envenenamento por monóxido de carbono, impondo a necessidade de emprego de gases reagentes extremamente puros e ainda o emprego de ligas metálicas caras como catalisador, onerando ainda mais a produção do sistema.

Um grande desafio, então, é produzir células que possam ser adequadamente operadas a temperaturas mais elevadas sem a necessidade de um extenso controle de umidade. Tal

sistema teria a vantagem de ser menos susceptível ao envenenamento do catalisador, reduzindo os custos de produção e operação da célula. Com isso, o desenvolvimento de novos eletrólitos poliméricos, mais baratos, com melhores propriedades eletroquímicas e menos dependentes da umidade, se tornou uma das áreas de maior relevância dentre os esforços de pesquisa relacionados à célula a combustível.

A função básica da membrana trocadora de prótons (PEM) é proporcionar um canal de condução protônica entre os eletrodos. O material é um isolante elétrico. Como resultado, a condução protônica ocorre através dos grupos iônicos dentro da estrutura do polímero, enquanto os elétrons devem percorrer um caminho diferente passando pelos eletrodos e circuito elétrico externo. A membrana também mantém o combustível e o oxidante separados, evitando a mistura dos dois gases. O polímero ideal deve ter excelente condutividade protônica, estabilidade química, térmica e mecânica, flexibilidade, baixa permeabilidade a gases, baixa absorção de água, baixo custo e boa disponibilidade.

Nesse contexto, inúmeros polímeros foram estudados e modificados seguindo diferentes linhas de pesquisa, sempre com o objetivo de desenvolver a próxima geração de membranas trocadoras de prótons. Uma leitura que pode ser feita do histórico dessas pesquisas mostra que os esforços começaram pelo desenvolvimento de novos polímeros, passando pelo estudo da aplicação de blendas poliméricas e compósitos, demonstrando atualmente uma tendência para o crescimento das pesquisas com polímeros reticulados.

Pesquisas recentes desenvolvidas na área das redes poliméricas interpenetrantes - IPNs, semi-IPNs e dos polímeros reticulados, têm se mostrado particularmente atraentes devido aos resultados promissores já demonstrados. Basicamente, um polímero reticulado é caracterizado pela presença de ligações cruzadas em um arranjo tridimensional que exercem um grande efeito nas propriedades dos materiais. A rede formada é resistente ao calor, insolúvel e não escoa ou funde. Além disso, várias propriedades desejáveis de uma PEM podem ser melhoradas com a reticulação, como a diminuição da susceptibilidade aos efeitos da degradação química e a melhoria das propriedades mecânicas, como fadiga e resistência à tração e compressão, mas principalmente o controle da absorção de água, controlando o inchamento da

membrana. A estrutura tridimensional dos polímeros reticulados limita fisicamente a absorção de água pela membrana, devido à sua capacidade limitada de acomodação das moléculas de água entre os retículos do polímero. A literatura recente (Zhong *et al.*, 2009; Jeong *et al.*, 2009; Feng *et al.*, 2009) mostra que a reticulação do polímero é um caminho promissor para se desenvolver um material com boa condutividade protônica e menor necessidade de umidificação. Os resultados desses trabalhos demonstram a eficiência e viabilidade técnica da reticulação, mas ainda há um longo caminho a ser percorrido até que um novo material definitivo seja desenvolvido para operação em altas temperaturas.

Os resultados promissores desta abordagem motivaram o grupo de Géis e Polímeros do Departamento de Engenharia Química da UFMG – GGP/DEQ/UFMG a buscar o desenvolvimento de um novo polímero reticulado para aplicação como membrana trocadora de prótons. O sistema escolhido para o desenvolvimento do estudo foi uma poli(arileno éter sulfona) sulfonada, uma vez que este tipo de polímero é reconhecido pela sua boa resistência a agentes químicos, oxidantes e redutores, meio ácido e meio básico, além de possuir boa resistência mecânica. A escolha desse sistema foi especialmente motivada pelos resultados particularmente positivos obtidos no estudo de Feng e colaboradores (2009).

Feng e colaboradores (2009) sintetizaram um copolímero a partir dos monômeros 3,3-dialil-4,4-di-hidroxibifenil (ABP), 4,4-bisfenol (BP), 4,4-diclorodifenilsulfona (DCDPS) e 3,3-disulfonado-4,4-diclorodifenilsulfona (SDCDPS), obtendo uma série de copolímeros sulfonados reticuláveis. Os copolímeros foram termicamente reticulados na presença de peróxido de benzoíla (BPO). Os seus resultados mostraram que todas as membranas reticuladas apresentaram menor expansão e absorção de umidade em relação aos seus homólogos não-reticulados. Além disso, com o aumento do grau de reticulação o coeficiente de permeabilidade ao metanol das membranas gradualmente diminuiu enquanto a condutividade protônica a 30°C manteve-se comparável à condutividade da Nafion 117 ($\sim 0,1 \text{ S.cm}^{-1}$).

Pretende-se, na abordagem de médio prazo do GGP/DEQ/UFMG, uma modificação da estrutura da cadeia principal dos copolímeros em estudo com o objetivo de se obter uma melhor acomodação das moléculas de água entre as cadeias do polímero. Espera-se que

essa melhor acomodação, alcançada através da flexibilização das cadeias poliméricas, permita que copolímeros com graus de reticulação mais elevados possam ser produzidos, diminuindo ainda mais a absorção de umidade sem, no entanto, prejudicar a condutividade protônica dos sistemas. Tal modificação será obtida pela substituição dos monômeros fenólicos utilizados por Feng e colaboradores (2009) por um sistema fenólico baseado no bisfenol-A. O monômero 2,2'-dialilbisfenol-A proverá o copolímero com a funcionalidade para a sua reticulação posterior. No entanto, o monômero disponível comercialmente (referência Sigma Aldrich: 413526) é vendido com apenas 85% de pureza, de difícil purificação. Diante de tal situação, optou-se, inicialmente, pelo desenvolvimento da síntese e caracterização desse monômero, para em seguida, dominado o procedimento, dar continuidade ao projeto de obtenção de uma nova série de poli(arileno éter sulfona)s sulfonadas reticuladas. É nesse contexto que se enquadra o presente trabalho de dissertação.

Teve como objetivo o desenvolvimento de uma metodologia de síntese e de caracterização do monômero 2,2'-dialilbisfenol-A, visando a obtenção de um precursor, com pureza adequada, para a obtenção de membranas reticuladas à base de poli(arileno éter sulfona)s sulfonadas reticuláveis.

O estudo do processo de síntese do 2,2'-dialilbisfenol-A foi realizado empregando a técnica de DSC (Calorimetria exploratória diferencial) e a estrutura de um planejamento fatorial com dois fatores e três níveis. Os materiais obtidos foram caracterizados pelas técnicas de FTIR (Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier), TG (Termogravimetria) e HPLC (Cromatografia líquida de alto desempenho). O estudo foi estruturado tendo como referências principais os trabalhos de Feng e colaboradores (2009) e de Nair e colaboradores (2000), cujo enfoque foi o estudo calorimétrico do rearranjo de Claisen e polimerização térmica dos éteres dialilóxi derivados dos bisfenóis.

O capítulo 2 desta dissertação apresenta a revisão bibliográfica contendo uma revisão sobre os conceitos de polímeros e polimerização, uma breve explanação acerca dos diferentes tipos de células a combustível com as suas características fundamentais, uma introdução às PEMFC com os seus componentes e princípio de funcionamento, características das PEMs e uma ampla revisão sobre PEM baseadas em sistemas

reticulados. Uma vez que este documento é o primeiro do grupo de Géis e Polímeros (GGP/DEQ/UFMG) na linha de pesquisa “Membrana polimérica para célula a combustível”, optou-se por construir uma revisão bibliográfica que extrapola o montante de informações estritamente necessárias para a discussão dos resultados do presente trabalho. O objetivo desta extrapolação é nivelar e consolidar um nível de conhecimento fundamental para o entendimento do contexto em que o trabalho se insere e fornecer um marco para o balizamento dos trabalhos futuros que serão desenvolvidos pelo grupo. No capítulo 3 desta dissertação, encontra-se a descrição dos materiais, dos equipamentos e da metodologia empregada para o desenvolvimento do trabalho. No capítulo 4, os resultados obtidos são apresentados e discutidos à luz do objetivo proposto e o capítulo 5 traz as conclusões obtidas. As referências bibliográficas utilizadas para a formatação deste trabalho são apresentadas no capítulo 6 e o capítulo 7, anexos, traz os gráficos, espectros e cromatogramas obtidos nos experimentos e que foram omitidos do texto com o objetivo de manter a fluidez da leitura.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Teoria geral de polímeros

A evolução da humanidade está intimamente ligada à sua capacidade de criar ferramentas para garantir a sua sobrevivência, grande parte delas devido ao desenvolvimento e à aplicação de novos materiais, mais adequados às necessidades de cada tempo. Desde o início, o homem tem sido dependente de produtos de origem vegetal e animal para se sustentar e aquecer. Os polímeros naturais têm sido utilizados pela humanidade através das eras. Resinas naturais têm sido utilizadas por milhares de anos, como o asfalto que era utilizado em tempos pré-bíblicos, o âmbar que já era conhecido dos gregos e a celulose, matéria-prima do papiro 2.500 anos antes de Cristo.

Nos últimos 100 anos, grande parte das mudanças tecnológicas realizadas pelo homem decorreu do surgimento dos polímeros sintéticos como material alternativo. Materiais como as borrachas, os plásticos e as fibras revolucionaram diversos setores da economia. Os materiais poliméricos apresentam propriedades importantes que os diferem das outras classes de materiais – como os metais e as cerâmicas, tornando-os extremamente atraentes para diversas aplicações. Entre estas propriedades pode-se destacar: a resistência à tração, o módulo de elasticidade, o alongamento na ruptura, a resistência ao impacto e a capacidade de serem obtidos e processados por diversas técnicas.

O início da indústria de polímeros ocorreu basicamente com o domínio da tecnologia de vulcanização da borracha natural. Este material já era utilizado, mas suas características pegajosas com o aumento da temperatura limitavam em muito seu uso, até que em 1844 Goodyear conseguiu patentear o seu processo de vulcanização na França. Mas, foi somente em 1907, que Lord Baekeland patenteou o processo de síntese do primeiro material polimérico sintético, a resina fenol-formaldeído, conhecida comercialmente como resina Bakelite.

Apesar dos materiais poliméricos terem revolucionado o desenvolvimento tecnológico deste século, do ponto de vista científico, o seu desenvolvimento ocorreu na segunda metade do século XIX. As décadas de 20 e 30 do século XX foram extremamente

importantes para o estabelecimento dos conceitos básicos sobre polímeros. As décadas seguintes foram igualmente importantes para o desenvolvimento tecnológico da síntese de novos materiais. Na segunda metade do século XX surgiram vários periódicos especializados em polímeros, entre eles o Journal of Polymer Science (1946), Polymer (1969), Journal of Polymer Engineering and Science (1961), European Polymer Journal (1965) e Macromolecules (1968).

O termo polímero foi criado pelo químico alemão J. Berzelius em 1832. Na realidade Berzelius tentou criar um termo para diferenciar moléculas orgânicas que possuíam os mesmos elementos químicos, ou fórmula mínima, mas não necessariamente as mesmas propriedades químicas, como por exemplo, os gases etileno e buteno. Os polímeros são macromoléculas formadas a partir da repetição de unidades estruturais menores. O termo polímero é derivado da palavra grega *polumeres* que significa muitas (poli) partes (mero). A unidade de repetição de um polímero é normalmente equivalente (ou quase equivalente) ao monômero, substância básica que apresenta pelo menos dois pontos de reação. De acordo com a IUPAC (Gedde, 1999), polímero pode ser definido como: “Substância composta de átomos ou grupo de átomos (unidades de repetição ou monômeros) interligados entre si em quantidades suficientes para desenvolver um conjunto de propriedades que não varie significativamente com a adição de uma ou mais unidades de repetição”.

As macromoléculas respeitam as mesmas regras químicas básicas que coordenam o mundo das moléculas de baixo peso molecular, tais como o princípio de Le Chatelier, a teoria do orbital molecular e de valência. A característica principal das macromoléculas que faz com que elas se destaquem particularmente das demais classes de substâncias e materiais é o tamanho das suas cadeias e a sua massa molecular enorme. O comprimento da cadeia polimérica é dado pelo número de unidades de repetição, chamado grau de polimerização (“degree of polymerization” – DP). A massa molecular (“molecular weight” – MW) do polímero é o produto da massa molecular das unidades de repetição pelo grau de polimerização. Assim, muitos polímeros têm massas moleculares entre 10.000 e 1.000.000Da (Billmeyer, 1984). O efeito mais notável do elevado número de unidades de repetição em uma cadeia polimérica é o aumento do número de possibilidades de formação de diferentes arranjos espaciais e das consequentes interações inter e intramoleculares.

Os átomos que constituem os polímeros estão ligados uns aos outros por meio das ligações covalentes formadas durante o processo de polimerização, enquanto as macromoléculas formadas são mantidas agregadas em um estado sólido ou líquido, pela ação das interações intermoleculares. Interações intermoleculares podem ser entendidas como o equilíbrio entre as forças de atração e repulsão que mantêm as moléculas unidas em um determinado estado físico (Rodríguez, 1982; Houwink, 1950). Estas forças são mais difíceis de serem caracterizadas, pois atuam entre moléculas (intermoleculares) ou entre segmentos da mesma molécula (intramoleculares), por exemplo, por meio de ligações de hidrogênio e forças de “van der Waals”. É importante lembrar que os polímeros são moléculas muito grandes, que se enrolam e interagem consigo mesmas e com as outras macromoléculas que constituem o material. Nos polímeros, em geral, as ligações covalentes determinam a estabilidade térmica e química dos polímeros, enquanto as interações determinam uma grande parte das propriedades físicas associadas ao composto, tais como a temperatura de fusão, solubilidade e escoamento.

O arranjo das ligações covalentes no espaço permite criar um método conveniente de classificação que ajuda a explicar as propriedades dos polímeros. Basicamente há três tipos de arranjo: cadeias lineares, ramificadas e reticuladas, como no caso em que monômeros com mais de dois pontos de reação são empregados. A formação de ligações cruzadas, em um arranjo tridimensional, tem um grande efeito nas propriedades mecânicas dos materiais poliméricos. A maioria das moléculas lineares e ramificadas são fusíveis pela ação da temperatura e pressão, constituindo os plásticos, sendo chamadas termoplásticos. As redes reticuladas formadas constituem as borrachas ou elastômeros e se na presença de um solvente compatível se expandem, porém sem se solubilizar no mesmo, são denominadas géis poliméricos.

Quando o polímero apresenta o denominado “efeito de ligação cruzada”, é denominado termofixo ou termorrígido. Os polímeros termofixos, ou termorrígidos, quando aquecidos pela primeira vez, apresentam a possibilidade de formação de ligações covalentes intermoleculares (ligações cruzadas), resultando em uma estrutura reticulada, insolúvel e infusível. Aplicações subsequentes de calor e pressão não lhe causam amolecimento ou escoamento. Por outro lado, polímeros termoplásticos amolecem e escoam quando são submetidos a pressões e aquecimento suficientemente elevados, sem

que ocorram variações em sua estrutura química. A maior parte dos materiais termoplásticos pode ser remoldada várias vezes, podendo ser processada por métodos como laminação, injeção e extrusão, tendo, contudo, um limite no número de ciclos de moldagem devido à degradação térmica e química.

Os materiais termofixos são sempre amorfos, uma vez que a sua natureza reticulada impede a movimentação relativa das cadeias poliméricas, condição para que elas possam se organizar em um arranjo regular e ordenado. Os polímeros termoplásticos podem se apresentar em dois arranjos espaciais distintos: amorfo e semicristalino. Nem todos os termoplásticos são capazes de formar estruturas cristalinas, com isso, uma boa parte dessa classe de polímeros é caracterizada pela sua estrutura amorfa. Mesmo os polímeros cristalinos apresentam porções amorfas em sua estrutura, uma vez que no resfriamento do estado fundido, o movimento molecular é muito lento e a geometria muito complicada para que uma conformação 100% cristalina seja estabelecida. Estes materiais são por isso chamados de semicristalinos.

A cristalinidade depende de uma estrutura geometricamente regular, ou que qualquer átomo ou grupo substituinte na cadeia principal seja pequeno o suficiente para que possa se encaixar em uma estrutura ordenada (Billmeyer, 1984). Quanto mais linear o polímero, maior a possibilidade de se obter regiões cristalinas em sua estrutura. As ramificações impedem a aproximação das cadeias poliméricas, dificultando a formação dos arranjos cristalinos. As propriedades dos polímeros semicristalinos são altamente desejáveis, pois estes materiais são fortes, resistentes, rígidos e geralmente apresentam maior resistência a solventes do que as suas porções amorfas.

A temperatura de transição vítrea (“glass-transition temperature” – T_g) e a temperatura de fusão (“melting temperature” – T_m) são as temperaturas que registram as mudanças de estado físico do polímero. A T_m pode ser definida como sendo a temperatura na qual, acima da mesma, as cadeias poliméricas têm total liberdade de movimento. Ela separa ou delimita o estado líquido viscoso do estado de borracha, caracterizado pela elasticidade.

Acima da T_m , o polímero encontra-se no estado líquido viscoso, ou seja, as moléculas do polímero possuem energia suficiente para vencer as restrições impostas pelo

emaranhamento de sua cadeia e pelas interações, podendo fluir. Isso só ocorrerá se a temperatura de fusão for inferior à temperatura de decomposição do material. Reduzindo a temperatura abaixo de T_m , pode ocorrer a formação de cristais na cadeia até se atingir a temperatura de transição vítrea, T_g , onde, abaixo dela, não há mais possibilidade de cristalização.

Entre a T_m e a T_g , existe o chamado estado de borracha, onde as moléculas se dispõem aleatoriamente, como resultado da livre rotação em torno das ligações covalentes simples da cadeia principal. Várias propriedades mudam de valor consideravelmente ao se passar do estado de borracha para o estado vítreo ou sólido rígido, como consequência da variação na mobilidade molecular.

Todos os polímeros amorfos assumem, a temperaturas suficientemente baixas, as características dos vidros, incluindo dureza, rigidez e fragilidade. A temperatura de transição vítrea (T_g) é definida como sendo a temperatura na qual, durante o resfriamento, a mobilidade das cadeias moleculares se restringe devido à falta da energia térmica necessária para que os segmentos da cadeia polimérica se movam em relação a outro segmento da mesma ou de outra molécula (Billmeyer, 1984). No estado vítreo, o movimento de grande escala molecular não tem lugar. Ao invés disso, os átomos e pequenos grupos de átomos se movem contra restrições locais de forças de “ligação secundária”, e vibram em torno de suas posições de equilíbrio como em uma rede cristalina, exceto que o estado vítreo não tem a regularidade do estado cristalino (Billmeyer, 1984).

Outra propriedade importante dos polímeros, também fortemente dependente da sua temperatura, é a sua resposta à aplicação de uma força, como indicado por dois tipos principais de comportamento: elástico e plástico. Materiais elásticos irão voltar à sua forma original quando a força é removida. Mesmo os materiais plásticos demonstram uma combinação de comportamento elástico e plástico, delimitado pelo limite de escoamento do material, mostrando comportamento plástico após esse limite ser ultrapassado.

A reação de polimerização é o processo pelo qual o polímero é formado a partir dos monômeros. A forma mais simples e usual de se classificar essas reações é através do

esquema cinético de polimerização, em que a reação pode ser por adição (poliadição ou polimerização em cadeia – “chain polymerization”) ou por condensação (policondensação ou polimerização em etapas – “step polymerization”). Uma característica fundamental da polimerização, ressaltada por Carothers em 1936, é "a peculiaridade de ser funcionalmente capaz de poder prosseguir indefinidamente levando à obtenção de polímeros de massa molecular, teoricamente, infinito". Na realidade, a polimerização se interrompe por diversos motivos: esgotamento do monômero, estequiometria desbalanceada, reação de um polímero em crescimento com uma molécula monofuncional ou com outro polímero em crescimento, viscosidade excessiva do meio, etc.

A polimerização em etapas, ou policondensação, é análoga às reações de condensação envolvendo moléculas de baixo massa molecular, em que duas moléculas se combinam para formar uma terceira acompanhada da eliminação de uma molécula pequena, como a água, amônia, metanol, hidrácidos, ácido acético, etc. (IUPAC, 2009). Na formação dos polímeros não há distinção cinética entre a iniciação, o crescimento macromolecular e a interrupção desse crescimento. A condensação entre duas moléculas polifuncionais para a formação da macromolécula depende da eliminação das moléculas pequenas, propiciando um desaparecimento rápido das espécies monoméricas, sem com isso acarretar um imediato crescimento da cadeia macromolecular (Mano, 1985), devido ao aparecimento de inúmeros sítios reacionais. A reação continua até que um dos monômeros seja quase todo consumido.

A polimerização em cadeia, ou poliadição, envolve reações com espécies reagentes com centros ativos que podem ser íons ou radicais, levando a um crescimento rápido, com poucos sítios ativos e de cadeias com altas massas moleculares. Este tipo de polimerização apresenta três diferentes etapas reacionais: a iniciação, a propagação e a terminação, todas com velocidade e mecanismo diferentes. São três os mecanismos de polimerização: radicais livres, iônico e Ziegler-Natta. Radicais livres são moléculas que possuem um elétron desemparelhado em sua órbita externa, o que as torna extremamente reativas, inclusive com moléculas orgânicas. Ele é capaz de reagir rompendo uma ligação dupla existente entre carbonos, adicionando-se a um deles e mantendo um elétron desemparelhado no outro, garantindo a continuidade da reação. Em um tempo relativamente curto, muitos outros monômeros são adicionados

sucessivamente à cadeia, fazendo-a crescer. Finalmente, dois radicais livres reagem aniquilando as suas capacidades de reagir e terminando a formação da cadeia polimérica. O mecanismo iônico se caracteriza pela presença de íons na iniciação e o mecanismo Ziegler-Natta, bastante pesquisado nas últimas décadas, envolve uma catálise de superfície e leva à formação de polímeros estereoespecíficos.

A maioria dos polímeros formados por poliadição contem apenas átomos de carbono na sua cadeia principal (polímeros de cadeia homogênea) enquanto os polímeros formados por policondensação contêm, como parte da cadeia, heteroátomos oriundos dos grupos funcionais dos monômeros (polímeros de cadeia heterogênea). Em ambos os tipos de polimerização, o comprimento da cadeia é determinado por eventos puramente aleatórios, formando um polímero que possui macromoléculas de tamanhos diferentes. Além disso, em ambas as reações podem existir moléculas de monômeros não reagidos, uma vez que sua conversão não é total.

A polimerização pode ocorrer através de diferentes processos: massa – “bulk”, solução, suspensão e emulsão. Enquanto a polimerização em massa envolve apenas monômeros e iniciadores no meio reacional, os outros processos envolvem a presença de solventes para reduzir os problemas relacionados principalmente à temperatura e à viscosidade. Parte disso se deve ao fato de que a formação de um polímero resulta em um aumento significativo da viscosidade, podendo resultar no efeito de auto-aceleração ou efeito Trommsdorf, e de que grande parte das reações de polimerização é exotérmica, o que pode causar mudanças indesejáveis na taxa de reação se o calor não for removido. Além disso, altas viscosidades podem levar à formação de polímeros de elevada massa molecular, como resultado da diminuição da velocidade da etapa de terminação, e altas temperaturas podem levar à formação de polímeros com baixa massa molecular devido ao aumento da taxa de iniciação que propicia a formação de um maior número de cadeias poliméricas (Rodriguez, 1982; Mano, 1985). Cada meio físico em que ocorre a reação é dependente do tipo de polímero que se deseja formar, dos reagentes e das condições de controle da reação, que inclusive ajudam a controlar a massa molecular. O aumento da massa molecular traz alterações importantes nas propriedades dos polímeros, tais como o aumento da viscosidade, da temperatura de transição vítrea, da rigidez, entre outras.

2.2. Células a combustível

Foi por volta de 1839, que William Grove (1811 – 1896) descobriu o princípio de operação das células a combustível (CC) enquanto estudava o fenômeno da eletrólise (Hoogers, 2003). Ao desligar os seus instrumentos, ele percebeu a existência de uma corrente elétrica no sentido contrário ao usualmente observado nos seus experimentos. O advogado, juiz e cientista foi então o primeiro homem a, conscientemente, gerar eletricidade através da eletrólise reversa da água utilizando hidrogênio e oxigênio gasosos, produzindo água.

A então chamada bateria voltaica de gases desenvolvida por Grove usava ácido sulfúrico como eletrólito e platina como eletrodo, enquanto hidrogênio e oxigênio gasosos eram utilizados como reagentes. Grove testou 14 combinações de gases no anodo e catodo e concluiu que os únicos gases capazes de combinar-se quimicamente para produzir corrente elétrica eram oxigênio ou cloro (no catodo) e hidrogênio ou monóxido de carbono (no anodo), o que mais tarde mostrou-se um equívoco (Hoogers, 2003).

A aparente seletividade do seu invento o levou a propor a sua utilização para o estudo da composição volumétrica da mistura de gases, especialmente para a determinação da pureza do ar. Para isso, Grove utilizou o seu conhecimento da proporcionalidade da tensão da bateria em relação à concentração dos gases reagentes, já que utilizando o ar como combustível (e não o oxigênio puro) o potencial da célula era diminuída a um patamar coerente com a concentração do gás oxigênio presente no ar. A idéia de utilizar a bateria para produção de energia elétrica surgiu apenas em 1845, porém, desta vez utilizando como combustíveis, materiais mais comuns e fáceis de se obter do que o hidrogênio, como a madeira, o carvão mineral ou a gordura animal (Hoogers, 2003). No final do século XIX, o químico e físico alemão Wilhelm Ostwald (1853 – 1932) demonstrou que células a combustível eram termodinamicamente mais eficientes do que o motor de combustão interna, prevendo assim que o século XX seria conhecido como “a Idade da combustão eletroquímica”.

As células a combustível são eficientes dispositivos eletroquímicos capazes de converter quase continuamente e com baixo impacto ambiental, a variação de energia livre de

Gibbs (ΔG) de uma reação redox, em energia elétrica (Hoogers, 2003; EUA, 2004). São, em princípio, baterias, ou seja, conversores diretos de energia química em energias elétrica e térmica, produzindo corrente contínua pela combustão eletroquímica a frio de um combustível, geralmente hidrogênio. Entretanto, elas diferem das baterias por possuírem alimentação contínua externa de combustível (Linardi, 2010). Representam a possibilidade de substituição de motores a combustão interna e a geração de energia elétrica limpa e eficiente.

Evocando a sua natureza eletroquímica, muitas vezes as células a combustível são comparadas com as baterias, dispositivos capazes de converter reversivelmente os reagentes disponíveis em energia elétrica. Por outro lado, a sua capacidade eletroquímica de conversão quase ilimitada, a leva a ser comparada com os motores térmicos, que trabalham continuamente consumindo o combustível que lhe é fornecido enquanto produzem energia térmica. Termodinamicamente, a diferença mais notável entre estes sistemas é que nos motores térmicos a eficiência de conversão da energia térmica em mecânica é limitada pelo limite de eficiência do ciclo de Carnot, enquanto as células a combustível não o são.

A eficiência do processo de conversão energética de uma máquina qualquer nunca é igual a 100%, perdas energéticas estarão sempre presentes, seja devido à perda de calor, atrito ou pela própria energia necessária para manter o sistema em pleno funcionamento. O ciclo idealizado por Carnot em 1824, representa o funcionamento de uma máquina térmica ideal, que funcionando entre duas transformações isotérmicas e duas adiabáticas alternadamente, exibe a menor perda de energia (calor) para o meio externo, alcançando o máximo rendimento possível. Em um processo real, porém, atrito e dissipação de calor são sempre observados e o rendimento da máquina térmica é sempre muito inferior ao idealizado por Carnot.

O interesse nas células a combustível é em grande parte impulsionado pelo seu potencial para a conversão energética de alta eficiência e pelo potencial de baixo impacto ambiental do processo. A eficiência real das células, dependendo da tecnologia empregada e de condições operacionais específicas, está entre 40 e 60% do poder calorífico inferior (PCI) do combustível (Kirubakaran, 2009). Sistemas híbridos entre

célula combustível / sistema de co-geração, utilizando o calor rejeitado pelo sistema, podem oferecer eficiência termodinâmica superior a 70% do PCI.

Pesam contra o investimento para a instalação de estações energéticas baseadas nas células a combustível, as limitações para a produção, distribuição e purificação dos reagentes e, principalmente, os altos custos de implantação. O desempenho e custos, porém, são menos dependentes da escala produtiva do que outras tecnologias, ou seja, pequenas instalações funcionam quase tão eficientemente quanto as estações de grande porte, com custo de montagem e manutenção proporcionalmente equivalentes. A Tabela 2-1 traz, para diferentes tecnologias disponíveis para a geração de energia, informações relacionadas à eficiência de conversão baseada no PCI, além de custos estimados de instalação e manutenção, e a ordem de grandeza de potência das estações energéticas já montadas com essas tecnologias.

Tabela 2 - 1: Comparação entre diferentes tecnologias para a geração de energia.

	Motor diesel	Gerador a turbina	Célula fotovoltaica	Gerador eólico	Célula a combustível
Capacidade de geração	500kW a 5MW	500kW a 25MW	1kW a 1MW	10kW a 1MW	200kW a 2MW
Eficiência de conversão	35%	29-42%	6-19%	25%	40-60%
Investimento (US\$/kW)	200-300	450-870	6600	1000	1500-3000
Custos de operação (US\$/kW)	0,005-0,015	0,005-0,0065	0,001-0,004	0,01	0,0019-0,0153

Fonte: Kirubakaran, 2009

Uma célula a combustível é constituída basicamente por dois eletrodos, o anodo (eletrodo negativo) e o catodo (eletrodo positivo), separados por um material eletrólito e em contato íntimo com ele. O combustível é alimentado continuamente para o anodo enquanto o oxidante é alimentado para o catodo. Uma representação esquemática das principais tecnologias de célula a combustível atualmente disponíveis é apresentada na Figura 2-1. Nela são representados os componentes básicos da célula, os seus reagentes e produtos, além do fluxo dos íons e da corrente elétrica produzida.

O eletrólito, além de atuar como uma barreira física prevenindo que combustível e oxidante se misturem, também conduz os íons produzidos em um eletrodo até o outro, fechando o balanço elétrico da célula juntamente com o circuito elétrico externo. O

eletrodo, altamente poroso, além de atuar como um difusor para os gases reagentes, permitindo que eles alcancem o catalisador com uma taxa satisfatória, também funciona como um condutor elétrico, conectando a célula ao circuito externo ou a outras células. Já os catalisadores, onde ocorrem as reações, são em geral metais ou seus óxidos depositados em pequenas quantidades na interface entre o eletrodo e o eletrólito.

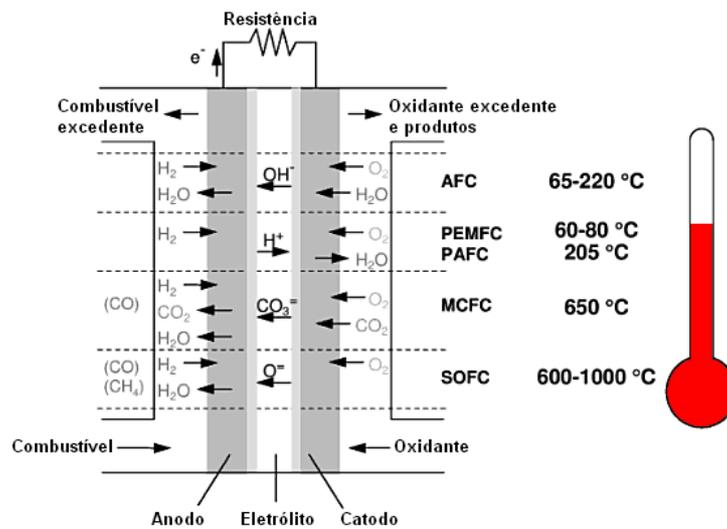


Figura 2 - 1: Visão esquemática das principais tecnologias de célula a combustível, contendo os seus componentes básicos, os reagentes e produtos, o fluxo dos íons e da corrente elétrica produzida.

As reações eletroquímicas úteis acontecem na interface eletrólito/eletrodo/catalisador. No lado anódico da célula, os reagentes são alimentados através dos eletrodos até alcançarem a superfície do eletrólito, eles então se difundem através dele até atingirem a região chamada interface trifásica (sistema eletrodo/catalisador/membrana). A reação que ocorre nessa região produz um fluxo de íons que seguirá através do eletrólito até o catodo e uma corrente elétrica complementar, que passando através do eletrodo e, então, por um circuito externo, pode ser utilizada para a execução de trabalho. O tipo de eletrólito e o combustível escolhido determinam as reações que se processarão nos eletrodos e o tipo de íon que será conduzido através do eletrólito.

Tecnologias de células a combustível

As células a combustível podem ser classificadas de diversas formas, levando-se em consideração parâmetros como tipo de eletrólito, temperatura de operação ou tipo de reagentes, sendo a classificação mais comum aquela que considera o tipo de eletrólito

(EUA, 2004). A temperatura de funcionamento e as propriedades físicas, químicas e térmicas dos materiais utilizados nos componentes da célula, principalmente o eletrólito, têm papel fundamental para a predição da sua vida útil e da pureza necessária do combustível utilizado. Em células que operam a altas temperaturas, o metano (CH_4) ou o monóxido de carbono (CO) podem ser internamente convertidos para hidrogênio ou utilizados diretamente com combustível, sem qualquer tratamento prévio. Operando a baixas temperaturas, porém, todo o combustível deve ser externamente convertido para hidrogênio e extensamente purificado, pois o catalisador é altamente susceptível a envenenamento pela presença do CO no anodo.

Célula a combustível com eletrólito polimérico (“Polymer Electrolyte Fuel Cell” – PEMFC)

O eletrólito nesta célula é uma membrana polimérica condutora de prótons. Normalmente, os eletrodos são produzidos a partir de uma base (substrato) de carbono carregada com platina, que é utilizada como catalisador, tanto para o anodo quanto para o catodo. O controle da umidade na célula é fundamental para o seu desempenho, uma vez que a condutividade protônica da membrana depende da umidade. A água gerada como subproduto da célula não deve evaporar mais rapidamente do que é produzida. A baixa temperatura de operação faz com que o catalisador seja muito facilmente envenenado pela presença de CO e CH_4 , mesmo em traços.

Vantagens: Uma vez que o único líquido presente na célula é a água, problemas de corrosão são mínimos. A célula PEMFC apresenta a maior densidade de potência dentre as tecnologias de células a combustível disponíveis. A limitação da temperatura de operação imposta pelo polímero lhe permite um “start-up” mais rápido, o que é especialmente vantajoso para as aplicações móveis. Além disso, este tipo de célula a combustível é mais flexível e portátil do que outras tecnologias.

Desvantagens: A necessidade de se manter um nível mínimo crítico de umidade no sistema, especialmente na membrana, torna o sistema oneroso e exige sistemas de controle eficazes. A baixa temperatura de operação diminui a atividade catalítica da platina e a torna mais susceptível ao envenenamento.

Célula a combustível alcalina (“Alkaline Fuel Cell” – AFC)

Esta célula a combustível utiliza hidróxido de potássio como eletrólito, geralmente imobilizado em uma matriz de amianto. Neste tipo de célula uma vasta gama de catalisadores pode ser utilizada, como o níquel, a prata, óxidos metálicos ou metais nobres. Geralmente, o hidrogênio é o combustível empregado. Assim como para outras células, o monóxido de carbono (CO) atua como um veneno para o catalisador e o dióxido de carbono (CO₂) reage com o KOH formando KHCO₃, entupindo os eletrodos.

Vantagens: excelente desempenho com hidrogênio e oxigênio em comparação com os outros sistemas, além da sua flexibilidade para utilizar uma vasta gama de catalisadores.

Desvantagens: a sensibilidade do eletrólito ao CO₂ exige a utilização de reagentes altamente puros, com um impacto significativo sobre o tamanho e o custo do sistema.

Célula a combustível de ácido fosfórico (“Phosphoric Acid Fuel Cell” – PAFC)

Operando entre 150°C e 220°C, nesta célula o ácido fosfórico concentrado imobilizado em carbetto de silício é usado como eletrólito e a platina (Pt) como catalisador.

Vantagens: muito menos sensíveis ao CO, tolerando até 1% como contaminante. A temperatura de funcionamento permite que o calor residual seja utilizado para co-geração de energia aumentando a sua eficiência. A utilização de ácido concentrado minimiza a pressão de vapor da água facilitando a gestão da umidade na célula.

Desvantagens: requer o uso de platina como catalisador. A natureza altamente corrosiva do ácido fosfórico requer o uso de materiais caros. Adicionalmente, por se tratar de uma tecnologia estagnada, os custos se mantêm estáveis, não se observando, como em outras tecnologias, uma diminuição dos mesmos.

Célula a combustível de carbonato fundido (“Molten Carbonate Fuel Cell” – MCFC)

O eletrólito nesta célula é geralmente uma combinação de carbonatos alcalinos, retidos em uma matriz cerâmica. A célula opera entre 600°C e 700°C, temperatura na qual os carbonatos alcalinos formam um sal fundido altamente condutivo, com íons carbonato fornecendo condução iônica. Nessa temperatura, o níquel (ânodo) e óxido de níquel (catodo) possuem atividade catalítica suficiente para promover a reação.

Vantagens: emprega catalisadores baratos. O CO e alguns hidrocarbonetos podem ser reformados internamente e utilizados como combustíveis. A alta temperatura permite a utilização do calor residual em processos de co-geração de energia.

Desvantagens: O alto poder corrosivo do eletrólito requer o uso de níquel e de aço inoxidável especial para a construção da célula. As temperaturas mais elevadas impactam a estabilidade mecânica e a vida da célula. Além disso, uma fonte de CO₂ é necessária no catodo para formar os íons carbonato.

Célula a combustível de óxido sólido (“Solid Oxide Fuel Cell” – SOFC)

O eletrólito nesta célula é um óxido metálico sólido e não poroso, usualmente óxido de zircônio (ZrO₂) estabilizado com óxido de ítrio (Y₂O₃). A célula opera entre 600°C e 1000°C. Normalmente, o anodo é produzido utilizando óxido de zircônio e cobalto (Co-ZrO₂) ou óxido de zircônio e níquel (Ni-ZrO₂), e o catodo produzido com manganato de lantânio (LaMnO₃) dopado com estrôncio (Sr).

Vantagens: uma vez que o eletrólito é sólido, a célula pode ser moldada em várias formas, tais como tubulares, planas, ou monolíticas. Os sólidos cerâmicos utilizados na construção da unidade aliviam qualquer corrosão na célula. O CO pode ser utilizado diretamente como combustível e não há qualquer limitação pela presença do CO₂.

Desvantagens: podem existir diferenças entre a expansão térmica dos materiais. A alta temperatura de funcionamento restringe a gama de materiais e dificulta os processos de fabricação, elevando os custos de instalação e de manutenção.

A Tabela 2-2 fornece uma visão geral das características construtivas e operacionais das principais tecnologias de células a combustível disponíveis no mercado.

Tabela 2 - 2: Comparação entre diferentes tipos de célula a combustível.

	PEMFC	AFC	PAFC	MCFC	SOFC
Eletrólito	Membrana polimérica	Hidróxido de potássio	Ácido fosfórico	Carbonato de lítio e potássio	Óxido de zircônio e ítrio
Eletrodo	Carbono poroso	Metais de transição	Carbono	Níquel e óxido de níquel	Cerâmica e cerâmica/metal
Catalisador	Platina	Platina	Platina	Material do eletrodo	Material do eletrodo
Combustível	H ₂ puro	H ₂ puro	H ₂ puro	H ₂ , CO, CH ₄ e outros HCs	H ₂ , CO, CH ₄ e outros HCs
Temperatura de operação	60-80°C	65-220°C	~205°C	~650°C	800-1000°C
Condutor de carga	H ⁺	OH ⁻	H ⁺	CO ₃ ²⁻	O ²⁻
Eficiência de conversão energética (PCI)	40-50%	~50%	40%	>50%	>50%
Potencial por célula unitária	1,1V	1,0V	1,1V	0,7-1,0V	0,8-1,0V
Densidade de potência (kW/m ³)	3,8-6,5	~1	0,8-1,9	1,5-2,6	0,1-1,5
Capacidade	30W a 250kW	10-100kW	100kW a 1,3MW	155kW a 2MW	100kW a 1,7MW

Fonte: EUA, 2004; Hoogers, 2003; Kirubakaran, 2009

2.2.1. Célula a combustível com eletrólito polimérico (PEMFC)

As células a combustível empregando membranas poliméricas trocadoras de prótons (PEM) foram utilizadas pela primeira vez no programa espacial do governo americano no começo da década de 60. A queda de desempenho decorrente da oxidação das membranas a base de estireno-divinilbenzeno lhes rendeu a fama de serem células extremamente caras e de vida útil muito curta para aplicações práticas. No final da década de 60, porém, a comercialização da Nafion[®] pela DuPont ajudou a demonstrar o potencial desse tipo de célula para uso em aplicações terrestres, industriais e residenciais.

Grandes avanços têm sido alcançados no desenvolvimento das células a combustível com eletrólito polimérico e dos seus componentes desde então, especialmente a PEM e o catalisador, devido à grande atenção que o meio acadêmico e o setor industrial têm dado ao assunto. O interesse no aprimoramento destas células é fortemente impulsionado pela possibilidade de obtenção de uma energia considerada limpa, com alto rendimento e relativa flexibilidade. As pesquisas relacionadas às PEMFCs têm sido direcionadas a três aplicações principais: automotiva, estacionária, militar e portátil,

cada qual com as suas especificidades e necessidades em termos de materiais e condições operacionais.

Este tipo de célula, também conhecida como PEFC, trabalha a temperaturas relativamente baixas, na ordem dos 60°C a 80°C e têm alta densidade de energia, podendo variar rapidamente a potência elétrica que produzem (EUA, 2004). Em condições normais, elas podem atingir o ponto de funcionamento ótimo em poucos minutos devido à sua baixa temperatura de operação, o que lhes permite um “start-up” praticamente instantâneo, e não requer isolamento térmico cuidadoso. Essas características fazem deste tipo de célula a primeira opção quando se é necessário um baixo tempo de resposta em um equipamento leve e suficientemente potente. Por outro lado, a sua baixa temperatura de operação inviabiliza a sua utilização em sistemas de co-geração de energia, o que diminui a sua eficiência termodinâmica global.

Praticamente todos os polímeros empregados na obtenção dos eletrólitos poliméricos dependem da interação entre os grupos ácidos presentes no polímero e a água absorvida por ele para produzir a condutividade protônica desejada. Porém, devido à grande quantidade de umidade absorvida pelo material, tanto as propriedades mecânicas quanto a condutividade protônica podem ser prejudicadas, exigindo um controle da umidade da célula preciso, especialmente na membrana. O desenvolvimento de membranas que sejam capazes de conduzir prótons com pouca ou nenhuma umidade é um dos maiores desafios para os pesquisadores. Especificamente para aplicações automotivas, o Departamento de Energia do governo americano estabeleceu no ano de 2004 uma meta de balizamento para o desenvolvimento de uma célula capaz de operar a 120°C com 50% de umidade relativa produzindo uma condutividade protônica de $0,1\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ (Hickner *et al.*, 2004).

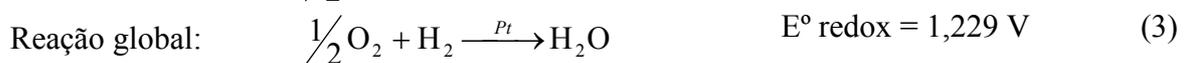
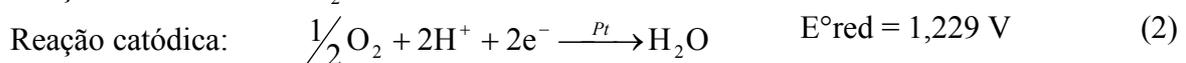
A célula PEMFC é constituída basicamente pelos seguintes componentes:

- membrana polimérica trocadora de prótons, que além de conduzir os prótons entre os eletrodos, deve manter os reagentes isolados;
- eletrodos a base de carbono, que funcionam como uma ponte para o circuito elétrico externo e como substrato para a ancoragem do catalisador metálico;
- catalisador metálico, normalmente platina, que é depositada em escala nanométrica na superfície dos eletrodos;

- camadas de suporte, também chamadas de difusores de gases, que têm a função de distribuir de forma contínua e uniforme os reagentes e produtos em toda a área transversal da célula;
- placas bipolares, ou interconectores, que ligam eletricamente as diferentes células unitárias, quando estas são conectadas em série, e que contem canais de fluxo responsáveis pela condução contínua dos reagentes e produtos através da célula por meio de macro-canais.

Princípio de funcionamento

Na célula PEMFC, geralmente, hidrogênio e oxigênio moleculares são alimentados para os eletrodos. O potencial de oxidação do hidrogênio gasoso somado ao potencial de redução do oxigênio gasoso gera uma d.d.p. entre os eletrodos. Catalisado pela platina presente no anodo o hidrogênio é oxidado, produzindo dois prótons e dois elétrons. Os elétrons produzidos na reação anódica são conduzidos pelo eletrodo e através de um circuito elétrico externo até o catodo, produzindo uma corrente elétrica que pode ser utilizada para a realização de trabalho. Os prótons são impulsionados pela diferença de potencial (d.d.p.) através da membrana até atingir o catodo onde, em contato com o oxigênio e com os elétrons, produzem água que, em teoria, é o único produto gerado pela operação da célula. As reações eletroquímicas que ocorrem na célula são ilustradas abaixo, com os seus respectivos potenciais eletroquímicos de redução padrão (Gentil, 1996):



A Figura 2-2 traz uma visão esquemática de uma PEMFC. Nela estão representados o eletrólito, os eletrodos, a camada de suporte e os pratos bipolares, além dos reagentes e produtos, o sentido do fluxo de íons e da corrente elétrica produzida pela célula.

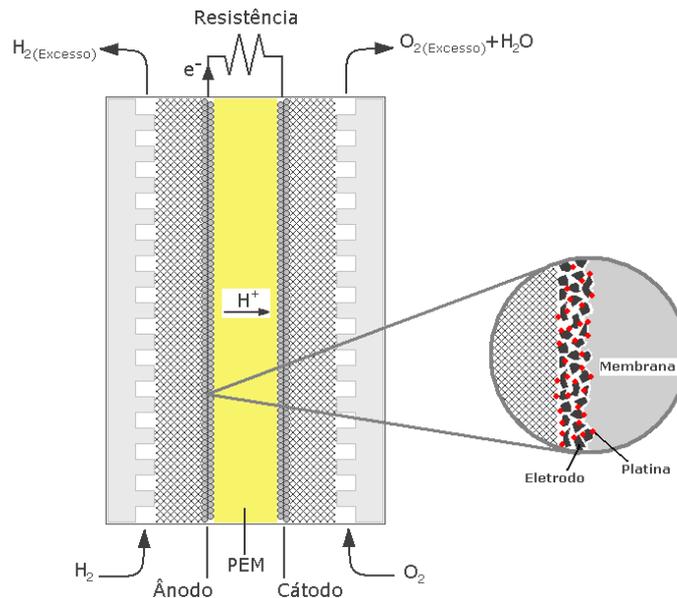


Figura 2 - 2: Visão esquemática de uma célula PEMFC unitária.

A camada de suporte, ou camada de difusão de gás, é formada por um meio poroso que tem como funções: (i) atuar como um difusor de gás (ii); fornecer suporte mecânico, (iii) fornecer uma via para os elétrons, e (iv) possibilitar um canal para retirada da água produzida nos eletrodos. A camada de suporte é normalmente à base de carbono em uma configuração tecida ou não de fibras pressionadas, que é montada entre o eletrodo e o prato bipolar. Sobre essa camada podem ser incorporados materiais hidrofóbicos como poli(tetrafluoroetileno) – PTFE (Teflon®), cuja função é evitar que a água encharque os poros do eletrodo, o que impediria que os gases entrassem em contato livremente com os sítios de catalisador. Além disso, o PTFE facilita a remoção da água produzida no catodo, uma vez que ele cria uma superfície hidrorrepelente sobre as passagens dentro do material de suporte. A membrana polimérica é prensada entre duas folhas de eletrodo, a essa montagem dá-se o nome de conjunto eletrodo/membrana (“Membrane electrode assembly” – MEA). O eletrodo é formado por nano-partículas de platina ou suas ligas, com dimensões da ordem de 2nm a 6nm de diâmetro (Wang *et al.*, 2009; Yousfi-Steiner, 2009), suportadas em um aglutinante de carbono com alta densidade de área.

O sistema carbono / platina, juntamente com a membrana, formam o complexo da interface trifásica, cujo grau de intimidade é crítico para o andamento das reações eletroquímicas e, conseqüentemente, para o rendimento global da célula. Em regime permanente, assume-se que as reações eletroquímicas ocorram simultaneamente no

catodo e no anodo, garantindo o balanceamento elétrico da célula. Na realidade, porém, tais reações são mais bem descritas por um mecanismo de várias etapas, conforme mostrado a seguir. O mecanismo de homólise do hidrogênio molecular para a produção de dois prótons e dois elétrons é conhecido como mecanismo de Volmer-Heyrovsky, no qual a platina atua como catalisador e suporte para que o hidrogênio seja adsorvido:



Um possível mecanismo de adsorção e redução do oxigênio descrito por Damjanovic e Brusic em 1967 (Yousfi-Steiner, 2009) é apresentado abaixo:



As elevadas perdas de potencial observadas no catodo requerem o desenvolvimento de catalisadores mais eficientes do que a platina para a catálise da reação de redução do oxigênio (Gonzalez, 2009). A isso se adiciona o fato de que a platina e o processo para a sua transformação em nano-partículas é responsável por boa parte dos custos de fabricação da célula, motivando a comunidade científica para o desenvolvimento de métodos para minimizar o seu uso em ambos os eletrodos. Com isso, a necessidade de emprego de platina nas células a combustível tem sido reduzida consideravelmente nos últimos anos. Dos $28\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ empregados nas primeiras células desenvolvidas no início dos anos 60 para o programa espacial americano, hoje são utilizados apenas cerca de $0,4\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ no catodo e $0,05\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ no anodo (Yousfi-Steiner, 2009), apresentando eficiência similar ou até mesmo superior à registrada por eletrodos mais antigos e com alto carregamento de platina. Isso foi possível através da redução das dimensões do catalisador empregado, dentre outras ações, aumentando consideravelmente a densidade de área disponível para que as reações se processem. Considerando o emprego de

partículas esféricas e não-porosas de platina, com a mesma massa de catalisador, mas utilizando-se partículas com o seu raio 50% menor, obtém-se um aumento da relação área/volume de 16 vezes. Uma vez que as reações catalisadas pela platina são reações de superfície, um aumento da relação área/volume do catalisador irá aumentar a sua atividade catalítica, proporcionalmente.

A baixa temperatura de operação da célula é vantajosa em situações nas quais ela deve ser iniciada rapidamente a partir das condições ambientais, como nas aplicações automotivas. Porém, a baixa temperatura de operação traz também inconvenientes operacionais, tais como a necessidade de implementação de um elaborado sistema de controle da umidade da célula e a necessidade de emprego de gases reagentes com elevado grau de pureza, sob pena de envenenamento do catalisador metálico.

O trabalho conduzido por Casalbore-Miceli e colaboradores (1997), um dos primeiros destinados a investigar a natureza da condução protônica através de estruturas poliméricas, sugeriu que o fenômeno seria decorrente da migração protônica que ocorreria através da solução ácida aderida à superfície do polímero, fortemente influenciada pela umidade relativa do material. Com isso, um requisito essencial do sistema é manter o eletrólito úmido para garantir a condutividade protônica desejada. Por outro lado, uma vez que a célula operando a temperaturas inferiores a 100°C produz água na forma líquida, deve-se manter um equilíbrio entre a água produzida e a água retirada da célula, para evitar o acúmulo indesejável. A presença da água na PEMFC não é uma função somente das características da membrana e dos eletrodos, mas também das suas condições de funcionamento. Visando garantir e controlar a umidade do sistema em operação, os gases reagentes são geralmente umidificados através da sua passagem por uma coluna de água aquecida antes de serem abastecidos na célula (Costamagna, 2001). O objetivo durante a operação de uma célula é garantir que todas as suas partes estejam suficientemente hidratadas, sem que ocorra encharcamento. Manter a umidade adequada na membrana se torna particularmente crítico quando a célula é operada em altas densidades de corrente (cerca de $1\text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$) já que o transporte de massa relacionado à formação e distribuição da água limita a resposta da célula. O emprego de combustíveis reformados ou contaminados com o monóxido de carbono (CO) é também um grande problema quando a temperatura de operação da célula é inferior a 100°C. Em geral, hidrocarbonetos reformados contêm cerca 1 por cento de

CO, que será preferencialmente adsorvido pelo catalisador, bloqueando a sua atividade catalítica e reduzindo o desempenho geral do conjunto. Com isso, quando a célula é operada a 80°C, apenas poucas partes por milhão de CO no fluxo de gás combustível são tolerados pelo anodo. Apesar de reversível, ao fazer-se passar pelo eletrodo uma corrente de gás livre do contaminante, o efeito do envenenamento do catalisador pelo CO representa uma importante perda de potencial e de desempenho do sistema. O pós-tratamento dos combustíveis pode reduzir drasticamente o conteúdo deste contaminante, mas os custos associados com essa purificação são elevados.

Com isso, duas soluções têm sido desenvolvidas com o objetivo de minimizar o envenenamento do catalisador: (i) a elevação da temperatura de operação da célula para pelo menos 120°C, temperatura na qual há uma redução no processo de absorção do gás pela platina; (ii) e o emprego de catalisadores a base de platina/rutênio (Pt/Ru) que toleram até 50ppm de CO.

Uma maior temperatura de operação traria diversas vantagens técnicas e operacionais ao sistema, como a diminuição da resistência ôhmica do eletrólito e favorecimento da cinética das reações em ambos os eletrodos. Além disso, as limitações ao transporte de massa dos reagentes e produtos, na membrana e eletrodos, são reduzidas em temperaturas elevadas. Por fim, a maior temperatura de funcionamento minimizaria o envenenamento do catalisador pelo CO, permitindo a diminuição da carga de platina utilizada nos eletrodos e reduzindo os custos de produção do sistema. Nessas condições, a célula produziria também uma maior quantidade de calor residual para uma possível utilização para produção combinada de calor/eletricidade em aplicações estacionárias. O resultado final é uma melhora considerável no desempenho da célula, que motivou a fixação do objetivo de desenvolvimento de uma membrana que operando a 120°C com 50% de umidade relativa produza uma condutividade protônica de $0,1\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ (Hickner *et al.*, 2004).

Para o desenvolvimento da chamada célula a combustível com eletrólito polimérico de alta temperatura (HTPEMFC), que opera entre 120°C e 160°C, novas membranas de troca iônica ou modificações das existentes são necessárias, uma vez que a Nafion[®] se desidrata rapidamente a tais temperaturas, a menos que pressões elevadas sejam aplicadas. Atualmente, um dos focos nos estudos da tecnologia PEMFC é o

desenvolvimento de uma célula a combustível para o transporte terrestre, o que exige o desenvolvimento de componentes de melhor desempenho e de baixo custo. O hidrogênio é considerado o principal candidato para esta aplicação, enquanto a reforma de gás natural é o principal candidato para o uso estacionário. Para aplicações automotivas, o foco tem sido melhorar a sua durabilidade, diminuindo exigências de temperatura, umidade relativa e reduzindo os custos, mas mantendo os mesmos níveis de desempenho.

2.2.2. Membrana Trocadora de Prótons (PEM)

A função básica da membrana é proporcionar um canal de condução protônica, sendo o material um bom isolante elétrico. Como resultado, a condução iônica ocorre através dos grupos iônicos dentro da estrutura do polímero, enquanto os elétrons devem percorrer um caminho diferente passando pelos eletrodos e circuito elétrico externo. A membrana também mantém o combustível e o oxidante separados, evitando a mistura dos dois gases, devendo, portanto ser impermeável aos gases reagentes. Ela deve ser capaz de suportar condições adversas, incluindo catalisadores ativos, altas temperaturas, flutuações de temperatura, oxidantes fortes e radicais reativos. O polímero ideal deve ter excelente condutividade protônica, estabilidade química, térmica e mecânica, flexibilidade, baixa permeabilidade a gases, baixa absorção de água, baixo custo e boa disponibilidade.

O desenvolvimento de células a combustível incorporando membranas poliméricas teve início há mais de 50 anos. Porém, nas primeiras quatro décadas os avanços na sua tecnologia vieram basicamente de melhorias na concepção e desempenho dos catalisadores, dos conjuntos eletrodo/membrana (MEA), dos pratos bipolares, etc. Novos materiais poliméricos condutores de íons representaram apenas uma pequena contribuição no crescente desenvolvimento dos sistemas (Hickner *et al.*, 2004).

Somente na década de 90 a pesquisa sobre as membranas se intensificou na tentativa de desenvolvimento de células comercialmente viáveis para produção de energia mais limpa e de forma mais eficiente. Com isso, o desenvolvimento de novos eletrólitos poliméricos a partir de materiais mais baratos e com melhores propriedades eletroquímicas se tornou uma das áreas de maior relevância dentre os esforços de

pesquisa relacionados à célula a combustível. Fundamentalmente, dois objetivos distintos são almejados pelos pesquisadores: (i) a redução da permeabilidade ao metanol para aplicação em células a combustível com metanol direto (DMFC) e (ii) o desenvolvimento de uma membrana para operação com hidrogênio, que seja economicamente viável a temperaturas da ordem de 120°C. É importante ressaltar que apesar dos benefícios trazidos à operação da célula pela elevação da temperatura de operação, a elevação almejada da temperatura do conjunto torna o material polimérico mais susceptível à ocorrência de fenômenos degradativos (mecânicos e químicos), diminuindo a sua vida útil, e torna mais difícil a tarefa de manter os níveis de umidade exigidos pelos materiais atualmente empregados. A vida útil da membrana deve ser melhorada para que a célula possa se tornar um produto comercialmente viável. Geralmente, é a vida útil da membrana que determina a vida da célula, razão pela qual é tão importante a compreensão do mecanismo de sua degradação.

O desenvolvimento de materiais com boa resistência química e térmica, que possam ser conformados como uma membrana com boa resistência mecânica, e que possua a capacidade de conduzir prótons eficientemente entre os eletrodos em condições de baixa umidificação traria benefícios para o desempenho do conjunto. Dois fatores chave caracterizados para o alcance desses objetivos são a capacidade de absorver e acomodar a água entre as moléculas do polímero utilizando-a como meio para troca e transporte dos prótons e a sua capacidade para manter uma boa condutividade protônica com pouca umidade retida, mesmo que a temperaturas elevadas.

2.2.2.1. Membranas e transporte de massa

Tipicamente uma membrana é uma fina estrutura plana, que pode ser entendida como uma barreira que separa duas fases, controlando seletivamente o transporte de massa entre elas. Elas podem ser naturais, como as membranas plasmáticas, ou sintéticas, de origem polimérica, cerâmica, vítrea, metálica ou biológica. Ao longo dos últimos 30 anos, as membranas começaram a ser utilizadas em vários processos industriais como agentes de separação de compostos. A sua aplicabilidade tem-se alargado com o tempo e atualmente os processos de separação por membranas são utilizados em áreas tão diversas como a separação de gases, a dessalinização da água ou a hemodiálise.

Quanto à aplicação, é comum dividir o uso das membranas em seis tipos ou classes, a saber: osmose reversa, troca iônica, eletrodialise, ultrafiltração, microfiltração e nanofiltração. A diferença básica entre essas classes está em relação ao diâmetro dos seus poros e a intensidade da força motriz necessária para a promoção da separação das espécies de interesse.

As membranas utilizadas em células a combustível são normalmente da classe de troca iônica, o que se refere ao fato de que o objetivo da membrana é permitir a migração de íons. As membranas de troca iônica podem ser aniônicas ou catiônicas. As aniônicas são utilizadas para o transporte de ânions, enquanto que, as catiônicas para o transporte de cátions. Como nas células PEMFC se quer uma membrana que permita a passagem de prótons, as membranas catiônicas são mais adequadas. Uma membrana de troca iônica deve possuir algumas propriedades fundamentais para seu bom funcionamento. Devem ser permeáveis e ter uma boa seletividade, ou seja, a membrana deve permitir a passagem de íons, porém apenas íons de interesse. Também é necessário que as membranas tenham uma boa resistência mecânica, boa estabilidade dimensional e boa estabilidade química.

O polímero ideal para a construção de uma membrana trocadora de prótons deve apresentar alta condutividade protônica e baixa condutividade elétrica, boa estabilidade química e térmica, boa resistência mecânica tanto seca quanto úmida, baixa permeabilidade aos gases reagentes, baixo custo, alta disponibilidade e capacidade para fabricação em um conjunto eletrodo/membrana (Hickner *et al.*, 2004).

Os polímeros usados são geralmente ionômeros, polímeros modificados para conter íons, normalmente grupos sulfônicos. Estes grupos iônicos hidrofílicos são a chave que permitem o transporte de prótons através da membrana (Collier, 2006). Células a combustível utilizando membranas de troca iônica perfluorosulfonadas têm recebido muita atenção por que elas fornecem alta densidade de potência em temperaturas de operação relativamente baixas (Tang *et al.*, 2007). Este tipo de membrana é um bom condutor de prótons, na presença de água os grupos sulfônicos dissociam-se facilmente em SO_3^- e H^+ , e assim os prótons encontram uma baixa resistência para o movimento através da membrana (Costamagna, 2001).

Em estado seco a Nafion[®] apresenta uma morfologia micelar reversa, na qual os “clusters” iônicos apresentam-se continuamente dispersos na fase de tetrafluoretileno. A hidratação do Nafion[®] ocorre com mudanças morfológicas e dimensionais. Quando a membrana absorve água acima de um dado valor crítico, os domínios iônicos incham-se para acomodar as moléculas de água e formam canais de transporte protônicos (Collier, 2006). Tais canais são resultado da natureza hidrofóbica/hidrofílica de diferentes porções do polímero (Huth, 2009) e formam caminhos contínuos através da membrana, os quais encontram-se completamente preenchidos com moléculas de água (Kreuer *et al.*, 2004). Neste sistema, a condutividade protônica em membranas poliméricas é normalmente atribuída à difusão através do meio aquoso, pelos mesmos mecanismos que ocorrem em água pura:

1. Difusão estrutural (mecanismo de Grotthuss) e
2. Difusão veicular.

Esses dois mecanismos ocorrem concomitantemente, com grau de contribuição que depende da condição de hidratação da membrana. Porém, ambos são reprimidos em baixo grau de hidratação da membrana.

Na difusão estrutural, a condução ocorre através da formação e clivagem de ligações de hidrogênio consecutivamente, migrando através de estruturas de clusters de água em equilíbrio. A medida que a membrana é desidratada, a fase hidrofílica torna-se menor e o número de interações água-água é reduzida e as ligações de hidrogênio são enfraquecidas, desfavorecendo a difusão estrutural.

No mecanismo de difusão veicular o transporte do próton ocorre via um "veículo", que o carrega de um ponto a outro dentro de um meio contínuo. No caso do próton em meio aquoso, os transportadores são moléculas de água, que possuem um alto valor de coeficiente de difusão ($D = 2,25 \cdot 10^{-5} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) (Kreuer *et al.*, 2004). As moléculas de água, ao se difundirem, carregam consigo os prótons que estão solvatando. Simulações mostram que, com a desidratação da membrana, o mecanismo de difusão protônico desloca-se do mecanismo estrutural para o mecanismo veicular, onde em condições limites tem-se a predominância da difusão estrutural (alta hidratação) e difusão veicular (baixa hidratação) (Zawodzinski *et al.*, 1993; Pivovar, 2006).

Em um eletrólito, a condutividade depende da concentração de prótons que é proporcional à concentração dos grupos ácidos e da sua dissociação. Em ionômeros, esta concentração também afeta a condutividade, já que as funções ácidas simultaneamente modificam a hidrofiliabilidade do polímero. No sentido de otimizar a dissociação, os ânions orgânicos devem ser selecionados a partir das bases conjugadas de ácidos fortes e superácidos (Iojoiu *et al.*, 2006).

Ácidos carboxílicos são ácidos fracos, o ácido acético, por exemplo, apresenta pKa a 25°C próximo de 4,8, enquanto o ácido benzóico apresenta pKa próximo a 4,19. Ionômeros perfluorados funcionalizados com ácidos carboxílicos, tal qual a Flemion[®], não são condutivos o bastante (Iojoiu *et al.*, 2006). Ácidos sulfônicos possuem caráter muito mais ácido do que ácidos carboxílicos. Cerfontain e Schnitger (Iojoiu *et al.*, 2006) relataram valores de pKa negativos na faixa de -6,85 e -6,3 para ácidos sulfônicos arílicos substituídos com grupos eletrodoadores e eletrorreceptores.

2.2.2.2. Polímeros para aplicação em PEM

O interesse pelos ionômeros começou nos anos 40, juntamente com o início do desenvolvimento das resinas de troca iônica. As propriedades destes materiais são tão diferentes e suas aplicações tão numerosas e diversificadas que seus estudos tendem a aumentar continuamente. Os grupos iônicos são principalmente de ácido sulfônico ou ácido carboxílico e neles os íons de hidrogênio podem ser parcial ou totalmente trocados por todos os tipos de cátions ou grupos catiônicos (Heitner-Wirguin, 1996). As membranas de troca catiônica de base orgânica em células de combustível foram originalmente concebidas por William T. Grubb em 1959. As primeiras membranas, fabricadas por Grubb e Niedrach da General Electric, foram ácidos sulfônicos imobilizados em uma resina fenol-formaldeído produzidos por condensação do ácido fenolsulfônico com formaldeído. No entanto, a sua fragilidade e susceptibilidade a hidrólise impediram o seu uso comercial. As resinas sucessoras, baseadas em grupamentos de poli(estireno) parcialmente sulfonados, também apresentaram desempenho insatisfatório, com vida útil de cerca de 200 horas a 60°C. O estado da arte no que se refere ao eletrólito polimérico utilizado em PEMFCs, pertence à família dos materiais totalmente fluorados. Desenvolvido pela DuPont no fim dos anos 1960, o Nafion[®] é um copolímero formado a partir do tetrafluoretileno (TFE), formando uma

espinha dorsal perfluorada, semelhante ao Teflon[®], com um comonômero dotado de cadeias laterais a base de éter vinílico perfluorado terminado com grupos ácidos perfluorsulfônicos (Hickner *et al.*, 2004; Heitner-Wirguin, 1996), conforme mostrado na Figura 2-3.

A membrana Nafion[®] foi inicialmente concebida para ser utilizada como um separador em processos eletroquímicos cloro-alcinos para a fabricação da soda cáustica, devido à sua boa condutividade iônica, resistência química e seletividade (Hickner *et al.*, 2004). A boa seletividade da membrana permite a passagem de cátions e água, bloqueando a passagem de ânions, mesmo sob altas densidades de corrente e gradientes de concentração de íons. Assim o uso destas membranas permite a produção de soda concentrada, com uma eficiência muito alta (Heitner-Wirguin, 1996).

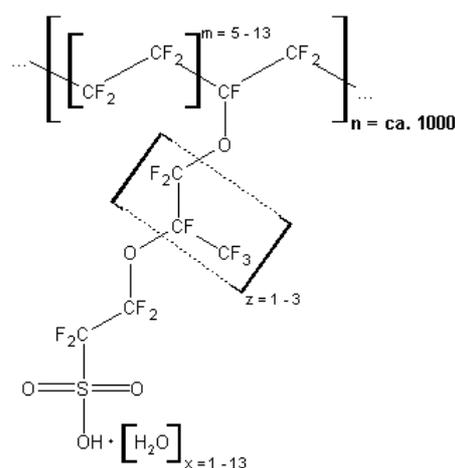


Figura 2 - 3: Estrutura unitária da membrana Nafion[®] em representação de traço.

O grau de sulfonação desse material pode ser variado convenientemente, por meio de diferentes proporções dos dois monômeros formadores da cadeia. Com isso, uma maneira de se caracterizar a membrana é através do seu peso equivalente¹, cujo intervalo típico vai de 900 a 1200 miliequivalentes de ácido sulfônico por grama de polímero seco. Nessas condições o Nafion[®] apresenta uma pequena retenção de cristalinidade, o que lhe confere boas propriedades mecânicas, além de apresentar alta condutividade protônica e moderada absorção de água. A série de membranas Nafion[®] 1100EW com

¹ O conteúdo iônico é caracterizado pela relação entre o número de equivalentes-grama do condutor iônico e a massa de polímero seco, expresso como peso equivalente (“equivalent weight” - EW) com unidades de grama de polímero por equivalente. Alternativamente, pode-se também utilizar a capacidade de troca iônica (“ion exchange capacity” - IEC) com unidades de miliequivalentes por grama de polímero seco (mequiv/g ou mmol/g). A informação de peso equivalente ou capacidade de troca iônica (IEC = 1000/EW) é fornecida com cada membrana.

espessuras de 2, 5, 7 e 10mil² (Nafion[®] 112, 115, 117 e 1110) tem se mostrado a mais bem sucedida, comercialmente. As membranas mais finas são geralmente aplicadas aos sistemas que operam com hidrogênio/ar, diminuindo assim as perdas resistivas, enquanto as membranas mais espessas são aplicadas às células com metanol direto, reduzindo a permeação do combustível (Hickner *et al.*, 2004). As primeiras membranas Nafion[®] do tipo “extrusion-cast” foram a N-115 e a N-117. Elas satisfizeram as necessidades dos modos de operação com altas cargas de catalisador e baixas densidades de corrente dos primeiros esforços nos desenvolvimentos das células a combustível (Banerjee, 2004). A operação com altas densidades de corrente tendem a desidratar a membrana, resultando em redução da condutividade. A solução imediata a este problema é a umidificação do combustível e a utilização de materiais com baixo peso equivalente (EW), que inerentemente possuem maior condutividade e são menos afetadas pelo efeito da desidratação. A DuPont respondeu com a introdução de membranas mais finas e de baixo EW, como a N-105 (baixo EW e 5mil de espessura), N-1135 e N-1035 (versões com EW padrão e reduzido, e 3,5mil de espessura), logo seguidas pela N-112 (EW padrão e 2mil de espessura) (Banerjee, 2004).

A família de membranas do ácido perfluorosulfônico exibe excepcional estabilidade química e térmica, é estável ao ataque químico de bases, oxidantes e redutores fortes, Cl₂, H₂ e O₂, e a temperaturas de até 125°C. As membranas Nafion[®] têm exibido longa vida útil em determinadas aplicações e condições operacionais. Em células a combustível e testes de eletrólise da água, a vida útil da Nafion[®] chegou a até 60.000 horas de operação, na faixa de temperatura de 43°C a 82°C (LaConti *et al.*, 2003). Progressos nas técnicas de fabricação têm sido feitos. Embora filmes fundidos/extrudados tenham sido muito utilizados, a indústria está avançando para a produção de filmes a partir de secagem de soluções poliméricas, reduzindo custos e melhorando a eficiência da produção. Neste processo, a forma iônica do polímero é solubilizada em álcool e, em seguida, moldada em uma película de espessura desejada (Heitner-Wirguin, 1996). A conversão de um polímero não-iônico para iônico, pronto para ser utilizado em uma célula combustível, é feita antes da solubilização. As primeiras membranas perfluorosulfônicas preparadas pela DuPont apresentaram uma boa condutividade iônica, porém uma má seletividade iônica. Uma solução para este

² 1 mil é o equivalente à milésima parte da polegada, o equivalente a 25,4µm.

problema foi encontrado pela Asahi Glass Group, no Japão, que preparou a chamada membrana Flemion[®] caracterizada pela cadeia muito similar a Nafion[®]. A membrana Flemion[®] tinha uma seletividade de quase 100%, mas condutividade pobre.

A Companhia Dow Chemical produziu uma membrana similar, com cadeias ramificadas mais curtas, que apresentou uma densidade de potência duas vezes maior do que a atingida pela Nafion[®], porém com baixa durabilidade. No entanto, em todos os casos, os materiais perfluorados, como a Nafion[®], a Flemion[®] e os materiais da Dow, apresentam custos de produção e disponibilidade de monômeros impeditivos para o desenvolvimento em larga escala das células.

Ao longo dos anos de pesquisa, os polímeros estirenos e seus derivados talvez tenham sido os materiais mais intensamente estudados, além da Nafion[®]. Dois materiais dessa família que se candidataram como membrana comercialmente viável foram as membranas BAM, desenvolvidas e produzidas pela Ballard Advanced Materials Corporation, e o copolímero de estireno sulfonado-etileno-butileno-estireno (SEBS), produzido pela Dais Analytic.

As membranas BAM foram desenvolvidas a partir de uma nova família de copolímeros sulfonados incorporando ácido α, β, β -trifluoroestireno sulfônico e ácidos α, β, β -trifluoroestireno sulfônicos substituídos. Acredita-se que esses copolímeros sejam aleatórios tanto em relação à composição dos monômeros quanto em relação à adição do grupo sulfônico. A literatura relatou que estas membranas exibiram desempenho superior às membranas perfluoradas, tal como a Nafion[®] 117, em densidades de corrente superiores a $0,6 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$.

Os polímeros estirênicos, baseados nos monômeros de estireno e divinil benzeno foram estudados como membranas trocadoras de prótons muito cedo. Infelizmente, como era de se esperar para qualquer alquibenzeno, a posição benzílica é muito sensível à oxidação e qualquer radical livre criado nesta posição será ainda beneficiado pela dupla estabilização: (i) como radical terciário e (ii) devido a deslocalização dada pela ressonância do elétron desemparelhado no anel aromático (Iojoiu *et al.*, 2006).

As membranas desenvolvidas pela Dais Analytic, segundo a literatura, chegaram a atingir condutividades da ordem de $0,07\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ a $0,1\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ quando totalmente hidratadas. Os grupos estirênicos são isolados em blocos pelo direcionamento tomado pela polimerização, com isso, a sulfonação do polímero conduz à formação de blocos sulfonados, o que confere ao polímero propriedades singulares. As membranas Dais são mais baratas de se produzir do que as membranas Nafion[®], além disso, elas apresentam uma rede de micro fases separadas devido à formação de blocos de diferentes graus de polimerização.

A principal desvantagem do emprego de materiais hidrocarbônicos em células a combustível, porém, é a sua estabilidade oxidativa muito menor do que a dos materiais perfluorados ou parcialmente perfluorados, devido à sua característica parcialmente alifática. Com isso, os sistemas anteriores tiveram seu uso limitado a sistemas de baixa potência (1kW) e temperaturas máximas de 60°C (Hickner *et al.*, 2004).

Uma forma de aumentar a vida útil do poliestireno sulfonado é a reticulação sobre uma estrutura de fluoreto de poli(vinilideno) – PVdF. Tais materiais não são redes poliméricas interpenetrantes verdadeiras, mas sim enxertos reticulados. A sua grande vantagem é associar as boas propriedades termo-mecânicas do PVdF, a sua resistência à oxidação e o seu caráter hidrofóbico, à rede tridimensional iônica de poliestireno (Iojoiu *et al.*, 2006). Métodos para o enxerto de grupos estirênicos ao esqueleto da cadeia polimérica também foram desenvolvidos, desta forma o polímero contendo o grupo iônico seria adicionado a uma estrutura hidrofóbica.

Acredita-se que os polímeros aromáticos sejam também um caminho promissor para o desenvolvimento de polímeros para a aplicação como PEM devido à sua disponibilidade, processabilidade, variedade de composições e estabilidade ao ambiente da célula. A família do poli(arileno éter), como o poli(arileno éter éter cetona) e a poli(arileno éter sulfona) são foco de várias investigações. Esta família de copolímeros é atrativa devido à sua conhecida estabilidade a oxidação e hidrólise sob condições severas de uso e devido às diferentes estruturas químicas possíveis, incluindo materiais parcialmente fluorados.

Ueda e colaboradores (Hickner *et al. apud* Ueda *et al.*, 2004) sintetizaram uma poli(arileno éter sulfona) sulfonada via copolimerização direta, demonstrando que estes copolímeros aleatórios apresentavam morfologias de fases hidrofóbicas e hidrofílicas separadas dependendo do grau de dissulfonação. A condutividade e a absorção de água também aumentaram com o grau de dissulfonação, até que com 60% molar de dissulfonação o polímero ficou encharcado, tornando-se inútil como PEM. Os resultados indicaram que a condutividade protônica deveria ser balanceada com a absorção de água e as propriedades mecânicas da membrana.

A copolimerização direta de poli(arileno éter cetona) sulfonadas também é possível utilizando monômeros dialilcetona sulfonados. Devido à flexibilidade de incorporação de vários grupamentos químicos, as poli(arileno éter) sulfonadas servem como substrato ideal para a incorporação de compostos inorgânicos, formando membranas nanocompósitas.

Poliimididas com cinco anéis são materiais de alto desempenho, no entanto, quando poliimididas ftálicas sulfonadas são utilizadas como PEMs em células a combustível, elas degradam rapidamente, ao passo que as poliimididas naftalênicas são muito mais estáveis nesse ambiente. É provável que a hidrólise da estrutura leve à cisão de cadeia da poliimida ftálica fazendo com que a membrana torne-se frágil. Uma vez que o anel de seis carbonos das poliimididas naftalênicas é muito mais estável à hidrólise, esta estrutura química é um pouco mais adequada para aplicações como PEM, mas a sua estabilidade ainda é questionável. As investigações preliminares sugeriram que poliimididas de seis anéis eram promissoras como PEMs, no entanto, a sua baixa solubilidade limitava a formação da membrana e posterior utilização em células a combustível, havendo, portanto, a necessidade de incorporação de um comonômero que melhorasse a solubilidade do polímero (Hickner *et al.*, 2004).

Para operações a alta temperatura que exigem uma estabilidade maior que 5000h, no entanto, as poliimididas de seis anéis têm sido candidatas decepcionantes, e têm sido abandonadas para uso como PEMs. Não obstante, a maioria dessas poliimididas apresenta permeabilidade ao metanol e coeficientes de arrasto eletro-osmótico extremamente baixos podendo ser úteis como membranas para células a metanol direto (Hickner *et al.*, 2004).

Segundo Hickner e colaboradores (2004), além dos polímeros perfluorados, das poli(arileno éter) e das poliimidas, várias estruturas poliméricas têm sido estudadas para serem aplicadas como membranas trocadoras de prótons, por exemplo as poli(fenilquinoxalinas) sulfonadas, poli(2,6-dimetil-1,4-óxido de fenileno) sulfonado, poli(4-fenoxibenzoil-1,4-fenileno) sulfonado, poli(4-benzoil-1,4-fenileno) homo e copolímero sulfonado, poli(ftalazinona éter cetona)s sulfonadas, poli(ftalazinona éter sulfonas)s sulfonadas, etc.

O poli(benzimidazol) (PBI) sulfonado recebeu muita atenção do meio acadêmico, tanto como bom candidato a membrana trocadora de prótons, quanto como suporte para incorporação de ácido fosfórico, produzindo membranas secas PBI/ácido fosfórico para a aplicação em altas temperaturas.

Alternativamente, os poli(fosfazeno)s sulfonados são materiais atraentes para aplicação como PEM, tanto com hidrogênio/ar quanto com metanol, devido à sua boa estabilidade térmica e química, além da facilidade de quimicamente adicionar grupos laterais à cadeia principal obtendo uma ampla gama de capacidade de troca iônica. Os estudos de Wycisk e colaboradores (1996) mostraram que o poli[(3-metilfenoxi)(fenoxi)fosfazeno] e o poli[bis(3-metilfenoxi)fosfazeno] podem ser sulfonados com SO_3 em solução de dicloroetano, obtendo um material com IEC igual a até 2,0mequiv/g. Membranas obtidas por “casting” (100 μm a 200 μm de espessura) de polímeros sulfonados com até 1,4mequiv/g exibiram boas propriedades mecânicas a temperatura ambiente, tanto no estado seco quanto úmido. As baixas temperaturas de T_g , que fragilizam as membranas nas condições de operação da célula, levaram os pesquisadores a explorar a reticulação desses polímeros.

O poli(dimetilsiloxano) possui uma temperatura de transição vítrea muito baixa, baixa resistência química a meios ácidos ou alcalinos, e alta permeabilidade a oxigênio, o que não se espera ser um problema tão grave já que a membrana é encharcada com água. No entanto, outras propriedades do poli(siloxano) são a excelente estabilidade térmica e oxidativa. Ionômeros híbridos orgânico-inorgânicos foram preparados apresentando alta

condutividade, alta estabilidade eletroquímica e térmica, porém, baixa resistência mecânica (Iojoiu *et al.*, 2006).

Ao longo das últimas décadas, e como pode ser visto acima, as pesquisas com novos materiais têm seguido diferentes caminhos, mas que buscam sempre, porém, o desenvolvimento de materiais que atendam aos novos requisitos de desempenho exigidos pelos sistemas. Dentre elas destacam-se:

- o estudo e a síntese de novos materiais poliméricos, como os baseados em cadeias perfluoradas sulfonadas, poli(siloxano)s, poli(imida)s, polímeros estirênicos, polímeros com cadeia principal aromática, termoplásticos de alto desempenho;
- o desenvolvimento de blendas poliméricas, com destaque para as blendas com o poli(benzimidazol) (PBI) e a resina Nafion[®];
- o desenvolvimento de sistemas compósitos orgânico-inorgânico, incorporando aos materiais poliméricos, “cluster” de óxidos metálicos super-ácidos com boa condutividade protônica em estado sólido;
- os polímeros tridimensionais baseados nas redes poliméricas interpenetrantes (IPN) e nas semi-IPNs, e os polímeros física ou quimicamente reticulados, neste caso, com destaque para os materiais baseados nos polímeros termoplásticos de alto desempenho, como as poli(éter éter cetona)s (PEEK) e as poli(arileno éter sulfona)s (PSU).

Obviamente, materiais compósitos também podem ser usados como PEMs. Alguns sólidos inorgânicos apresentam alta condutividade, mas propriedades mecânicas ruins, que não permitem que sejam moldados na forma de uma membrana fina. Uma solução é a impregnação com um ligante polimérico. Dessa forma, alta condutividade foi alcançada empregando ácido fosfatoantimônico e diversos ligantes, como as borrachas NBR, EPDM e o PVdF. Condutividades da ordem de $10^{-2}\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ foram obtidas, mas com uma alta concentração de ácido, cerca de 70% em peso. O uso de ácidos inorgânicos insolúveis na matriz ionomérica produziu condutividade satisfatória, com valor de IEC razoável. Usados em ionômeros de alto desempenho como poli(sulfona) sulfonada não revelaram qualquer melhoria nas propriedades mecânicas, em compensação, a impregnação da Nafion[®] com ácido fosfatoantimônico resultou no

dobro do módulo inicial. Características cruciais que estes materiais devem possuir são: (i) estabilidade eletroquímica, (ii) melhoria da condutividade, (iii) não indução de qualquer degradação e (iv) não serem removidos pela água (Iojoiu *et al.*, 2006).

Interesse em novos eletrólitos poliméricos sólidos tem levado alguns grupos de pesquisa a investigar outros materiais contendo moléculas protonadas como alternativa ao ácido sulfônico. Atenção especial tem que ser dada à seleção dos grupos aniônicos, que deve ser eletroquimicamente estável e deve fornecer alta condutividade protônica. Nesse contexto, polímeros e copolímeros de monômeros contendo ácido fosfônico foram brevemente relatados. Existem poucos trabalhos sobre o ácido fosfônico com polímeros para aplicações como membranas de células a combustível. Eles têm menor acidez do que o ácido sulfônico, no entanto, acredita-se que a sua melhor estabilidade química e térmica em relação ao polímero correspondente funcionalizado com ácido sulfônico ofereça vantagens (Iojoiu *et al.*, 2006).

Além disso, Allcock e colaboradores (2002) investigaram o potencial de utilização de poli(fosfazenos) fosfonados como membrana para utilização em células a combustível de metanol direto, com valores de IEC entre 1,17mequiv/g e 1,43mequiv/g e condutividade protônica entre $10^{-2}\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ e $10^{-1}\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$.

2.2.2.3. Membranas baseadas em sistemas reticulados

A pesquisa desenvolvida na área das IPNs, semi-IPNs e dos polímeros reticulados, tem se mostrado particularmente atraente devido aos resultados promissores já demonstrados em relativamente pouco tempo de pesquisa na área. Em pesquisa realizada nos diretórios dos principais jornais e revistas científicas, foram encontrados apenas 64 artigos relacionados às PEMs reticuladas, publicados entre 2007 e outubro de 2010. Destes, 14 foram publicados no ano de 2007, 16 em 2008, 18 em 2009 e 16 até a data de corte em 2010.

Basicamente, um polímero reticulado é caracterizado pela presença de ligações cruzadas em um arranjo tridimensional. A reticulação ocorre durante a “cura”, interligando covalentemente segmentos de cadeias poliméricas vizinhas e criando uma estrutura tridimensional caracterizada pela elasticidade. A elasticidade é derivada da capacidade

das longas cadeias reorganizarem-se distribuindo o esforço aplicado. As ligações cruzadas covalentes garantem que o elastômero retornará à sua configuração original quando o estresse é removido. A rede reticulada formada é resistente ao calor, insolúvel e não escoa ou funde.

A motivação dos grupos de pesquisa que trabalham com sistemas poliméricos reticulados é a possibilidade de que propriedades chave para uma PEM possam ser melhoradas. Algumas dessas propriedades podem estar diretamente relacionadas com a estrutura tridimensional característica do polímero, como a absorção de água, o inchamento da membrana, a susceptibilidade à degradação química e as suas propriedades mecânicas, como fadiga e resistência à tração e à compressão. O objetivo desses trabalhos é desenvolver um material que mantenha uma boa condutividade protônica com uma menor necessidade de umidificação, desejavelmente melhorando a sua resistência química e mecânica.

Os resultados da literatura recente mostram que a reticulação do polímero pode ser um caminho promissor. Eles demonstram que a estrutura tridimensional que caracteriza os polímeros reticulados têm um papel fundamental, uma vez que a absorção de água pela membrana é limitada fisicamente pela capacidade de acomodação das moléculas de água entre as moléculas do polímero. A absorção de água tende a ser tão maior quanto mais hidrofílico for o polímero, ou seja, apresentar grupamentos funcionais polares e característica iônica dada pela presença de grupos ácidos. Porém, a quantidade de água que o polímero será capaz de acomodar entre as suas moléculas reticuladas será limitada pela capacidade de rearranjo da sua estrutura.

Zhong e colaboradores (2009) estudaram as propriedades de uma membrana poli(éter éter cetona) sulfonada reticulada como membrana trocadora de prótons. As membranas SPEEK contendo benzofenona e trietilamina foram tratadas com luz UV para promover a reticulação. Quando o tempo de irradiação aumentou de 0min para 10min, a absorção de água diminuiu de 29,1% para 26,1%, e o módulo de elasticidade e resistência à tração foram melhorados, 0,80GPa para 1,44GPa e 40,3MPa para 63,4MPa respectivamente. Além disso, o coeficiente de difusão do metanol reduziu drasticamente de $1,70 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ a $7,42 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, com pouca perda de condutividade protônica.

Em todas as medidas, porém, os resultados obtidos por Zhong e colaboradores (2009) são inferiores aos obtidos por Feng e colaboradores (2009), em parte devido às diferentes proporções dos monômeros utilizados em cada trabalho e em parte devido às características de cada monômero. Há apenas dois polímeros não reticulados sintetizados com as mesmas proporções de monômeros sulfonados (20% molar) e monômeros substituídos com grupo propenil (5% molar) nos dois trabalhos. Nestas proporções, verifica-se que o polímero de Feng apresentou condutividade protônica a 30°C igual a $0,1\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, com aproximadamente 40% de absorção de umidade, enquanto o polímero de Zhong apresenta condutividade igual a $0,016\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, com 61% de absorção de umidade.

Jeong e colaboradores (2009) também estudaram um copolímero de poli(arileno éter cetona) sulfonada reticulada obtendo, em seu sistema, absorção de água variando entre 14% e 33% e condutividade variando entre $0,045\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ e $0,072\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$.

Quando em 2007, Zhong e colaboradores (2007) estudaram poli(éter éter cetona) sulfonada reticulados com luz UV, variando entre 0min e 20min de irradiação, bons resultados principalmente para a absorção de água foram obtidos. A medida, a 80°C, revelou absorção de água variando entre 69,2% e 9,2%. Enquanto a condutividade protônica alcançou valores da ordem de $0,072\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, a 85°C.

Dai e colaboradores (2008) estudaram um sistema diferente, baseado em redes poliméricas interpenetrantes reticuladas, via irradiação com UV, de uma mistura de resina bifuncional uretano-acrilato com um triálisocianato trifuncional como membrana matriz grafitizada com o estireno sulfonado. Em seus estudos, com níveis de absorção de água variando entre 36% e 14,7%, foram observadas condutividades protônicas abaixo de $0,01\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$.

Wu e colaboradores (2010) relataram o processo de síntese de uma membrana reticulada covalentemente, preparada pelo aquecimento de membranas homogêneas de poli(óxido 2,6-dimetil-1,4-fenileno) sulfonada (SPPO) em uma reação de condensação dos grupos sulfônicos eliminando ácido sulfúrico. Foi demonstrado para esse sistema que o grau de reticulação pode ser controlado pela variação conjugada do tempo e temperatura, resultando em uma membrana com propriedades competitivas em relação à Nafion[®],

com alta condutividade protônica (até $0,14\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) e absorção de umidade dita adequada, baixa permeabilidade ao metanol e boas propriedades mecânicas.

Zhang e colaboradores (2010) apresentaram uma série de poli(arileno éter cetona)s sulfonadas grafitizadas com grupos ácidos carbonílicos (CSPAEEK) para aplicação em células a combustível de metanol direto (DMFC). Segundo o estudo, a estrutura reticulada do polímero melhorou significativamente as propriedades mecânicas do sistema e reduziram a absorção de água pelo polímero. A absorção de água e a permeabilidade ao metanol do sistema não-reticulado identificado como C-SPAEEK-50 foram iguais a 506,9%, a 80°C , e $14,83\times 10^{-7}\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$, respectivamente, reduzindo para 75,2% e $1,74\times 10^{-7}\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$, após a reticulação, mantendo a condutividade protônica de $0,197\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, superior a $0,146\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, apresentada pela Nafion[®] 117 no estudo.

O grupo de pesquisadores coordenado por Zhang (2010), na China, relatou a modificação da estrutura de uma poli(arileno éter sulfona) com a adição de um monômero bisfenólico contendo um grupo quaternário de amônio em sua estrutura. Esse monômero é o responsável pela reticulação eletrostática do polímero em detrimento da quantidade de grupos sulfônicos presente. A membrana produzida por “casting” apresentou baixa absorção de umidade e boa estabilidade dimensional em água. Em comparação à poli(arileno éter sulfona) sulfonada homóloga, sem o monômero em estudo, o sistema apresentou absorção de água menor, 58,9% contra 85,4%, respectivamente, com maior condutividade protônica, a 20°C , igual a $0,082\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, contra $0,069\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$.

Zhao e colaboradores (2010) prepararam uma nova membrana trocadora de prótons baseada em uma blenda de poli(benzimidazol) (PBI) e poli(arileno éter cetona) sulfonada grafitizada com grupos ácidos carboxílicos (SPAEEK-C), dopado com H_3PO_4 . O sistema foi reticulado via tratamento térmico promovendo a formação de ligações covalentes entre os grupos amina do PBI com os grupamentos ácido carboxílico da SPAEEK-C. As membranas apresentaram condutividade protônica comparável à da Nafion[®] 117 em condições de pouca umidade (50% RH, 70°C), $0,017\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ contra $0,021\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, respectivamente.

Outro sistema reticulado baseado em blendas foi apresentado por Bi e colaboradores (2010). O referido trabalho estudou as blendas de poli(imida) sulfonada (SPI) e poli(arileno éter sulfona) sulfonada reticulada (cSPAES), demonstrando que, em comparação com as membranas cSPAES correspondentes, a estabilidade das blendas em água e soluções de metanol foi significativamente melhorada pela introdução do SPI. As blendas apresentaram boas propriedades térmicas e mecânicas, a absorção de umidade, a 80°C, dos sistemas analisados variou entre 80% e 223%, a condutividade protônica, a 60°C, foi inferior à apresentada pelas cSPAES correspondentes, ficando entre $0,026\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ e $0,047\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$.

Luu e Kim (2010) estudaram a influência da reticulação eletrostática pela adição de estrôncio (Sr) em sistemas de poli(éter éter cetona)s com diferentes graus de sulfonação. Os seus resultados demonstraram que a adição de estrôncio até o limite de 10%/m diminui em cerca de 50% a absorção de umidade e melhora as propriedades mecânicas da membrana em água a 80°C. A dopagem com estrôncio diminui também a condutividade protônica em relação ao material não dopado, apesar disso, o sistema de SPEEK com 75% de reticulação, dopado com 2%/m de estrôncio, alcançou condutividade protônica da ordem de $0,070\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$.

Park e colaboradores (2010) estudaram um sistema de poli(arileno éter sulfona) sulfonada, diferenciado pela utilização da fenolftaleína como comonômero, reticulado com hidroquinona. A absorção de umidade e a condutividade protônica diminuiriam com o aumento do grau de reticulação, determinado pela quantidade de fenolftaleína no copolímero (0-15% molar). As membranas foram testadas em uma célula comercial utilizando reagentes umidificados, sob diferentes condições de umidade relativa, a 80°C e a 120°C. As membranas não-reticuladas apresentaram melhor desempenho do que as homólogas reticuladas a 80°C, porém, esse cenário se inverteu a 120°C. A membrana contendo 10% molar de fenolftaleína mostrou um melhor desempenho, $600\text{mA}\cdot\text{cm}^2$ a 0,6V e 120°C com 30% de umidade relativa. Nessas mesmas condições, a Nafion® 112 apresentou $540\text{mA}\cdot\text{cm}^2$.

Outro sistema baseado nas poli(éter éter cetona)s (SPEEK) sulfonadas reticuladas foi estudada pelo grupo liderado por Feng (2010). Neste trabalho, a SPEEK é parcialmente hidroxilada e posteriormente reagida com uma resina epóxi, produzindo a reticulação.

Os resultados mais uma vez demonstraram que as membranas reticuladas apresentaram menor absorção de água do que a SPEEK não-reticulada equivalente, e permeabilidade ao metanol menor com o aumento do teor de resina epóxi. Apesar do fato de que a condutividade protônica das membranas reticuladas diminuiu como resultado da incorporação da resina epóxi e da reticulação, a membrana reticulada com 1 equivalente de grupo epóxi para cada grupo hidroxila ainda mostrou uma condutividade protônica de $0,096 \text{ S.cm}^{-1}$, a 30°C . Além disso, as membranas reticuladas com 1-2 equivalente de grupo epóxi apresentaram seletividade melhor do que a da SPEEK e a da Nafion® 117.

Um novo método para a introdução de ligações covalentes intermoleculares foi estudado e relatado por Di Vona e colaboradores (2010). Neste método, poli(sulfona)s sulfonadas são termicamente tratadas na forma de membranas, produzindo pontes sulfônicas entre os grupos sulfônicos e posições ativas dos anéis aromáticos das cadeias adjacentes. Segundo o estudo, este método é bastante simples e econômico, sendo adequado à preparação de PEMs em escala industrial. Neste estudo, foram estudadas diferentes condições de reticulação para a poli(fenil sulfona) sulfonada (SPPSU) e para a poli(éter sulfona) sulfonada (SPES). As membranas reticuladas baseadas na SPES apresentaram instabilidade hidrolítica, ao passo que as membranas baseadas na SPPSU apresentaram boa estabilidade térmica, mecânica e hidrolítica, com absorção de umidade de 90% e 70% a 120°C e 145°C , respectivamente. As demais propriedades relacionadas à aplicação dos materiais em células a combustível, como a condutividade protônica e capacidade de troca iônica, não foram estudadas neste trabalho.

Resultados positivos têm sido encontrados e relatados no crescente número de pesquisas relacionadas ao desenvolvimento de PEMs baseadas em polímeros reticulados, especialmente para os sistemas fundamentados nas poli(arileno éter sulfona)s sulfonadas e poli(arileno éter cetona)s sulfonadas. Comportando-se de acordo com a expectativa inicial, em praticamente todos os estudos até o momento publicados, relatou-se a diminuição da quantidade de água absorvida pelas membranas reticuladas em condição de plena umidificação quando comparadas aos seus polímeros homólogos não-reticulados. Nestes trabalhos, a determinação da condutividade protônica das membranas reticuladas mostrou-se ainda, praticamente inalterada em relação aos sistemas não-reticulados, demonstrando que apesar do menor nível de umidade relativa das membranas a condutividade protônica foi pouco afetada.

Os resultados promissores desta abordagem motivaram o grupo de Géis e Polímeros do Departamento de Engenharia Química da UFMG – GGP/DEQ/UFMG a buscar o desenvolvimento de um novo polímero reticulado para aplicação como membrana trocadora de prótons. O sistema escolhido para o desenvolvimento do estudo foi uma poli(arileno éter sulfona) sulfonada reticulável. A escolha desse sistema foi especialmente motivada pelos resultados particularmente positivos obtidos no trabalho de Feng e colaboradores (2009) que avaliaram comparativamente o desempenho de sistemas poli(arileno éter sulfona)s sulfonadas reticuladas e não-reticuladas.

No trabalho realizado por Feng e colaboradores (2009), o monômero reticulável 3,3-dialil-4,4-di-hidroxibifenil (ABP) foi sintetizado a partir do 4,4-bisfenol (BP) e ambos foram copolimerizados com 4,4-diclorodifenilsulfona (DCDPS) e 3,3-disulfonado-4,4-diclorodifenilsulfona (SDCDPS), por meio de uma reação de substituição aromática nucleofílica, para fornecer uma série de copolímeros sulfonados reticuláveis. Os copolímeros foram termicamente reticulados na presença de peróxido de benzoíla (BPO). Os seus resultados mostraram que todas as membranas reticuladas apresentaram menor expansão e absorção de umidade em relação aos seus homólogos não-reticulados. Após a reticulação, os sistemas identificados como ABPSH40-Y, com o mesmo grau de dissulfonação, apresentaram uma diminuição na absorção de água de 43% para 21%, em peso, com aumento do teor de ABP de 0% para 30%, em peso. Além disso, com o aumento do grau de reticulação, o coeficiente de permeabilidade ao metanol das membranas gradualmente diminuiu de $1,59 \times 10^{-6} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ para $4,14 \times 10^{-7} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. A condutividade protônica dos sistemas reticulados foi ligeiramente diminuída em relação aos copolímeros homólogos não-reticulados. Em relação à condutividade protônica, o sistema ABPSH40-Y apresentou condutividade, a 30°C, igual a $0,102 \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$, comparável à condutividade da Nafion 117 ($\sim 0,1 \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$), enquanto os sistemas reticulados com teor de ABP variando entre 2,5% e 30%, em peso, apresentaram condutividade entre $0,098 \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ e $0,093 \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$. O sistema ABPSH40-10 apresentou, ainda, condutividade, a 80°C, igual a $0,247 \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$.

Pretende-se, na abordagem de médio prazo do GGP/DEQ/UFMG, uma modificação da estrutura da cadeia principal dos copolímeros em estudo com o objetivo de se obter uma melhor acomodação das moléculas de água entre as cadeias do polímero. Espera-se que

essa melhor acomodação, alcançada pela elevação da flexibilidade das cadeias poliméricas, permita que copolímeros com graus de reticulação ainda mais elevados possam ser produzidos sem, no entanto, produzir um efeito colateral sobre a condutividade protônica dos sistemas. Tal modificação será levada a efeito pela substituição dos monômeros fenólicos utilizados por Feng e colaboradores (2009) por um sistema fenólico baseado no bisfenol-A.

Como pode ser visto na Figura 2-4, o bisfenol-A difere do 4,4-bisfenol-A apenas pela presença de um grupo iso-propila localizado entre os anéis aromáticos. A presença do grupo iso-propila, porém, confere à molécula do bisfenol-A uma estrutura tetraédrica e, conseqüentemente, uma maior liberdade através do carbono com hibridização sp^3 . Por outro lado, a molécula do 4,4-bisfenol-A apresenta uma estrutura linear com uma maior liberdade rotacional através do seu eixo de rotação longitudinal, porém, menor liberdade de conformação no espaço. Uma vez que estes compostos são os precursores para a produção dos monômeros contendo o grupamento alila, cuja insaturação será a base para a posterior reticulação do copolímero, espera-se que a maior liberdade configuracional dos monômeros derivados do bisfenol-A ofereça vantagens para as séries de copolímero produzidas.

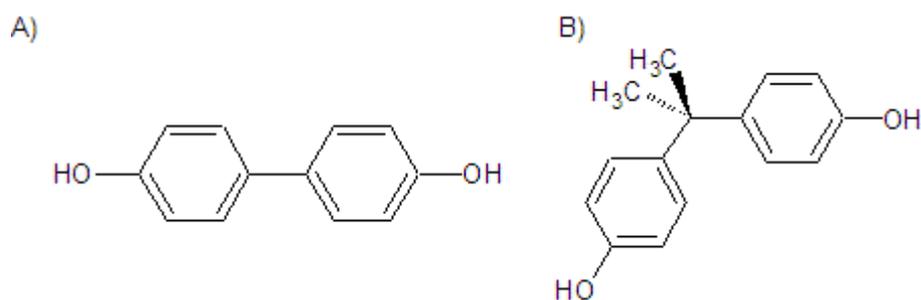


Figura 2 - 4: Monômeros bisfenólicos em representação de traço tridimensional. A) 4,4-bisfenol e B) Bisfenol-A.

Não obstante, tendo em vista que a síntese do 2,2'-dialilbisfenol-A (ABFA), conduzida tendo como referência o procedimento relatado por Feng e colaboradores (2009), leva a um composto com baixa pureza, inadequado à produção de uma PEM e, da mesma forma, o material disponível comercialmente (número de referência Sigma Aldrich: 413526) é vendido com apenas 85% de pureza, e é de difícil purificação, optou-se, inicialmente, pelo desenvolvimento da síntese e caracterização desse monômero, para

em seguida, dominado o procedimento, dar continuidade ao projeto de obtenção de uma nova série de poli(arileno éter sulfona)s sulfonadas reticuláveis.

A pouca literatura disponível sobre a síntese do monômero ABFA se resume a um trabalho publicado por Nair e colaboradores (2000), cujo enfoque foi o estudo calorimétrico do rearranjo de Claisen e polimerização térmica dos éteres dialilóxi derivados dos bisfenóis. Nesse trabalho, os éteres dialilóxi derivados de alguns bisfenóis, incluindo o bisfenol-A, foram sintetizados e as cinéticas de rearranjo e polimerização foram estudadas via DSC.

Inicialmente, o composto intermediário da síntese, 2,2-bis(4-aliloxifenil)propano (BFAAE) foi obtido através do seguinte procedimento: o BFFAE foi sintetizado pela reação do BFA com o brometo de alila na presença de carbonato de potássio em refluxo com acetona. O produto foi dissolvido em diclorometano, filtrado e o líquido evaporado para eliminação do solvente. O resíduo foi novamente dissolvido com diclorometano e lavado com solução de carbonato de sódio e, em seguida, com água destilada. Após remoção da umidade com sulfato de sódio anidro, o solvente restante foi destilado e o produto foi seco sob vácuo a 50°C por 8 horas. O produto obtido foi caracterizado via RMN confirmando a estrutura do intermediário desejado (BFAAE).

Como linha de base para comparação, o composto alvo ABFA, foi obtido pelo aquecimento ao ar em estufa a 180°C por 28 horas do BFAAE anteriormente obtido. O produto final foi caracterizado pela análise do teor de grupos –OH e RMN, confirmando a estrutura do ABFA, supostamente puro. Segundo a referência, este seria o procedimento adotado industrialmente para a produção em larga escala do ABFA.

O texto sugere que, durante o aquecimento, os éteres alilóxi fenólicos sofrem um rearranjo sigmatrópico exotérmico produzindo fenóis orto-alílicos e, em seguida, passam por um processo de polimerização termicamente induzida. O estudo destes fenômenos foi realizado utilizando-se a técnica de DSC.

Em todos os experimentos de DSC relatados no trabalho de Nair e colaboradores (2000) foi observada a presença de dois eventos exotérmicos bastante definidos. Tal qual esperado, as temperaturas dos picos sistematicamente aumentam com a taxa de

aquecimento, sendo o primeiro pico correspondente ao rearranjo de Claisen e o segundo referente à polimerização do produto. Os valores máximos dos picos foram determinados em diferentes taxas de aquecimento e, a partir desses valores, as constantes cinéticas de ambos os processos foram calculadas pelo método descrito por Kissinger e Ozawa (Nair *et al.*, 2000), mostrando que o rearranjo de Claisen é desfavorecido pela presença de substituintes eletrorreceptores na posição para em relação ao grupo alilóxi.

Segundo o estudo, sob aquecimento, os grupos alílicos polimerizam-se via formação de radicais livres. As duplas ligações dos grupamentos alílicos são dificilmente polimerizáveis via poliadição por duas razões: (i) as duplas ligações não são ativadas e (ii) a transferência radicalar que se segue produz radicais estáveis com o anel aromático. Segundo o estudo, a cinética de polimerização dos fenóis alílicos diminui com a presença de substituintes no anel que possam estabilizar os radicais formados devido à transferência degenerativa na posição alílica.

Evidências espectroscópicas que embasem a afirmação de que a reação de polimerização ocorre via poliadição dos grupos alila não foram apresentadas. Além disso, os ensaios preliminares demonstraram que, mesmo seguindo o procedimento descrito anteriormente, a pureza do produto obtido ainda está aquém do objetivo.

É nesse contexto que se enquadra o presente trabalho de dissertação, que tem como objetivo o desenvolvimento de uma metodologia de síntese e de caracterização do monômero 2,2'-dialilbisfenol-A, visando a obtenção de um precursor, com pureza adequada, para a obtenção de membranas reticuladas à base de poli(arileno éter sulfona)s sulfonadas. A meta deste trabalho é, portanto, determinar quais são as condições operacionais de tempo e temperatura mais adequadas para que o composto intermediário na forma de éter possa se isomerizar produzindo o fenol substituído desejado.

2.3. Rearranjo de Claisen

As reações de transposição são uma ampla classe de reações químicas em que a estrutura de carbono de uma molécula é rearranjada produzindo um isômero estrutural

da molécula original. O rearranjo sigmatrópico é a migração de uma ligação σ de uma posição em um sistema conjugado para outra posição neste sistema, acompanhada de uma reorganização das ligações π , enquanto o número total de ligações π e σ permanece constante (Organic Chemistry Portal, 2010; UFSM, 2010).

Descoberto em 1912, o rearranjo de Claisen foi o primeiro exemplo registrado de um rearranjo [3,3]-sigmatrópico e se tornou uma das ferramentas mais utilizadas para a síntese em química orgânica. Esse mecanismo tem sido estudado continuamente para melhorar o rendimento do produto de rearranjo, encurtar o tempo de reação e para possibilitar a realização do rearranjo em condições relativamente mais brandas, evitando reações colaterais e competitivas indesejadas, além da decomposição das matérias-primas e produtos (Majumdar, 2008).

Classicamente, o rearranjo de Claisen pode ser definido como a reorganização térmica [3,3]-sigmatrópico de um éter vinil-alílico em um composto carbonílico γ,δ -insaturado por um processo intramolecular. Ela pode ser definida como uma reação pericíclica³ suprafacial⁴ não-sincrônica (Majumdar, 2008). O rearranjo térmico de um éter fenil-alílico leva à formação de um intermediário carbonílico que rapidamente se tautomeriza formando um fenol orto-substituído (Galindo, 2005). A Figura 2-5, abaixo, ilustra o mecanismo de transferência de um rearranjo de Claisen onde um éter fenil-alílico dá origem ao fenol substituído na posição orto, via isomerização do composto carbonílico correspondente.

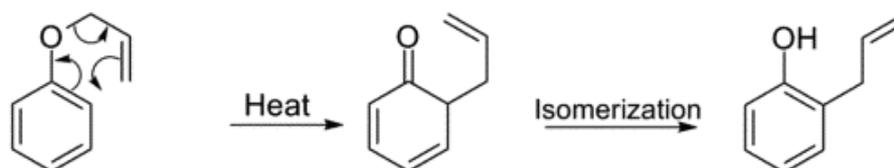


Figura 2 - 5: Mecanismo de transferência de um rearranjo de Claisen orto-aromático.

³ Em química orgânica, uma reação pericíclica é um tipo de reação orgânica onde o estado de transição da molécula tem uma geometria cíclica, e a reação progride em um modo dito "concertado". Reações pericíclicas são geralmente reações de "rearranjo".

⁴ Em uma cicloadição, o sistema π pode ser atacado de duas maneiras distintas. Se o sistema π é atacado na mesma face, a reação é dita ser suprafacial. Se o sistema π é atacado em faces opostas, a reação é dita ser antarafacial neste componente.

2.4. Métodos de caracterização

Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

O espectro absorção na região do infravermelho é conhecido como uma das mais propriedades características de um composto (Nakanishi, 1972). A radiação infravermelha⁵ compreende a faixa que vai de aproximadamente 13000cm^{-1} até 50cm^{-1} no espectro de radiação eletromagnética entre a luz visível e as micro-ondas. No entanto, a região do espectro de infravermelho de maior importância para química orgânica é aquela entre 4000cm^{-1} e 660cm^{-1} (Vogel, 1994; Nakanishi, 1972). Os comprimentos de onda maiores e menores são conhecidos, respectivamente, como infravermelho afastado e próximo.

As posições dos átomos nas moléculas podem ser entendidas como posições de equilíbrio e as ligações entre os átomos podem ser consideradas como análogas a molas, sujeitas a deformações angulares e estiramentos. Cada átomo, ou grupo de átomos, na molécula oscila ao redor de um ponto no qual a atração entre os núcleos e elétrons balanceia a repulsão núcleos-núcleos e elétrons-elétrons. Tais oscilações têm frequências naturais que dependem das massas dos átomos e da força das ligações envolvidas (Vogel, 1994). Quando as moléculas são expostas a uma fonte de radiação eletromagnética contendo comprimentos de onda correspondentes às frequências de vibração das suas ligações, parte desta radiação é absorvida. A absorção de radiação ocorre através do acoplamento entre o campo elétrico alternado produzido pela mudança de distribuição de carga que acompanha a vibração molecular, com o campo magnético oscilante da radiação eletromagnética incidente (Silverstein, 2000). A transferência de energia deste modo é possível se uma mudança na amplitude da vibração resultar em uma mudança do momento de dipolo molecular. Energia radiante é então absorvida e a intensidade da radiação naquele comprimento de onda particular é diminuída após passar através do composto. A intensidade das bandas de absorção depende da magnitude de mudança do momento de dipolo das ligações e é diretamente proporcional ao número de ligações na molécula responsável pela absorção em

⁵ A radiação infravermelha é normalmente expressa em termos de número de onda (cm^{-1}), que é o recíproco do comprimento de onda expresso em cm.

particular (Vogel, 1994). Somente as vibrações que levam à alteração rítmica do momento de dipolo das moléculas são observadas do infravermelho médio.

O resultado é dado pela quantidade de energia absorvida em cada seção do espectro e é expresso em bandas, e no fim, consiste de um número de bandas de absorção derivadas das vibrações moleculares fundamentais, combinações e harmônicas ativas na região do espectro do infravermelho (Vogel, 1994).

Na Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier, a radiação contendo todos os comprimentos de onda de interesse é separada em dois feixes. Em um interferômetro, um deles percorre uma distância fixa, enquanto o outro percorre uma distância variável, dada pela movimentação do espelho “móvel”. Fazendo-se variar a distância percorrida pelos dois feixes, obtém-se uma seqüência de interferências construtivas e destrutivas e, conseqüentemente, variações na intensidade da radiação recebida pelo detector, o chamado interferograma. Após a passagem do feixe pela amostra, uma transformação de Fourier converte o interferograma, que está no domínio do tempo, para um interferograma no domínio da frequência. Esta transformação dá origem ao espectro completo da amostra (Silverstein, 2000).

A filosofia central da interpretação de espectros de infravermelho se baseia no fato de que a maioria dos modos de deformação em uma molécula são virtualmente independentes de mudanças mais remotas na estrutura da cadeia. Modificações estruturais mais próximas ao centro de absorção certamente afetam a energia associada à absorção, elevando ou diminuindo a sua frequência de absorção. Estas mudanças, no entanto, variam dentro de um limite e auxiliam na interpretação do ambiente do grupo em análise (Vogel, 1994). As posições das bandas de absorção para as mais importantes estruturas e ligações foram determinadas e tabeladas, produzindo quadros de correspondência que são disponíveis, fornecendo as faixas de número de onda nas quais determinadas ligações ou grupos de ligações normalmente são observadas.

Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A Calorimetria Exploratória Diferencial é a técnica na qual se mede a diferença de energia fornecida à amostra e a um material de referência, ou o fluxo de calor entre amostra e referência, de modo a se manter as substâncias em condições isotérmicas, uma em relação à outra, enquanto ambas são submetidas a uma programação controlada de temperatura (Ionashiro e Giolito, 1980). Existem dois tipos de equipamentos de DSC no mercado: (i) DSC por fluxo de calor e (ii) DSC por compensação de calor.

No DSC por fluxo de calor, os cadinhos contendo a amostra e a referência são posicionados em um disco (geralmente de Constantan[®]) que permite a transferência de calor entre as duas substâncias, de modo que elas busquem sempre se manter em condições isotérmicas (uma em relação a outra), independentemente da programação de temperatura a que são submetidas. Assim, quando a amostra sofre uma transição, ocorre a transferência de calor da referência para a amostra (transição endotérmica), ou da amostra para a referência (transição exotérmica), que é monitorado por meio de termopares posicionados sob as plataformas da amostra e referência (Machado, 2004).

Já no DSC por compensação de calor, a amostra e a referência são aquecidas individualmente. O controle de temperatura garante que, se há diferença de temperatura entre amostra e referência devido à absorção ou perda de calor, a potência nos aquecedores individuais é ajustada de forma a restaurar o equilíbrio. Desta maneira é mantida a mesma temperatura para a amostra e para a referência por meio de ajustes contínuos e automáticos de potência. Monitora-se então, a diferença de potência proporcional a diferença de calor transmitido para a amostra ou para a referência, e o calor envolvido em processos endo- ou exotérmicos é diretamente medido.

O resultado de um experimento de DSC é uma curva de fluxo de calor *versus* temperatura ou tempo, através da qual pode-se estudar diversos fenômenos. Para compostos não poliméricos, a técnica de DSC pode ser utilizada para determinar as temperaturas e entalpias envolvidas em transições de fase, calor de mistura, grau de pureza, entalpias de reação e de isomerização, fenômenos de sorção, reações de oxidação, desidratação e decomposição, determinação de ponto de Curie, etc. Além desses, para polímeros, as técnicas de DSC possibilitam o estudo da cinética de reações

de polimerização, transições de fase (transição vítrea, ponto de fusão cristalina) e determinação de parâmetros calorimétricos como entalpia e capacidade calorífica.

Termogravimetria (TG)

A TG é definida como a técnica na qual a massa de uma substância (e/ou seus produtos de reação) é medida em função da temperatura, enquanto a substância é submetida a uma programação controlada de temperatura (Ionashiro e Giolito, 1980; IUPAC, 1997) em função do tempo, e adicionalmente de pressão e composição da atmosfera gasosa. Os resultados podem ser expressos em massa (%) em função do tempo (t) ou da temperatura (T), ou ainda, como a velocidade de variação de massa pelo tempo (dm/dt) ou temperatura (dm/dT).

O instrumento utilizado é a termobalança, constituída de uma balança, um forno, um compartimento para a amostra, um sensor e controlador de temperatura e um sistema de registro de dados. Os experimentos normalmente são realizados de dois modos principais: dinâmico ou isotérmico. No primeiro, a variação de massa da amostra é acompanhada enquanto ela é aquecida ou resfriada a uma velocidade controlada, normalmente $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. No segundo modo, a amostra é mantida à temperatura constante e a variação de massa é monitorada em função do tempo. Os fornos normalmente empregados possibilitam a realização de experimentos em uma ampla faixa de temperatura variando de -250°C a até 2800°C , trabalhando sob diferentes condições ambientais, como por exemplo, a altas pressões ou sob vácuo, em atmosfera inerte ou oxidativa. Com isso, a TG pode ser usada para estudar quaisquer processos químicos (decomposição, oxidação, etc.) ou físicos (evaporação, sublimação) que levem à variação de massa da amostra.

Existe ainda um terceiro modo de controle de temperatura em que a taxa de aquecimento da amostra é contínua e dinamicamente modificada de acordo com a taxa de decomposição do material em estudo, maximizando a resolução da perda de massa. A chamada rampa de alta resolução opera de forma similar à rampa de aquecimento linear, com exceção de que a taxa de aquecimento é variada dinamicamente durante o experimento em resposta à derivada de perda de massa. Tal método leva em consideração a taxa de perda de massa em função da temperatura para modular a rampa

de aquecimento, assim, quando não há perda de massa a rampa de aquecimento é máxima dentro do limite definido. Quando há perda de massa, a rampa de aquecimento é proporcionalmente diminuída para que o evento se cumpra no menor intervalo de temperatura possível. O resultado desse método é uma curva termogravimétrica com eventos de perda de massa com um menor intervalo de reação, aumentando a resolução.

O avanço da termogravimetria deveu-se principalmente ao interesse na determinação de estabilidade térmica de compostos inorgânicos. Sua aplicação para a análise de polímeros se deu pela necessidade de conhecimento da sua estabilidade térmica e oxidativa. Além disso, outras áreas de aplicação da TG para polímeros incluem a determinação de pureza, teor de umidade, de voláteis e de resíduos, composição de blendas e copolímeros, eficiência de retardantes de chama e anti-oxidantes, cinética de reações, etc.

Cromatografia Líquida de Alto Desempenho (HPLC)

A cromatografia líquida de alto desempenho (“high-performance liquid chromatography” - HPLC) é uma técnica cromatográfica utilizada para identificar, quantificar e purificar os componentes individuais de uma mistura. Um instrumento de HPLC é composto basicamente por uma coluna cromatográfica recheada com uma fase estacionária, uma bomba de alta pressão, que permitirá a fase móvel se deslocar através da coluna arrastando os analitos, um detector e um sistema de registro de dados.

Em um cromatógrafo líquido analítico, a bomba deve fornecer vazões de solvente entre $0\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$ e $10\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$, sendo que a pressão de trabalho necessária para a manutenção da vazão constante será uma função do tamanho das partículas da fase estacionária, do seu empacotamento, do tipo de fase móvel e da temperatura de eluição. A pressão é necessária para impulsionar a fase móvel através da coluna empacotada, enquanto a amostra a ser analisada é introduzida no fluxo da fase móvel no tempo t_0 . O volume de amostra inserido no fluxo de solvente normalmente varia entre $0,1\mu\text{L}$ e $10\mu\text{L}$.

O deslocamento das substâncias presentes na amostra através da coluna é retardado por interações químicas e físicas com as fases móvel e estacionária, ao longo do comprimento da coluna. O quanto o deslocamento de cada substância será diminuído na

coluna depende da natureza da substância, das composições das fases móvel estacionária e do fluxo da fase móvel. O tempo de retenção de uma substância é definido como o momento em que ela sai da coluna e é detectada pelo detector em condições analíticas específicas, e é considerado uma característica razoável para a identificação de uma dada substância. Desta forma, a maneira mais eficiente de obter-se melhor separação dos picos das substâncias em estudo se dá pela variação da fase móvel. Solventes comuns usados como fase móvel incluem a água, metanol, acetonitrila, iso-propanol, hexano, etc., e quaisquer das suas possíveis combinações miscíveis. Adicionalmente, pode-se adicionar a água “buffers” ou sais para ajudar na separação dos componentes do analito ou ajustar o pH da fase móvel.

A composição da fase móvel não necessariamente deve ser mantida constante. A separação em que a composição da fase móvel permanece constante durante todo o processo é denominado isocrática, enquanto a separação em que a composição da fase móvel é alterada durante o processo de separação é descrita como uma eluição gradiente. A eluição gradiente separa a mistura em função da afinidade do analito com a composição da fase móvel atual em relação à fase estacionária. A escolha de solventes, aditivos e gradientes depende da natureza da fase estacionária e do analito.

Na cromatografia líquida de fase reversa utiliza-se uma fase estacionária apolar e uma fase móvel polar. Uma fase estacionária comum é uma sílica tratada contendo grupos alquila de cadeia linear como $C_{18}H_{37}$ ou C_8H_{17} . Empregando-se estas fases estacionárias, o tempo de retenção é maior para as moléculas mais apolares, enquanto as moléculas polares eluem mais facilmente. Pode-se aumentar o tempo de retenção, aumentando a polaridade da fase móvel, tornando a afinidade da substância hidrofóbica para a fase estacionária hidrofóbica mais forte do que com a fase móvel agora mais hidrofílica. Da mesma forma, pode-se diminuir o tempo de retenção diminuindo a polaridade da fase móvel.

A maioria dos compostos orgânicos pode ser analisada por detectores de UV-VIS. Esses detectores são baseados nos mesmo princípios físicos que os Espectrômetros de absorção na região espectral da radiação UV e visível, sendo o detector mais útil e mais amplamente utilizado em cromatografia líquida. Praticamente qualquer substância pode interagir com o campo eletromagnético. Dependendo da sua energia, um feixe de

radiação eletromagnética passando pela célula de fluxo do detector pode interagir com os elétrons do analito, causando a sua excitação para um nível energético superior. A intensidade do feixe será diminuída proporcionalmente à concentração do composto na célula e do caminho ótico, em acordo com a lei de Beer-Lambert. As radiações UV e visível correspondem à excitação dos elétrons de baixa energia, como elétrons π e elétrons não-emparelhados de alguns grupos funcionais. Compostos orgânicos, especialmente aqueles com um alto grau de conjugação, absorvem a luz no UV ou regiões visíveis do espectro eletromagnético. Compostos contendo anel benzênico apresentam picos de absorção próximos a 184nm, 204nm e 256 nm, sendo este o mais fraco dentre eles. A presença de substituintes afeta o comprimento de onda dos picos de absorção na medida em que alteram o nível de energia do orbital π^* . Dentre outros compostos, a hidroxila (OH) é um auxocromo, ou seja, é um grupo funcional que por si só não absorve na região do UV, mas tem o efeito de deslocar picos do cromóforo para comprimentos de onda maiores, bem como aumentar a sua intensidade. Esse efeito é decorrente da aparente interação de elétrons não-ligantes do substituinte com os elétrons π do anel, estabilizando o estado π^* e abaixando a sua energia (Skoog *et al.*, 2002).

3. METODOLOGIA

3.1. Materiais e reagentes

Para o desenvolvimento do processo de síntese e purificação do monômero 2,2'-dialilbisfenol-A (ABFA) foi utilizado como precursor o 4,4-isopropilidenedifenol (Bisfenol-A - BFA), adquirido diretamente da Sigma-Aldrich® e utilizado sem nenhum tratamento ou purificação adicional.

Os demais reagentes empregados nas sínteses e nos ensaios de caracterização foram utilizados na condição em que foram recebidos, sem qualquer tratamento ou purificação adicional.

A Tabela 3-1, abaixo, apresenta a relação de reagentes utilizados para o desenvolvimento deste trabalho, assim como a sua origem e grau de pureza declarada pelo fabricante.

Tabela 3 - 1: Relação de reagentes, a sua origem e grau de pureza declarada pelo fabricante.

Nome	Marca	Pureza declarada
Acetona	FMaia	>99,5%
Água deionizada		
Ar sintético 4.5 FID	White Martins	0,99995%
Bisfenol-A (BFA)	Sigma Aldrich	>99%
Brometo de alila (3-bromo-1-propeno)	Sigma Aldrich	>99%
Carbonato de potássio anidro	Synth	>99%
Hidróxido de sódio	Vetec	>99%
Metanol grau HPLC	Sigma Aldrich	>99,8%
n-Hexano	Vetec	>99%
Nitrogênio 4.5	White Martins	0,99995%
N-metil-2-pirrolidinona (NMP)	Sigma Aldrich	>99%
N-N'-dimetilacetamida (DMAc)	Vetec	>99,5%
Tolueno	Synth	>99,5%

Da mesma forma, a Tabela 3-2, abaixo, apresenta a relação de materiais e vidrarias de laboratório utilizadas no andamento da pesquisa.

Tabela 3 - 2: Relação de materiais e vidrarias de laboratório

Denominação
Agitador magnético com aquecimento
Balança analítica Sartorius modelo BP221S
Balança analítica Metler modelo AE200
Balão de fundo chato com saída lateral para termômetro, boca esmerilhada 24/40, 500mL
Balão de fundo chato três bocas esmerilhadas 24/40, 250mL
Balão fundo redondo 1000mL, boca esmerilhada 24/40
Balão volumétrico 1000mL
Balão volumétrico 10mL
Barra magnética revestida com PTFE
Bastões de vidro
Béquer forma baixa 1000mL
Béquer forma baixa 100mL
Béquer forma baixa 2000mL
Béquer forma baixa 500mL
Béquer forma baixa 50mL
Bomba de vácuo
Bureta 25mL
Bureta 50mL
Cadinhos e tampas herméticas em alumínio para DSC
Chapa aquecedora
Condensador de bolas, 40 centímetros, boca esmerilhada 24/40
Espátula para pesagem
Estufa a vácuo Vacuoterm modelo 6030A
Estufa Fanen modelo 315 SE
Frasco lavador 500mL
Funil Ø 15 cm
Funil de Buchner Ø 10 cm
Funil de separação de 1000mL
Kitasato 1000mL
Mangueiras de silicone
Manta aquecedora com termostato
Micro-pipeta por deslocamento de ar, escala 0-20 µL, marca Eppendorf
Mufas e garras
Papel de filtro, faixa preta, Ø 10 cm
Placa de Petri Ø 10 cm
Placa de Petri Ø 5 cm
Rolhas de borracha isoladas com fita de PTFE (Veda-rosca®)
Termômetro, escala até 300°C
Tripé
Vidro de relógio

3.2. Síntese do 2,2'-dialilbisfenol-A (ABFA)

A síntese do 2,2'-dialilbisfenol-A (ABFA) é descrita por duas etapas bastante distintas que serão tratadas de forma independente: (i) síntese do 2,2-Bis(4-aliloxifenil)propano (Bisfenol-A, dialil éter - BFAAE), e (ii) rearranjo de Claisen do composto BFAAE para a produção do composto alvo 2,2'-dialilbisfenol-A (ABFA).

3.2.1. Síntese do 2,2-Bis(4-aliloxifenil)propano (BFAAE)

O composto intermediário foi sintetizado pela reação do bisfenol-A (BFA) com brometo de alila em refluxo com acetona por 24h na presença de carbonato de potássio, na proporção molar de 1:2,2:3. Após adição de excesso de água, a fase oleosa sobrenadante foi lavada e separada três vezes com água deionizada em funil de separação, para remoção da acetona e sais residuais. O líquido viscoso e de tom amarelado, rico em 2,2-Bis(4-aliloxifenil)propano (BFAAE) e contendo ainda traços de umidade, de acetona e de BFA, foi seco em chapa elétrica por 60 minutos a 100°C e então filtrado em filtro de papel quantitativo faixa preta. O produto obtido foi analisado e caracterizado pelas técnicas de espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), termogravimetria (TG) e cromatografia líquida de alto desempenho (HPLC).

3.2.2. Rearranjo de Claisen e obtenção do ABFA

O DSC foi utilizado neste trabalho para simular diversas condições de tempo e temperatura, submetendo o composto anteriormente sintetizado BFAAE com o intuito de se obter o composto final ABFA via rearranjo de Claisen.

Os experimentos foram realizados utilizando um DSC modelo 2920 da TA Instruments. Para cada análise foram utilizados dois cadinhos de alumínio herméticos e idênticos, sendo um vazio como referência e o outro contendo a amostra. Com o intuito de manter uma quantidade semelhante de BFAAE em todos os cadinhos, cerca de 10mg de amostra foi adicionada a cada cadinho utilizando-se uma micro-pipeta por deslocamento de ar Eppendorf de 0-20µL. Os experimentos foram realizados em atmosfera inerte de nitrogênio 4.5 a uma vazão de 75mL/min e a temperatura constante (isotérmica) por um período de tempo definido, seguindo uma matriz de planejamento fatorial de

experimentos com dois fatores e três níveis. Os experimentos iniciais, nas temperaturas de 180°C, 190°C e 200°C foram realizados para confronto com os resultados apresentados por Nair e colaboradores (2000) e aproximação com a escala de temperatura do DoE, conforme a Tabela 3-3, abaixo.

Tabela 3 - 3: Planejamento de experimentos visando a otimização do processo de rearranjo de Claisen do composto BFAAE em ABFA.

Referência	Temperatura (°C)	Tempo (min.)	Referência	Temperatura (°C)	Tempo (min.)
Amostra 1	180	1800	Amostra 7	220	30
Amostra 2	190	1200	Amostra 8	220	60
Amostra 3	200	600	Amostra 9	220	90
Amostra 4	210	30	Amostra 10	230	30
Amostra 5	210	60	Amostra 11	230	60
Amostra 6	210	90	Amostra 12	230	90

Após cada etapa do processo de síntese, uma amostra representativa do produto foi coletada e analisada através das técnicas de Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), Termogravimetria (TG) e Cromatografia Líquida de Alto Desempenho (HPLC), para caracterização e acompanhamento da reação.

3.3. Métodos de caracterização

Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Todos os monômeros e intermediários foram submetidos a análise de espectroscopia na região do infra-vermelho intermediário. O equipamento utilizado foi um Thermo Nicolet FTIR NEXUS 470, com detector de DTGS (Sulfonato de triglicerina deuterada) e divisor de feixe (beamsplitter) de KBr. Para a caracterização do monômero, ABFA, e dos seus intermediários, BFA e BFAAE, foi empregada a técnica de Refletância Total Atenuada (ATR) sobre cristal de germânio (Ge), resolução de 4cm⁻¹ e 64scans, em uma faixa de 4000cm⁻¹ a 675cm⁻¹. Os espectros obtidos foram tratados pelo software Nicolet OMINC v.7.0, com a correção da linha de base.

Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Uma vez que a Calorimetria Exploratória Diferencial é uma técnica de análise térmica consistente, repetível e reprodutível, ela foi escolhida para ser empregada neste trabalho como ferramenta para o estudo do processo térmico de rearranjo de Claisen. Os parâmetros operacionais do instrumento, bem como o número de amostras, as temperaturas e tempos de exposição dos ensaios encontram-se na seção 3.2.2 (Rearranjo de Claisen e obtenção do ABFA).

Termogravimetria (TG)

O monômero e os intermediários foram submetidos a análise termogravimétrica (TG). O equipamento utilizado foi um TG 2950 Hi-Res fornecido pela TA Instruments. Para a caracterização do monômero ABFA e dos seus intermediários BFA e BFAAE, bem como dos compostos sintetizados, como parte do processo de otimização da obtenção do ABFA, foi utilizado o seguinte procedimento: as amostras de cerca de 4mg foram posicionadas em cadinhos de platina e aquecidas entre a temperatura ambiente e 800°C com razão de aquecimento variável de 10°C.min⁻¹ e fator de resolução 3 (parâmetro instrumental adimensional), em atmosfera inerte de nitrogênio 4.5 a uma vazão de 80mL/min até o fim do experimento.

Para as curvas termogravimétricas obtidas os seguintes parâmetros foram calculados: (i) a perda de massa (Pm), expressa como a diferença percentual, em relação à massa inicial, entre um ponto estável localizado em um patamar antes do evento de interesse e outro ponto estável após o evento, mas anterior ao evento seguinte; e (ii) a temperatura inicial de perda de massa (Ti), aqui definida como a interseção entre uma reta tangente a um ponto estável localizado no patamar anterior ao evento de perda de massa e a reta tangente correspondente ao ponto em que a primeira derivada da perda de massa em relação a temperatura atinge o seu valor mais alto (taxa de perda de massa máxima).

Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC)

Todos os materiais sintetizados a partir do BFA, incluindo a BFAAE e os resultados das etapas intermediárias da obtenção do ABFA foram analisados através de cromatografia líquida com detecção por UV, para a avaliação do andamento da reação. As amostras foram preparadas na forma de uma solução com metanol na concentração aproximada de 0,5mg/mL, diluindo cerca de 2,5mg de material em um balão volumétrico de 5mL com metanol. As análises foram realizadas com a injeção automatizada de 1 μ L de amostra em um equipamento Thermo Finnigan, modelo Surveyor, instalado com uma coluna analítica ACE 5 C-18 de fase reversa (250 mm x 4,6 mm ID, partículas esféricas 5 μ m) e pré-coluna ACE 5 C-18, estabilizadas à temperatura de 30°C. Como fase móvel foi utilizado um gradiente linear com fluxo de 1mL/min entre 0 e 10 minutos, partindo de 90%v/v de metanol e 10%v/v água no tempo zero e terminando com 100%v/v de metanol no tempo 10 minutos. A detecção dos picos foi realizada com um detector UV-Vísivel Thermo Finnigan com arranjo de diodos (PDA). As amostras foram escaneadas entre 190nm e 320nm com intervalo de 1nm para determinação da absorbância máxima dos picos em eluição e a aquisição analítica de sinal foi realizada com detector ajustado a 275nm.

Para todos os cromatogramas assim obtidos os seguintes parâmetros foram calculados: (i) tempo de retenção da substância, dado como o tempo em minutos necessário para que o pico do analito alcançasse o detector após a sua introdução na coluna cromatográfica e (ii) a proporção em massa das substâncias na mistura injetada, dada pela normalização da área sobre os picos mais representativos do cromatograma.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Síntese do 2,2'-dialilbisfenol-A (ABFA)

4.1.1. Síntese do 2,2-Bis(4-aliloxifenil)propano (BFAAE)

A síntese foi conduzida tendo como referência o trabalho de Feng e colaboradores (2009), de cuja descrição da síntese do 3,3'-dialil-4,4'-dihidroxibisfenol foi adaptada. As proporções molares dos reagentes sugeridas no trabalho de referência foram mantidas com o objetivo de produzir 0,33mol de ABFA (cerca de 102g). A partir daí, as massas necessárias de reagentes foram calculadas: 76,1044g de BFA (0,3334mol), 88,6751g de brometo de alila (0,7335mol) e 138,2242g de carbonato de potássio (1,0001mol).

Seguindo o procedimento descrito na seção 3.2.1, o produto líquido amarelo pálido e viscoso rico no composto BFAAE foi obtido com um rendimento molar de 94,50% (0,3151mol). A reação de síntese do BFAAE é ilustrada abaixo, na Figura 4-1:

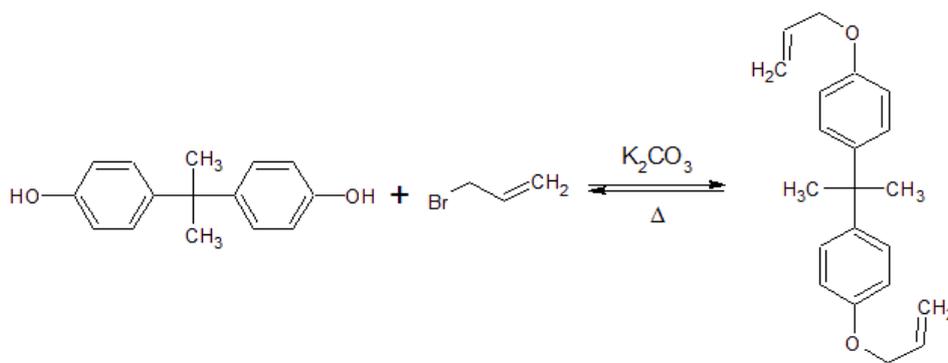


Figura 4 - 1: Esquema de síntese do BFAAE a partir do BFA.

A análise termogravimétrica do produto revelou a presença de apenas um evento de perda de massa referente ao BFAAE representando 97,32% da massa inicial de material. A ausência de perdas de massa na faixa de temperatura característica do BFA sustenta a hipótese de que o produto final foi obtido com boa pureza.

A estrutura do produto obtido foi confirmada em análise por FTIR, por meio da observação das bandas características do BFAAE: 1608cm⁻¹ e 1509cm⁻¹ (vibrações

características do esqueleto do anel aromático), 1299cm^{-1} (deformação no plano do $\text{C}=\text{CH}$ no grupo alila), 1246cm^{-1} (ν C-O-C), 1182cm^{-1} (deformação esqueleto $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 1024cm^{-1} (δ $\text{C}=\text{CH}$ fora do plano), 997cm^{-1} (δ $\text{C}=\text{CH}_2$ fora do plano) e 828cm^{-1} ($\text{C}-\text{H}$ fora do plano; anel aromático dissustituído na posição -para) (Silverstein, 2000; Vogel, 1994). A presença das bandas em 1299cm^{-1} , 1024cm^{-1} e 997cm^{-1} , todas relacionadas à incorporação do grupo alila à molécula do BFA, e a ausência de banda de deformação de $\text{C}-\text{OH}$ ligado, entre 3550cm^{-1} e 3450cm^{-1} , comprovam a ocorrência da reação desejada na posição do grupo fenólico, produzindo o éter correspondente.

Os espectros de absorção na região do infravermelho, com as principais bandas de absorção destacadas, as curvas termogravimétricas e os cromatogramas, para o BFA e para o BFAAE, encontram-se no anexo.

4.1.2. Rearranjo de Claisen e obtenção do ABFA

A Figura 4-2, abaixo, apresenta a seqüência de isomerização identificada como o processo de rearranjo de Claisen termicamente iniciado para o composto BFAAE produzindo o ABFA. Por definição, o processo de rearranjo é a migração de uma ligação σ de uma posição em um sistema conjugado para outra posição neste sistema, acompanhada de uma reorganização das ligações π . É um processo pericíclico “concertado”, ou seja, ocorre por meio da formação de um estado de transição com uma geometria cíclica e não possui estruturas intermediárias, produzindo o composto carbonílico através de uma única etapa. O segundo passo do processo ocorre como consequência do rearranjo anterior, formando o composto fenólico desejado a partir do intermediário carbonílico instável por meio da tautomerização.

Seguindo o procedimento descrito por Feng e colaboradores (2009), o procedimento para o rearranjo térmico de Claisen e a isomerização do composto BFAAE foi inicialmente adaptado. Segundo o procedimento o material deveria ser aquecido a 240°C por 30 minutos sob a proteção de nitrogênio, produzindo o material objetivado com boa pureza. Uma vez que o BFAAE apresenta-se em estado líquido à temperatura ambiente e possui temperatura de ebulição inferior a 185°C , segundo as análises termogravimétricas realizadas, para a realização do procedimento sem a decorrente

evaporação do composto foi necessário empregar um vaso de pressão. Desta forma o composto foi aquecido a 240°C por 30 minutos utilizando um vaso de pressão de aço inox. Para a remoção do oxigênio da cavidade de amostra, o vaso de pressão foi pressurizado e despressurizado lentamente com 2bar de nitrogênio 4.5 por três vezes, e finalmente pressurizado a 1bar com nitrogênio 4.5 antes de ser colocado na estufa já estabilizada na temperatura desejada.

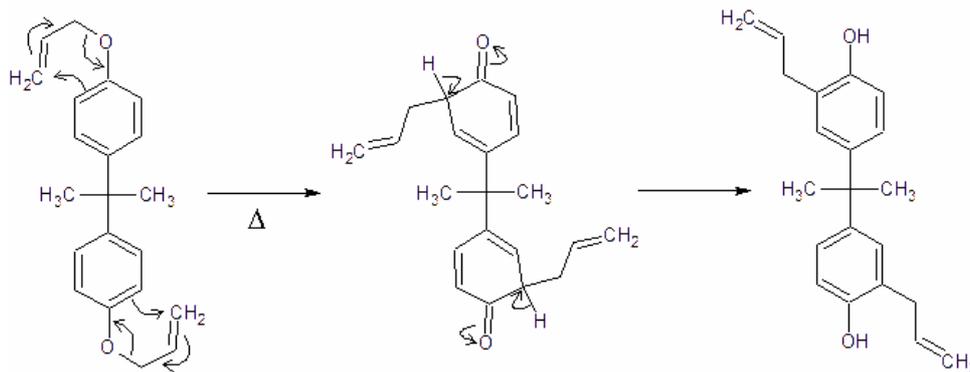


Figura 4 - 2: Mecanismo de transferência do rearranjo de Claisen para a obtenção do ABFA.

Após o intervalo de tempo definido, o vaso de pressão foi retirado da estufa e mantido em repouso para o seu resfriamento até a temperatura ambiente. Após a abertura do vaso de pressão, o produto obtido apresentou aspecto negro e resinoso com forte odor lenhoso de alcatrão. A análise térmica e espectroscópica do material não foi realizada devido a suspeita de completa decomposição do material.

Para uma nova tentativa de síntese do ABFA a partir do BFAAE, através do processo de rearranjo de Claisen, empregou-se a análise calorimétrica para a definição da melhor temperatura de trabalho. Para tanto foi utilizada a Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) em atmosfera inerte de nitrogênio 4.5 com razão de aquecimento de $1^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ entre 180°C e 250°C (experimento A). Neste experimento, a variação entálpica do composto durante o rearranjo da molécula foi acompanhada em função da temperatura. A Figura 4-3 apresenta a curva calorimétrica obtida, com máximo igual a 227,1°C. Segundo a literatura o processo de rearranjo de Claisen é altamente exotérmico, fato confirmado na análise calorimétrica, como pode ser observado pela liberação de calor ao longo do intervalo de reação, 317,8J por grama de amostra.

Um segundo experimento (Experimento B) de triagem foi realizado seguindo o procedimento descrito acima, porém, estendendo-se a faixa de análise até 320°C. A curva calorimétrica de ambos os experimentos, aqui descritos, está representada na Figura 4-3, abaixo.

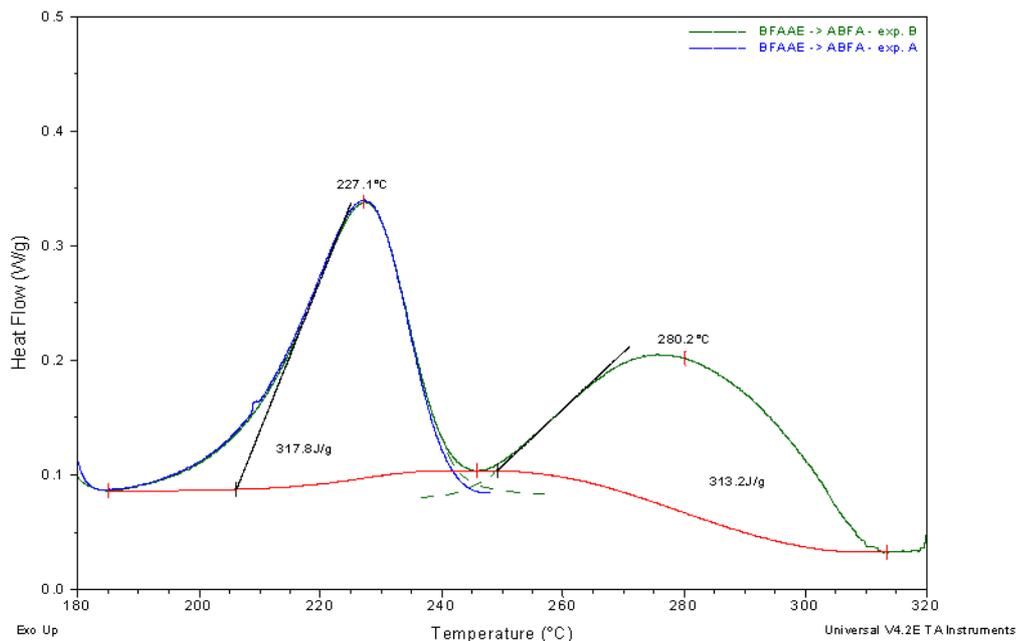


Figura 4 - 3: Curvas calorimétricas para os experimentos A e B.

Segundo este experimento, a curva calorimétrica apresentou dois eventos exotérmicos parcialmente sobrepostos, sendo o primeiro evento referente ao processo de rearranjo de Claisen, conforme descrito anteriormente, e o segundo evento, com máximo em 280,2°C e calor de reação igual a 313,2J.g⁻¹, relacionado à aparente decomposição do material rearranjado.

A constatação de que o processo de rearranjo de Claisen é um processo altamente exotérmico corrobora a suposição inicial de que o composto inicialmente rearranjado utilizando-se o vaso de pressão foi termicamente decomposto. A hipótese se baseia no fato de que o vaso foi aquecido muito rapidamente, já que foi introduzido na estufa previamente aquecida, e que a liberação de calor decorrente do rearranjo elevou ainda mais a sua temperatura até o patamar em que a aparente decomposição pode ser observada no DSC. Sendo o processo de decomposição também exotérmico, tal efeito se ampliaria e seria retro alimentado, produzindo o efeito obtido no experimento inicial.

Para a compreensão dos fenômenos envolvidos nas reações acima relatadas, os produtos obtidos pelos experimentos A e B realizados foram analisados através da técnica de FTIR e TG. As curvas termogravimétricas dos produtos de ambos os experimentos de DSC estão representadas na Figura 4-4. A análise termogravimétrica do produto obtido no experimento A revelou uma perda de massa de 88,8 %m/m entre 155°C e 280°C, caracterizada como o ABFA (composto alvo). Verificou-se a presença de duas perdas de massa adicionais acima de 300°C. O aumento da temperatura de perda de massa observada é um indicativo de que reações de polimerização podem ter ocorrido produzindo substâncias de massa molecular mais elevada.

A curva de perda de massa do produto obtido no experimento B apresentou diversas perdas de massa com baixa resolução entre a temperatura ambiente e o fim do experimento. Na sobreposição das curvas, tal efeito se torna evidente pela comparação com a perda de massa bem resolvida obtida para o produto do experimento A. Tal observação sugere que, no experimento B, reações de decomposição tenham ocorrido após a reação de rearranjo e ao suposto processo de polimerização, levando à formação de compostos com massas moleculares menores. Segundo tal hipótese, o segundo evento exotérmico observado na curva calorimétrica do experimento B seria o resultado dessas reações de decomposição, produzindo um composto de aspecto resinoso e odor fenólico, tal qual o observado na primeira tentativa de rearranjo realizada com vaso de pressão.

Essa hipótese, porém, contraria as conclusões publicadas por Nair e colaboradores (2000), no qual o processo de rearranjo de Claisen de compostos de éteres dialilóxi derivados de bisfenóis foi também estudado. Nesse estudo, de maneira similar ao aqui relatado, os experimentos calorimétricos realizados apresentaram dois eventos exotérmicos em faixas de temperatura compatíveis às aqui relatadas. Nair e colaboradores, porém, associaram os eventos exotérmicos, respectivamente, ao processo de rearranjo de Claisen e ao processo de polimerização. Posteriormente neste trabalho, tais conclusões serão novamente evocadas e discutidas à luz das evidências obtidas.

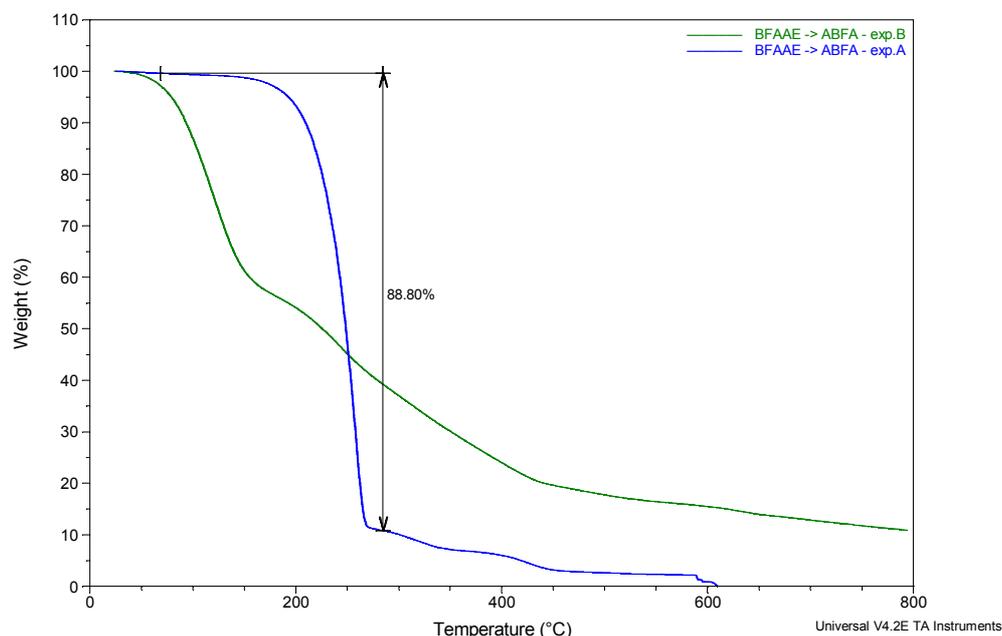


Figura 4 - 4: Curvas termogravimétricas para os produtos obtidas pelo aquecimento do BFAAE nos experimentos A e B.

Através da análise espectroscópica via FTIR do produto do experimento A, a estrutura do ABFA foi confirmada por meio da observação das suas bandas características: 3437cm^{-1} (ν -OH com ligações de hidrogênio), 1608cm^{-1} e 1502cm^{-1} (vibrações características do esqueleto do anel aromático), 1260cm^{-1} (ν C-O), 1198cm^{-1} e 1117cm^{-1} (deformação esqueleto $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$), 996cm^{-1} (δ =CH₂ fora do plano), 912cm^{-1} e 818cm^{-1} (-CH fora do plano; anel aromático trissubstituído nas posições -meta e -para) (Silverstein, 2000; Vogel, 1994).

O espectro de absorção na região do infravermelho obtido para o produto do experimento B, porém, apresentou bandas aparentemente associadas à presença de compostos fenólicos, diferentes do BFA e do ABFA, 3415cm^{-1} (ν -OH com ligações de hidrogênio), 1234cm^{-1} e 1036cm^{-1} (ν C-O e δ -OH) (Silverstein, 2000; Vogel, 1994). Conforme discutido para os resultados obtidos via termogravimetria, o composto aparenta ser uma mistura dada pelo produto de decomposição do ABFA e polímeros, haja vista a ausência das bandas 1198cm^{-1} e 1117cm^{-1} (deformação esqueleto $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$), indicando a eliminação do grupo iso-propila, e a presença das bandas 818cm^{-1} (anel aromático dissubstituído na posição -para) e 751cm^{-1} (anel aromático

dissubstituído na posição -orto) demonstrando a presença desses dois tipos de sistemas aromáticos na mistura.

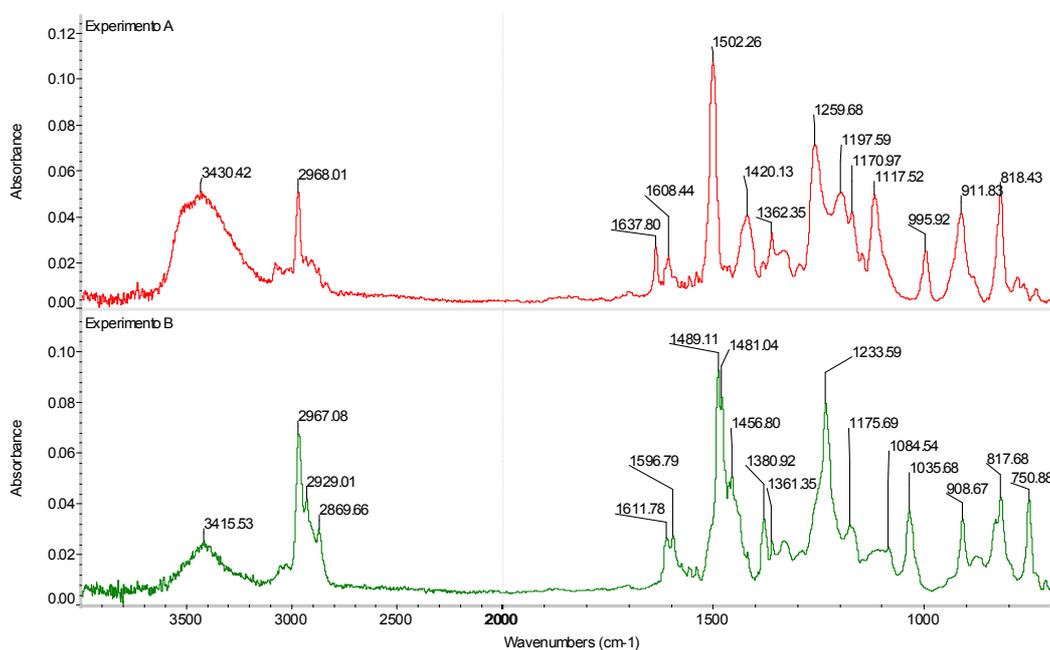


Figura 4 - 5: Espectros de infravermelho dos produtos obtidas pelo aquecimento do BFAAE nos experimentos A e B.

A partir desses experimentos preliminares, propôs-se então a otimização da síntese do monômero ABFA, tendo como referência o trabalho de Nair e colaboradores (2000).

A técnica de DSC oferece vantagens operacionais para a execução dos experimentos, tais como: (i) a necessidade de pequenas quantidades de amostra, (ii) a sua capacidade de aquecimento balístico, (iii) manutenção estável de um patamar de temperatura, (iv) possibilidade de realização de experimentos em atmosfera de nitrogênio e (v) emprego de cadinhos hermeticamente fechados evitando o contato do material com o oxigênio do ar. Logo, a técnica de DSC foi escolhida como meio de aquecimento controlado do objeto experimental. Foi empregada a estrutura de um planejamento fatorial com dois fatores, tempo e temperatura, e três níveis, com o objetivo de determinar quais seriam as condições ótimas para a execução do processo de rearranjo de Claisen.

Seguindo o procedimento descrito no item 3.2.2, uma pequena porção do BFAAE já sintetizado e positivamente caracterizado, foi aquecida a uma temperatura específica por um tempo determinado no DSC. A escolha dos pontos de análise foi baseada nos experimentos anteriores, mais especificamente no experimento A, no qual a faixa

reacional do rearranjo foi determinada com a rampa de aquecimento de $1^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Adicionalmente três pontos foram adicionados ao experimento como referência ao trabalho de Nair e colaboradores (2000) que cita o ponto $180^{\circ}\text{C}/1800\text{min}$ como referência para a obtenção do ABFA a partir do BFAAE via rearranjo de Claisen. A Tabela 3-3 apresentada na seção 3.2.2, traz os doze pontos experimentais escolhidos, sendo as amostras de 4 a 12 referentes ao planejamento fatorial e as amostras de 1 a 3 relativos à aproximação do plano com o processo referência de síntese. A Figura 4-6, abaixo, representa graficamente os pontos experimentais escolhidos em uma escala de tempo e temperatura, ilustrando a relação entre as amostras do planejamento e as amostras de aproximação. Cada amostra, após o respectivo tratamento via DSC, foi submetida a análises por FTIR, TG e HPLC para avaliação do andamento do processo de rearranjo e polimerização, cujos resultados serão apresentados e discutidos a seguir.

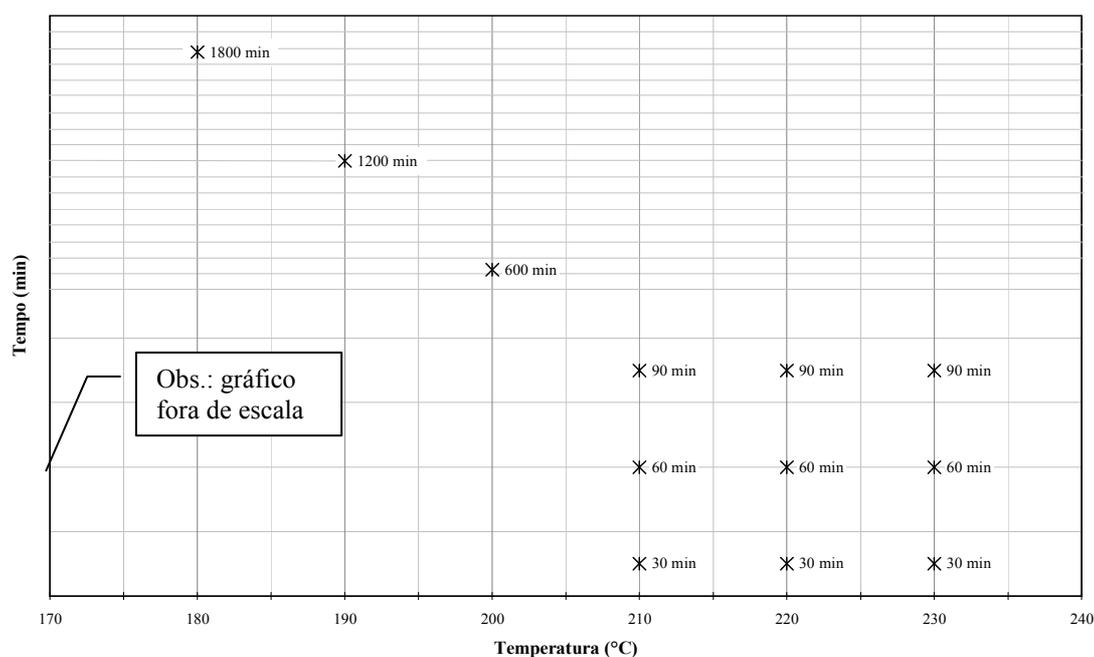


Figura 4 - 6: Representação gráfica dos pontos experimentais em termos de tempo e temperatura, para o planejamento de experimentos e as amostras de aproximação.

4.1.2.1. Resultados FTIR

A análise espectroscópica na região do infravermelho é particularmente útil para a determinação dos grupos funcionais presentes em uma molécula, para, em conjunto com outras técnicas espectroscópicas, como a espectroscopia de massas e a ressonância magnética nuclear, auxiliar na sua identificação. Essencialmente, trata-se de uma

técnica qualitativa, mas que em casos específicos pode ser empregada para avaliações quantitativas por meio do emprego da Lei de Beer-Lambert. Uma das suas maiores limitações é, talvez, a sua baixa capacidade de fazer distinção de misturas, especialmente de compostos com estruturas semelhantes.

Todas as amostras tratadas via DSC, foram analisadas através da técnica de espectroscopia de absorção na região do infravermelho por transformada de Fourier, utilizando a técnica de ATR com cristal de germânio entre 4000cm^{-1} e 675cm^{-1} . Os espectros de FTIR relacionados ao tratamento térmico encontram-se no anexo.

Tal como será posteriormente confirmado, no que diz respeito às amostras de BFAAE termicamente tratadas para obtenção do ABFA, os espectros de infravermelho apresentados nesse trabalho não podem ser inequivocamente relacionados ao ABFA, já que todas as amostras tratadas são, na verdade, misturas de diversas espécies com proporções variadas. Em alguns casos, a maior proporção do ABFA, em detrimento das demais espécies, nos permite avaliar o espectro para verificar a presença da espécie desejada através das suas bandas características. Nesse caso, a amostra tratada a 220°C durante 60 minutos foi selecionada para a interpretação, devido a sua aproximação com as amostras 6 e 10, e ao resultado do tratamento previamente realizado no anteriormente denominado experimento A. A estrutura química do ABFA foi novamente confirmada através da análise das suas bandas características: 3447cm^{-1} (ν -OH com ligações de hidrogênio), 1608cm^{-1} e 1502cm^{-1} (vibrações características do esqueleto do anel aromático), 1260cm^{-1} (ν C-O), 1198cm^{-1} e 1117cm^{-1} (deformação esqueleto $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$), 996cm^{-1} (δ =CH₂ fora do plano), 912cm^{-1} e 818cm^{-1} (-CH fora do plano; anel aromático trissubstituído nas posições -meta e -para) (Silverstein, 2000; Vogel, 1994).

Uma vez que a capacidade do cadinho hermético do DSC é limitada, e que as três técnicas analíticas escolhidas para a caracterização do produto são técnicas destrutivas, o volume de amostra disponível para análise é reduzido e, portanto, a técnica de ATR seria mais apropriada por demandar uma menor quantidade de amostra para a realização da análise. Além disso, a técnica de ATR possui a particularidade de manter constante o caminho ótico percorrido pelo feixe de infravermelho através da amostra, já que o feixe reflete repetidas vezes na superfície do cristal de germânio impregnado com a amostra.

Esta é uma característica importante, pois, permite aplicar o princípio da Lei de Beer-Lambert, que estabelece a relação de proporcionalidade entre a absorvância e o produto do caminho ótico com o fator de resposta da espécie e a sua concentração. Uma vez que o caminho ótico e o fator de resposta de uma ligação específica são invariáveis entre os experimentos, pode-se assumir que a absorvância será uma função apenas da “concentração” dessa ligação. Tal fato nos permite avaliar o progresso da reação em estudo através do acompanhamento da variação das ligações características de uma ou outra espécie.

Seguindo tal preceito, a ligação –OH presente nos compostos BFA e ABFA, mas ausente no BFAAE, foi escolhida para a avaliação qualitativa da evolução do processo de rearranjo de Claisen. Para tanto, o ponto de máxima absorvância entre 3050 cm^{-1} e 3800 cm^{-1} , faixa característica da ligação –OH com interações inter e intramoleculares, foi medido em triplicata utilizando o software disponível no FTIR. Os resultados em absorvância são apresentados a seguir na Tabela 4-1 juntamente com o valor médio e o intervalo de confiança da medida, determinado para um nível de significância igual a 5% pela distribuição t.

Tabela 4 - 1: Resultados em absorvância para o ponto de máxima absorvância entre 3050 cm^{-1} e 3800 cm^{-1} , faixa característica da ligação –OH.

Amostra	Medida 1	Medida 2	Medida 3	Média	IC (95%)
	Absorvância (adimensional)				
BFA	0,0228	0,0226	0,0222	0,023	0,001
BFAAE	0,0002	0,0004	0,0003	0,0003	0,0002
180°C / 1800min.	0,0394	0,0381	0,0384	0,039	0,002
190°C / 1200min.	0,0369	0,0365	0,0376	0,037	0,001
200°C / 600min.	0,0370	0,0370	0,0365	0,037	0,001
210°C / 30min.	0,0207	0,0206	0,0205	0,021	0,000
210°C / 60min.	0,0343	0,0339	0,0341	0,034	0,000
210°C / 90min.	0,0410	0,0411	0,0403	0,041	0,001
220°C / 30min.	0,0314	0,0335	0,0329	0,033	0,003
220°C / 60min.	0,0393	0,0400	0,0396	0,040	0,001
220°C / 90min.	0,0409	0,0402	0,0411	0,041	0,001
230°C / 30min.	0,0397	0,0393	0,0397	0,040	0,001
230°C / 60min.	0,0381	0,0389	0,0389	0,039	0,001
230°C / 90min.	0,0381	0,0380	0,0375	0,038	0,001

Avaliando-se exclusivamente os pontos relacionados ao planejamento de experimentos, pode-se traçar a superfície de resposta da absorvância máxima referente ao grupo –OH fenólico em relação ao tempo e à temperatura do tratamento térmico empregado, conforme Figura 4-7, abaixo. A análise do gráfico nos indica a existência de uma dependência direta da “concentração” da espécie –OH em relação aos fatores tempo e temperatura. Este é o chamado efeito principal, dado como a variação na resposta devido à mudança no nível do fator, conforme pode ser visualizado através da Figura 4-8, lado esquerdo. No entanto, pode-se observar que a diferença na resposta entre os níveis de um fator não é a mesma em todos os níveis do outro fator. Esse fato se torna perceptível ao se analisar a série de pontos com a temperatura fixa em 230°C, o aumento do tempo leva a diminuição da “concentração” de –OH no composto. Tal efeito se repete quando se analisa a série com o tempo fixo em 90 minutos variando-se a temperatura. Esta constatação sugere que, além dos efeitos principais, efeitos de interação entre os fatores tempo e temperatura também estejam presentes no experimento. Na prática, o resultado de tal efeito é a formação de um plano distorcido, onde um ponto de máxima absorvância pode ser aproximado através de um refinamento do planejamento fatorial e execução de novos pontos experimentais.

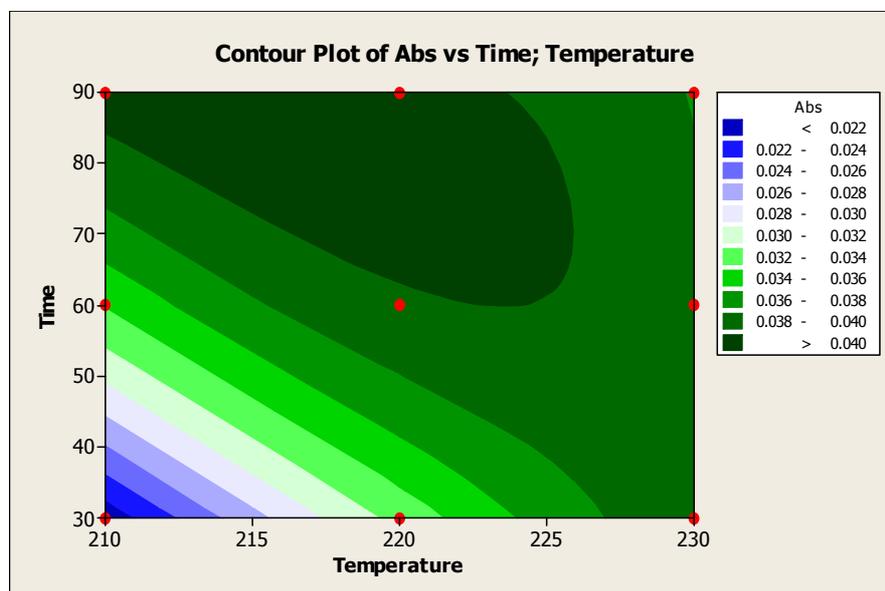


Figura 4 - 7: Superfície de resposta para a variável absorvância da ligação –OH em função do tempo e temperatura de tratamento.

O efeito de interação entre os fatores tempo e temperatura pode ser confirmado através do gráfico de interação entre os dois fatores, representados abaixo, na Figura 4-8, lado direito. O não-paralelismo entre as linhas plotadas para os três níveis de temperatura

contra os três níveis de tempo indica claramente a existência de um forte efeito de interação entre os fatores.

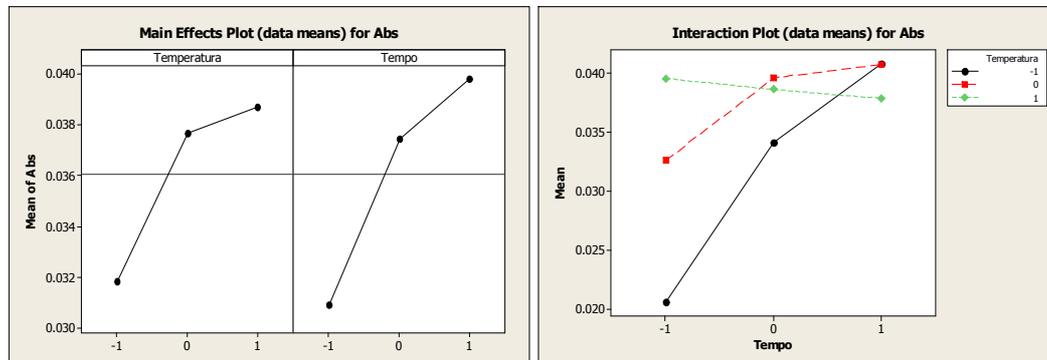


Figura 4 - 8: Gráficos de efeitos principais (esquerda) e efeitos de interação (direita) para a variável absorvância da ligação -OH em relação ao tempo e temperatura de tratamento.

Paralelamente a essa análise, a comparação visual entre os espectros obtidos para as 9 amostras do planejamento de experimentos permite o agrupamento dos espectros por similaridade. Assim, 5 grupos de amostras similares podem ser formados: G1, contendo apenas a amostra 210°C/30min; G2, contendo as amostras 210°C/60min e 220°C/30min; o G3, contendo as amostras 210°C/90min, 220°C/60min e 230°C/30min; G4, contendo as amostras 220°C/90min e 230°C/60min; e, finalmente, o G5, com apenas a amostra 230°C/90min.

Análise espectral desses grupos, em relação ao composto base BFAAE, revela que, dentre todas as amostras, o grupo 1 foi o que menos se rearranjou para produzir o ABFA. Tal avaliação se fundamenta na similaridade do espectro da amostra do G1 com o BFAAE e o distanciamento em relação à evolução observada nas demais amostras. Além disso, o resultado de absorvância no infravermelho pelo grupo -OH fenólico foi o menor dentre todas as amostras, corroborando a afirmativa. Com base nos mesmos argumentos, o agrupamento 2 apresenta espectro mais evoluído em relação ao processo de rearranjo, o que fica claro através da absorvância dos grupos -OH, superiores ao G1, porém ainda inferiores em relação ao G3. A análise espectral do G3 sugere que as amostras deste grupo alcançaram um máximo de rearranjo, o que fica notório pela análise dos dados de absorvância das amostras, os maiores dentre todas as amostras. As amostras do G4, especialmente a amostra 220°C/90min, começam a apresentar uma diminuição da leitura de absorvância relativa aos grupos -OH, além disso, a análise espectral das amostras começa a indicar o surgimento de bandas nos números de onda

1237cm⁻¹ e 1032cm⁻¹. Esse efeito se torna ainda mais claro pela análise da amostra do G5, cuja leitura de absorvância decresce ainda mais e as referidas bandas se acentuam.

A análise dos grupos de amostras do planejamento fatorial nos permite afirmar que os tratamentos térmicos executados são mais severos em ordem crescente do G1 para o G5. Além disso, sabendo que o modelo de resposta desse planejamento é um plano distorcido, conforme Figura 4-7, e tendo em mente que o processo de rearranjo de Claisen é seguido por um processo de decomposição, supõe-se que no extremo superior dessa seqüência o efeito da decomposição já pode ser observado. Segundo essa afirmativa, o G1 é ineficiente em relação ao rearranjo, o G2, apesar de avançado em relação ao G1, ainda é insuficiente, no G3 está localizada a região de desempenho ótimo em relação ao processo de rearranjo térmico, no G4 aparente dá-se início a um processo de decaimento como produto da decomposição, o que se agrava no G5.

A partir da análise espectral das chamadas amostras de aproximação e as amostras do planejamento fatorial, podemos ainda agrupar por similaridade e absorvância dos grupos –OH as amostras 190°C/1200min e 200°C/600min como G6, isolando a amostra 180°C/1800min como G7. A análise desses grupos revelou evidências de que os três tratamentos executados foram ainda mais severos do que as amostras dos grupos G4 e G5 do planejamento. Tal conclusão é baseada no fato de que as bandas observadas nos números de onda 1237cm⁻¹ e 1032cm⁻¹ se acentuaram ainda mais nos G6 e G7, enquanto a absorvância referente ao grupo –OH das três amostras diminuiu em relação ao G5. Tal qual explicitado em relação ao experimento B, a mistura de compostos produzida pela decomposição térmica é caracterizada via infravermelho pela presença de bandas características de fenóis, principalmente as bandas 1234cm⁻¹ e 1036cm⁻¹ (ν C-O e δ -OH). Tais bandas se revelam também nas amostras dos G4 a G7, através das bandas em 1237cm⁻¹ e 1032cm⁻¹, deixando claro que nessas amostras o efeito de decomposição já pode ser percebido, mesmo com tratamentos a temperaturas relativamente brandas em relação ao experimento B.

A análise de variância para o estudo da influência dos fatores tempo e temperatura sobre a concentração do grupo –OH na amostra não foi realizada, pois devido à “existência de apenas uma réplica para cada ponto do planejamento, há exatamente tantos parâmetros no modelo de análise de variâncias quantas são as observações e o número de graus de

liberdade do erro é igual a zero” (Montgomery, 2008). Na prática, caso os efeitos de interação sejam grandes, a execução da análise de variância, tanto para os efeitos principais quanto para os efeitos de interação, não poderia ser realizada. Nesse caso, observa-se, graficamente (Figura 4-8), que os efeitos de interação entre o tempo e a temperatura influenciam muito na concentração de grupos –OH nas amostras, motivo pelo qual a análise de variância não foi realizada. Mais adiante, tal análise será realizada para a análise dos resultados da análise térmica, já que a interação entre os fatores é menos significativa.

4.1.2.2. Resultados TG

Conforme explicitado na seção 3.3, todas as amostras decorrentes do tratamento térmico realizado por DSC foram analisadas por TG com rampa de aquecimento de alta resolução, $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, entre a temperatura ambiente e 800°C . Para cada análise realizada, os valores de perda de massa (Pm) e a temperatura de início de perda de massa (Ti) para o primeiro evento observado foram calculados. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 4-2.

Tabela 4 - 2: Resultados das análises termogravimétricas realizadas.

Tratamento	Ti (°C)	Pm (%)	Tratamento	Ti (°C)	Pm (%)
BFA	199,59	99,89	210°C/90min	206,13	90,12
BFAAE	184,99	97,33	220°C/30min	196,75	90,51
180°C/1800min	202,23	75,32	220°C/60min	201,32	85,26
190°C/1200min	202,74	69,09	220°C/90min	203,25	83,88
200°C/600min	200,88	69,63	230°C/30min	203,67	88,2
210°C/30min	191,58	94,6	230°C/60min	203,78	80,46
210°C/60min	196,02	92,46	230°C/90min	201,73	73,82

Para todas as amostras tratadas analisadas o perfil de perda de massa observado foi similar ao encontrado no chamado experimento A. Na Figura 4-9 abaixo, é apresentada a curva termogravimétrica para a amostra tratada a 220°C por 60 minutos como exemplo dos eventos presentes e dos cálculos executados. Conforme será discutido posteriormente, o primeiro evento de perda de massa refere-se à perda do ABFA e ainda de resíduos não rearranjados de BFAAE.

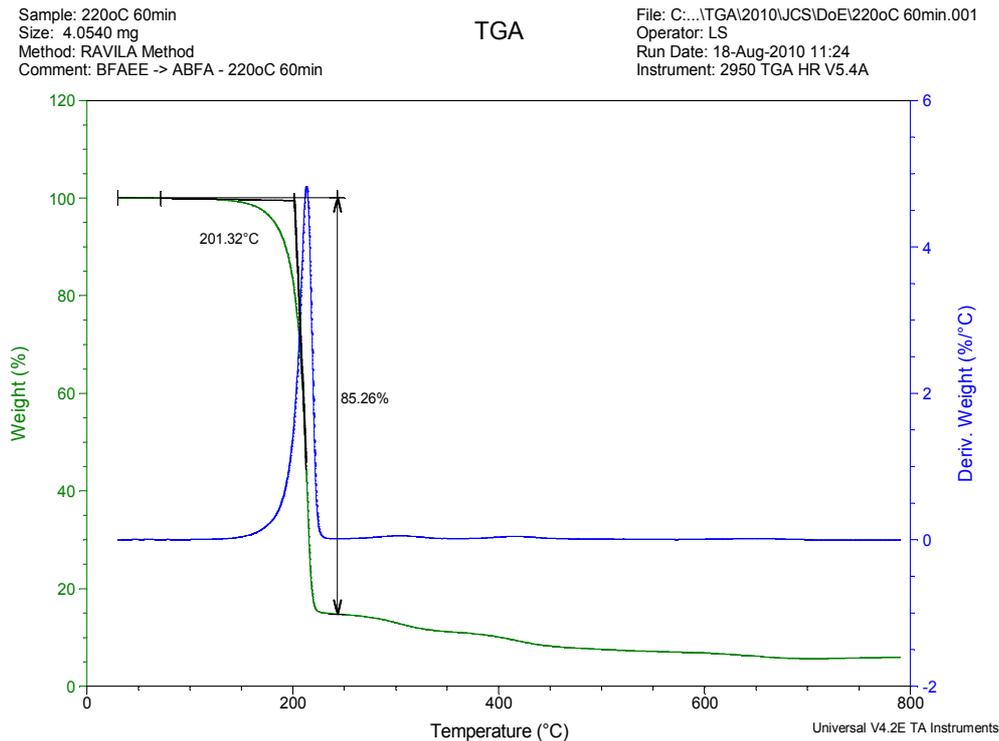


Figura 4 - 9: Curva termogravimétrica para a amostra tratada a 220°C por 60 minutos.

A T_i foi definida como a interseção entre a reta tangente a um ponto do patamar anterior ao evento e a reta tangente correspondente ao ponto em que a taxa de perda de massa é máxima. Dessa forma, e como pode ser visto na Figura 4-9, a T_i não representa a temperatura inicial real do evento, mas é uma boa maneira para se padronizar o método de medida tornando possível uma comparação direta dos valores com o mínimo de interferência do analista.

No caso das amostras tratadas, sabendo-se que elas são uma mistura de reagentes e produtos, a T_i será dada como uma medida intermediária entre as T_i 's das substâncias puras, ponderada pela quantidade relativa de cada substância na mistura. Com isso, a temperatura de início de perda de massa calculada pode ser utilizada como indicativo do andamento do processo de rearranjo de Claisen e permite estabelecer um paralelo coerente com as conclusões obtidas durante a análise espectroscópica.

A Figura 4-10 apresenta uma representação gráfica para o BFAAE e para as amostras tratadas por DSC organizadas em ordem crescente em relação aos seus respectivos valores de T_i . Pode-se observar que a T_i dos compostos tratados aumenta em relação à

Ti do BFAAE, tendendo a um valor constante próximo a 203°C. Assim como observado na análise espectroscópica, pode-se concluir que a amostra tratada a 210°C por 30 minutos (G1) não foi completamente convertida a ABFA, já que a Ti dessa amostra se encontra entre a Ti do BFAAE e a assíntota superior, que representa a maior conversão em ABFA. Da mesma forma, pode-se dizer que as amostras integrantes do G2 apresentam grau de conversão similar e, apesar de superior à amostra do G1, é ainda inferior às demais. Tais observações vão ao encontro das conclusões obtidas na análise dos espectros de infravermelho para essas amostras, corroborando-as, portanto.

Na análise das amostras integrantes dos demais grupos categorizados, G3 a G7, considerando a Ti da amostra 210°C /90min como um “outlier”, a média das Ti’s das demais amostras é igual a $(202,5\pm 0,8)^\circ\text{C}$ com um intervalo de confiança de 95% em uma distribuição t . Dessa forma, pouco se pode afirmar a respeito das amostras integrantes dos grupos G3 a G7, já que as suas Ti’s apresentaram valores similares e muito próximos ao erro experimental.

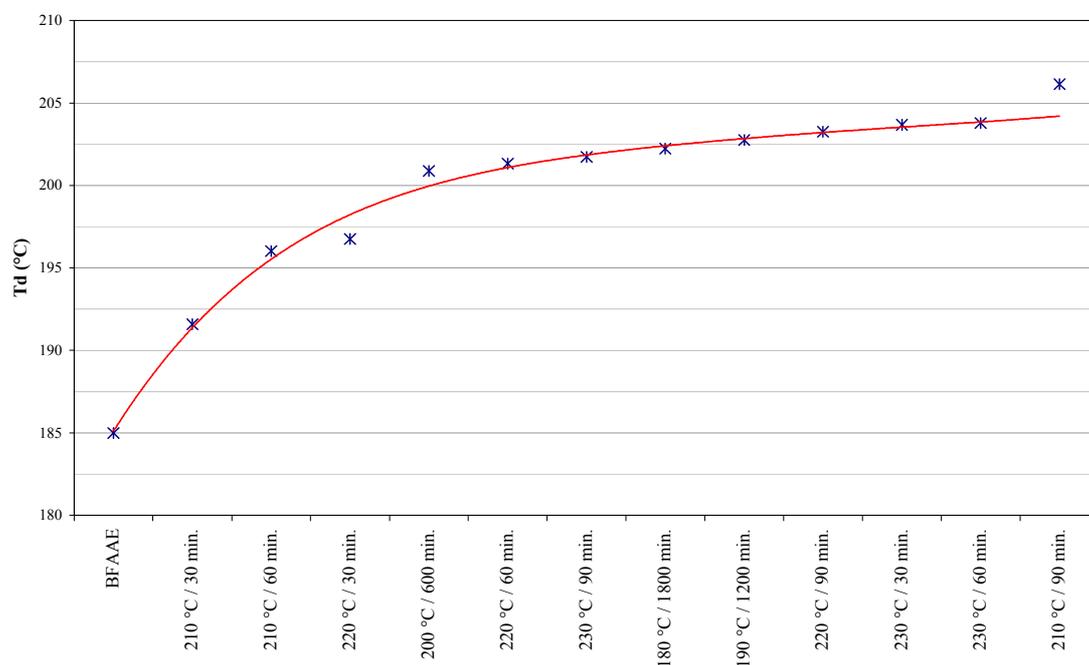


Figura 4 - 10: Representação gráfica em ordem crescente em relação aos seus respectivos valores de Ti para as amostras tratadas por DSC e para o BFAAE.

A exclusão da Ti do ponto 210°C/90min foi baseada em teste de hipótese bilateral, supondo como hipótese nula que este ponto é diferente da média amostral das Ti’s das demais amostras com α igual a 0,05, e como hipótese alternativa o contrário. A hipótese

nula é aceita uma vez que a grandeza T_0 é menor do que o ponto percentual da distribuição t para 8 graus de liberdade e α igual a 0,05.

Da mesma maneira observada para a T_i , a P_m calculada para as amostras tratadas será dada como a perda de massa dos reagentes e produtos de rearranjo, que se volatilizam na mesma faixa de temperatura, mas não inclui o material polimerizado que é decomposto em temperaturas mais elevadas. Com base nisso e nos resultados espectrométricos já analisados, pode-se esperar que, a partir de diferentes condições de tratamento térmico, diferentes níveis de rearranjo e de polimerização sejam alcançados, refletindo na P_m das amostras. Desta maneira, pode-se traçar um paralelo bastante estreito entre o grau de polimerização das amostras tratadas (através da análise dos dados de P_m) com as conclusões já obtidas nas análises espectroscópicas.

A Figura 4-11, abaixo, apresenta uma representação gráfica para o BFAAE e para as amostras tratadas por DSC, organizadas em ordem decrescente em relação aos seus respectivos valores de P_m . Na curva, estão indicados os grupos de amostras que foram anteriormente categorizados na análise espectroscópica. Percebe-se uma clara tendência em favor da diminuição das P_m 's das amostras em ordem crescente de grupos.

Assim como nas análises anteriores, pode-se afirmar que a amostra do grupo G1 foi a menos afetada pelo tratamento térmico efetuado, o que fica evidente nas análises de infravermelho, dos dados de T_i e novamente aqui, já que dentre todas as amostras é a que apresenta o menor teor de polímeros. As amostras pertencentes ao G2 novamente apresentaram evolução em relação ao G1. Tal análise se segue para as demais amostras, demonstrando que o tratamento térmico, além de aumentar a velocidade do processo de rearranjo, favorece também a polimerização dos produtos rearranjados. Pode-se concluir, ainda, pela análise dos dados, que o processo de polimerização ocorre concomitantemente ao processo de rearranjo, já que mesmo nas amostras do G1 e do G2, nas quais a etapa de rearranjo ainda não estava completa, verifica-se a presença de material polimerizado.

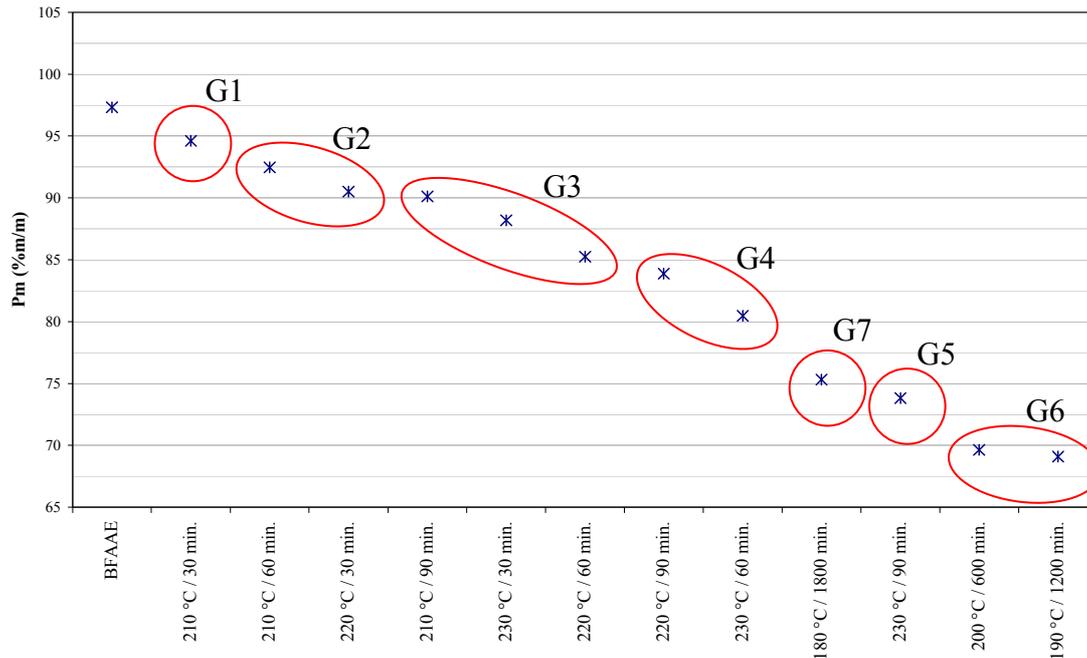


Figura 4 - 11: Representação gráfica em ordem decrescente em relação aos seus respectivos valores de Pm para as amostras tratadas por DSC e para o BFAAE.

A influência dos fatores tempo e temperatura sobre o grau de polimerização alcançado pelas amostras tratadas no planejamento estatístico foi estudada através de análise da variância dos dados. Duas hipóteses nulas foram testadas, $H_{0,1}=0$ para testar a inexistência de efeitos principais para o tempo e $H_{0,2}=0$ para verificar a inexistência de efeitos principais para a temperatura. A Figura 4-12 apresenta a saída computacional do software estatístico Minitab V.14 para a análise de variância das hipóteses levantadas, com nível de significância igual a 0,05.

General Linear Model: Pm versus Temperatura; Tempo						
Factor	Type	Levels	Values			
Temperatura	fixed	3	-1; 0; 1			
Tempo	fixed	3	-1; 0; 1			
Analysis of Variance for Pm, using Adjusted SS for Tests						
Source	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
Temperatura	2	200.689	200.689	100.344	14.06	0.016
Tempo	2	109.554	109.554	54.777	7.67	0.043
Error	4	28.556	28.556	7.139		
Total	8	338.799				
S = 2.67190 R-Sq = 91.57% R-Sq(adj) = 83.14%						

Figura 4 - 12: Saída computacional para a análise de variância da variável Pm em relação ao tempo e a temperatura.

Segundo a distribuição de Fischer, para o ponto com nível de significância igual a 0,05 e graus de liberdade igual a 2 para ambos os fatores e 8 para o erro, o ponto percentual de $f_{0,05;2;8}$ é igual a 4,46. Uma vez que os valores de F, calculados para o tempo e para a temperatura, são maiores do que o valor de $f_{0,05;2;8}$, pode-se rejeitar ambas as hipóteses nulas em favor das hipóteses alternativas. Com isso conclui-se que ambos os fatores, tempo e temperatura, possuem efeitos principais sobre a variável resposta Pm. Ou seja, a mudança em um nível do fator isoladamente afeta a resposta da variável em estudo.

Tal análise apenas foi possível por que os efeitos de interação entre o tempo e temperatura são pouco significativos. Uma vez que existe apenas uma réplica para cada ponto do planejamento e o número de graus de liberdade do erro é igual a zero, a realização da análise de variância fica condicionada à suposição de que o efeito de interação é negligenciável. Com isso, os efeitos de interação entre os fatores, tempo e temperatura, foram avaliados graficamente, conforme pode ser visto na Figura 4-13.

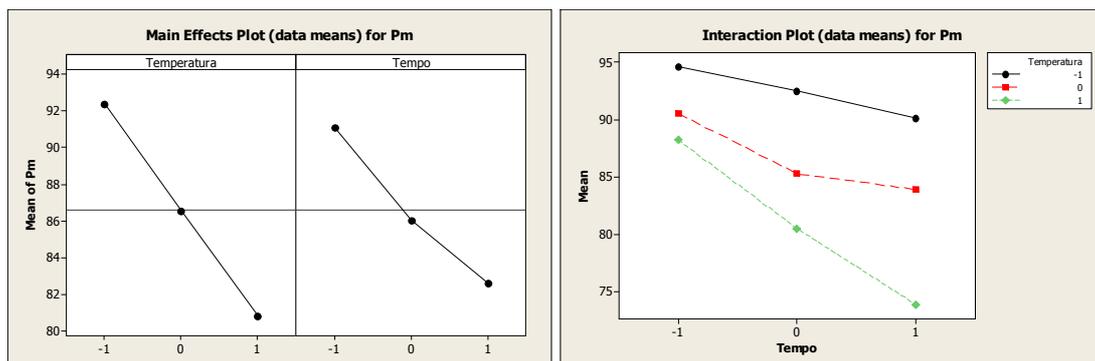


Figura 4 - 13: Gráficos de efeitos principais (esquerda) e efeitos de interação (direita) para a variável Perda de massa (Pm) em relação ao tempo e temperatura de tratamento.

O gráfico da esquerda ilustra o efeito principal dos fatores tempo e temperatura sobre a Pm, ou seja, o aumento isolado de cada um dos fatores causa uma diminuição do valor de Pm, como reflexo do aumento do teor de polímeros na mistura. O gráfico da direita ilustra o efeito de interação entre os fatores, que se traduz na diferença nas inclinações das curvas. A pequena distinção entre as inclinações demonstra a pequena interação entre os fatores sobre a variável Pm e ratifica a suposição assumida para a realização da análise de variância. Como resultado dessa pequena interação, a curva de níveis plotada para a Pm em função dos fatores se apresenta como um quase plano ligeiramente curvado, o que pode ser percebido pela comparação das Figuras 4-7 e 4-14.

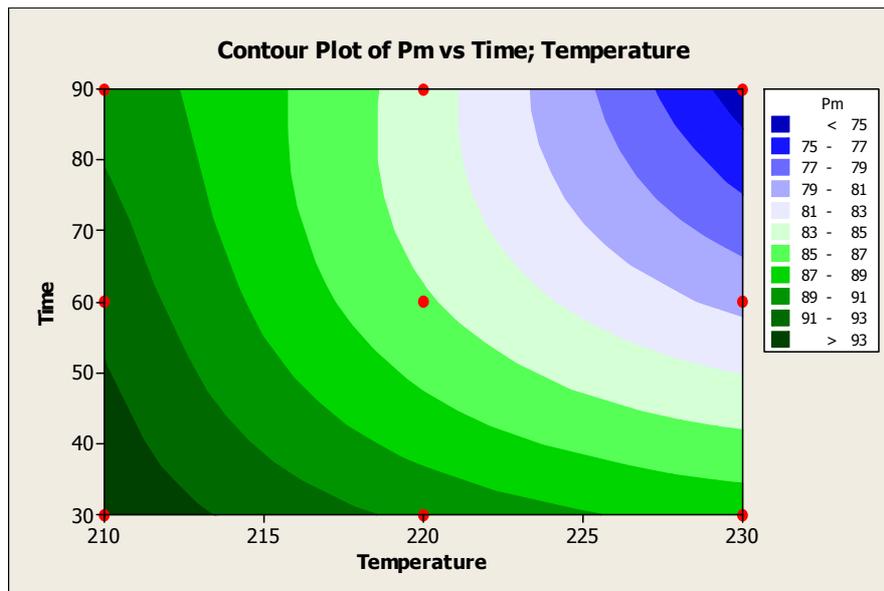


Figura 4 - 14: Superfície de resposta para a variável Pm em função do tempo e temperatura de tratamento.

Tal como já mencionado, o trabalho conduzido por Nair e colaboradores (2000) concluiu que, sob aquecimento, os grupos alílicos se polimerizam via formação de radicais livres por poliadição. Segundo o estudo, os dois eventos térmicos apresentados nas curvas calorimétricas dos compostos analisados seriam, respectivamente, relacionados ao processo de rearranjo de Claisen isoladamente e ao processo de polimerização. Argumentos estruturais ligados a estabilização dos radicais formados foram apresentados pelo grupo de pesquisadores para embasar a sua teoria de polimerização via poliadição dos grupos alila, mas evidências espectroscópicas que endossem a afirmação não foram apresentadas.

À luz das evidências ora levantadas, contrariamente à suposições apresentadas por Nair e colaboradores (2000), sugere-se que o processo de polimerização ocorre concomitantemente à etapa de rearranjo e é afetado diretamente pelo aumento isolado do tempo e temperatura de tratamento. Além disso, pode-se concluir que o segundo evento observado nas análises calorimétricas trata-se especificamente de um processo de decomposição térmica produzindo uma mistura aparentemente de fenóis inferiores. Pode-se assumir, também, que tal processo de decomposição tenha início ainda durante a etapa de rearranjo nos tratamentos mais extremos em relação ao tempo ou a temperatura, que é o caso das amostras G4 a G7. Esse fato se traduz pela análise da Figura 4-3, que ilustra a sobreposição dos eventos. Por fim, a diminuição de absorção de radiação na região característica de grupos –OH observada para as amostras dos grupos

G4 a G7, é explicada pelo seu maior teor de compostos de decomposição, que apresentam uma menor intensidade de absorção nessa região, conforme se pode perceber através da Figura 4-4.

4.1.2.3. Resultados HPLC

As análises cromatográficas trazem outra dimensão de informações à discussão. A eluição das amostras tratadas e a sua detecção, por meio da absorção da radiação ultravioleta de comprimento de onda igual 275nm, nos permite distinguir quais são as espécies presentes em cada amostra e compará-las as conclusões anteriormente obtidas. Como se sabe, detectores cromatográficos universais são aqueles capazes de detectar quaisquer amostras que eluem do sistema cromatográfico, porém, em geral não são capazes de converter esses dados em informações quantitativas sem o emprego de padrões, devido aos diferentes fatores de resposta das diferentes substâncias. Na cromatografia líquida, um exemplo disso é o detector de índice de refração, que está sujeito a detectar substâncias muitas vezes similares e com os mesmos grupos funcionais, mas com índices de refração muito distintos.

Nesse sentido, o emprego do detector de radiação UV no comprimento de onda 275nm, referente ao anel aromático substituído com composto eletorreceptor, foi preferido. Nessas condições ele permite a integração direta dos cromatogramas obtidos, normalizando os resultados em relação à área total e considerando a área de cada pico obtido como uma resposta proporcional à quantidade de anéis aromáticos presente nas substâncias eluídas. Já que a princípio, em todas as espécies envolvidas, o número de anéis aromáticos é constante, pode-se assumir que a resposta de absorbância será proporcional à concentração molar dessas substâncias. Sabe-se que a resposta certamente não será quantitativa, mas espera-se que o nível de erro envolvido ainda assim atenda às necessidades da análise proposta.

Identificação	RT _{médio} (min.)	BFA (% Área)	BFAAE (% Área)	210°C 30 min. (% Área)	210°C 60 min. (% Área)	210°C 90 min. (% Área)	220°C 30 min. (% Área)	220°C 60 min. (% Área)	220°C 90 min. (% Área)	230°C 30 min. (% Área)	230°C 60 min. (% Área)	230°C 90 min. (% Área)	180°C 1800 min. (% Área)	190°C 1200 min. (% Área)	200°C 600 min. (% Área)
N/I	0,89	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2,42
N/I	1,48	-	-	-	1,6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Bisfenol-A (BFA)	3,13	98,38	0,26	0,35	0,42	1,13	0,6	1,5	1,28	1,32	1,19	0,47	0,93	2,78	0,56
2,2(3-alil-4-fenil,4-fenil)propano	3,37	-	-	1,96	3,59	4,74	3,6	4,96	4,79	4,92	4,65	4,22	4,22	4,14	3,76
2,2'-dialilbisfenol-A (ABFA)	3,78	-	-	15,28	55,66	76,65	54,37	79,84	74,24	72,58	67,59	49,01	60,06	51,18	43,65
N/I	4,05	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,2	-	-	1,17
2,2(4-aliloxifenil,4-fenil)propano	4,24	-	2,37	2,54	1,29	-	1,36	-	-	-	-	-	1,25	-	-
N/I	4,31	-	-	-	-	1,05	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Produto de polimerização	4,81	-	-	-	1,32	2,83	1,11	4,52	9,15	8,04	13,78	25,8	18,32	22,67	27,14
2,2-(4-aliloxifenil,3-alil-4-fenil)propano	5,08	-	-	40	26,39	7,59	30,62	3,1		3					
Produto de decomposição	5,63	-	-	-	-	-	-	2,2	2,84	2,48	2,85	2,98	3,54	2,98	3,14
N/I	6,04	-	-	1,02	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Produto de decomposição	6,40	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,01	3,96	1,48	2,66	4,59
Produto de decomposição	6,61	-	-	-	-	-	-	1,25	1,31	0,98	1,36	2	2,99	3,91	2,71
N/I	6,88	-	-	1,52	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2,2-Bis(4-aliloxifenil)propano (BFAAE)	7,13	-	90,64	30,5	4,19	0,78	5,51	0,32	0,52	0,35	0,56	0,91	0,41	1,33	0,67

Tabela 4 - 3: Resultados cromatográficos em % área para as principais substâncias eluídas.

A Tabela 4-3 traz os resultados obtidos, por integração direta e normalização de área, para as principais substâncias de cada uma das amostras analisadas. A caracterização dos picos eluídos foi baseada nos tempos de retenção de cada substância, na comparação entre as diferentes amostras e na comparação com os dados espectrométricos e termogravimétricos.

Desta maneira, o composto com tempo de retenção (RT) igual a 3,13 minutos foi identificado como o BFA, o composto com RT igual a 7,13 minutos foi identificado como o BFAAE e o ABFA foi identificado no RT 3,78 minutos. No cromatograma da amostra de BFAAE chama a atenção a presença de um pico em 4,24 minutos, que foi caracterizado como o 2,2(4-aliloxifenil,4-fenil)propano, ou seja o intermediário entre o BFA e o BFAAE em que apenas um grupo fenólico reagiu, formando o éter desejado. De maneira similar, o composto com RT igual a 5,08 minutos foi identificado como o 2,2-(4-aliloxifenil,3-alil-4-fenil)propano, dado como um produto intermediário do processo de rearranjo e isomeria do BFAAE, no qual apenas um dos grupos aliloxi se rearranjou. O composto com RT igual a 3,37 minutos foi identificado como o 2,2(3-alil-4-fenil,4-fenil)propano, dado pelo rearranjo e isomerização do composto 2,2(4-aliloxifenil,4-fenil)propano, cujo tempo de retenção é igual a 4,24 minutos.

O composto com RT igual a 4,81 minutos foi associado ao processo de polimerização, uma vez que aparece em praticamente todas as amostras tratadas e em proporções compatíveis às observadas via termogravimetria. Os compostos com RT's iguais a 5,63, 6,40 e 6,61 minutos foram associados aos compostos de decomposição, uma vez que a sua incidência coincide com as amostras de tratamento mais severo em relação ao tempo e à temperatura.

A análise do cromatograma evidenciou que o composto BFAAE, cuja pureza de 97,32% havia sido determinada por termogravimetria, na realidade possui 0,3% de BFA não reagido e 2,4% do intermediário 2,2(4-aliloxifenil,4-fenil)propano. Como mencionado, tais valores devem ser assimilados como referência para o desenvolvimento do raciocínio e interpretação dos resultados e não como valores absolutos, dados quantitativos. Esse fato se reflete na presença desse composto e/ou do seu produto

rearranjado, 2,2(3-alil-4-fenil,4-fenil)propano que elui com RT igual a 3,37 minutos, que juntos totalizam cerca de 4-5% em todas as amostras tratadas.

Em relação ao grau de conversão do BFAAE em ABFA, a análise da amostra tratada a 210°C por 30 minutos novamente corrobora as conclusões anteriores e demonstra que o BFAAE não foi totalmente convertido, tendo-se observado cerca de 30% de BFAAE residual, além disso, do total convertido apenas 15% se converteu totalmente em ABFA, enquanto 40% sofreu o rearranjo e isomerização em apenas um grupo aliloxifenil. As amostras constituintes do grupo 2, novamente apresentaram similaridade em termos composicionais, com apenas 5% de BFAAE não convertido, aproximadamente 25-30% de intermediário e 55% de ABFA. As amostras do grupo 3 apresentaram entre 75% e 80% de ABFA convertido, com teores de composto intermediário próximos a 5% cada e resíduos da ordem de 0,5% de BFAAE. Para as amostras do G4 os teores de ABFA se aproximaram de 75% para a amostra 220°C/90min e 65% para a amostra 230°C/60min, a presença de intermediário não foi observada e apenas resíduos de BFAAE não rearranjado foram observados. A amostra do G5, 230°C/90min, apresentou cerca de 50% de ABFA convertido. A amostra do G7, 180°C/1800min, apresentou conversão da ordem de 60%, enquanto para as amostras do G6 os teores de ABFA convertidos foram aproximadamente 50% para a amostra 190°C/1200min e 44% para a amostra 200°C/600min.

Uma vez que, na análise realizada dos dados de perda de massa (Pm) da termogravimetria, a Pm foi considerada como a perda de massa dos reagentes e produtos de rearranjo que se volatilizam na mesma faixa de temperatura, pode-se agora considerá-la como a soma dos compostos BFA+BFAAE+ABFA+intermediários. Traçando um paralelo entre as respostas das duas técnicas analíticas, a Figura 4-15 apresenta a representação gráfica dos valores de Pm em função da soma supracitada com os valores reportados pelo método cromatográfico.

A curva plotada demonstra o relacionamento dos dados obtidos, apesar do baixo valor de correlação R^2 encontrado, a tendência linear apresentada pelos pares de dados ilustra a coerência da análise realizada, considerando que os resultados obtidos para HPLC são semi-quantitativos. Além disso, nessa soma não foram considerados os produtos de

decomposição voláteis, conforme demonstrado pela curva termogravimétrica do experimento B.

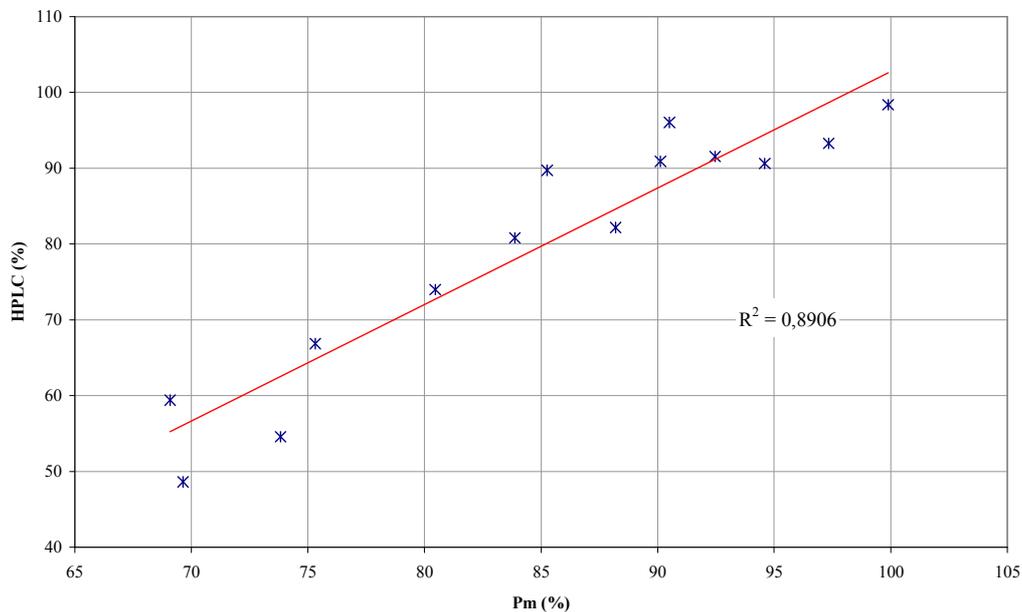


Figura 4 - 15: Representação gráfica dos valores de Pm em função da soma dos valores reportados pelo método cromatográfico para as substâncias: BFA+BFAAE+ABFA+intermediários.

A substância eluída com 4,81 minutos e identificada como produto de polimerização é observada em todas as amostras tratadas, com exceção da amostra tratada a 210°C por 30 minutos. A presença e a concentração relativa do polímero aumentam com o tempo e a temperatura, tal qual já demonstrado pela análise de variância realizada para os dados da análise térmica. Da mesma maneira a presença e quantidade de substâncias associadas à decomposição dos produtos rearranjados estão associadas ao aumento dos fatores tempo e temperatura. Os cromatogramas de todas as amostras analisadas encontram-se no anexo.

5. CONCLUSÕES

O composto BFAAE foi sintetizado com bom rendimento molar (94,50%) e pureza (97,32%), conforme ilustram as análises termogravimétricas, cromatográficas e espectroscópicas, na qual a estrutura do composto intermediário foi confirmada.

O produto obtido, tendo como base o procedimento descrito no trabalho de referência para o rearranjo de Claisen do composto BFAAE em ABFA, apresentou aspecto negro e resinoso com forte odor lenhoso de alcatrão. A análise térmica e espectroscópica do material não foi realizada devido à suspeita de completa decomposição do material. O processo de investigação conduzido a partir de então sugere que, sendo o processo de rearranjo de Claisen altamente exotérmico, a liberação de calor decorrente do rearranjo elevou a temperatura do conjunto decompondo o material.

Os experimentos conduzidos neste trabalho apontam no sentido da decomposição dos produtos rearranjados. A análise por FTIR e TG dos produtos tratados por DSC, englobando a faixa de temperatura da etapa de rearranjo do composto BFAAE e a faixa de temperatura referente ao segundo evento exotérmico em questão, confirmam a hipótese de decomposição do material em temperaturas superiores a 250°C.

O estudo do processo de rearranjo de Claisen permitiu as conclusões a seguir. Através da técnica de FTIR a estrutura química do ABFA pôde novamente ser confirmada através da análise das bandas características do composto tratado a 220°C durante 60 minutos. A análise progresso do rearranjo, através do acompanhamento da variação da absorvância da ligação –OH, permitiu observar a dependência direta da “concentração” da espécie –OH em relação aos efeitos tempo e temperatura, efeito principal. Além dos efeitos principais, efeitos de interação entre os fatores tempo e temperatura também foram observados no experimento.

Além disso, as amostras tratadas foram agrupadas por similaridade de espectro em 5 grupos: G1 a G5. A análise dos grupos de amostras do planejamento fatorial permite afirmar que os tratamentos térmicos executados são mais severos em ordem crescente do G1 para o G5. A análise dos espectros sugere que o G1 foi o que menos se rearranjou para produzir o ABFA, o G2 apresenta espectro mais evoluído em relação ao processo

de rearranjo, enquanto o G3 alcançou um máximo de rearranjo. Observou-se que as amostras dos G4 e, principalmente, do G5 passaram por um processo de decomposição, tendo em mente que o processo de rearranjo de Claisen é seguido por um processo de decomposição. As amostras de aproximação foram agrupadas em G6 e G7, e seguindo os mesmos argumentos, concluiu-se que estas amostras sofreram um processo degradativo ainda mais severo.

As T_i 's, calculadas a partir das curvas termogravimétricas, foram utilizadas como indicativo do andamento do rearranjo de Claisen. Observou-se que a T_i dos compostos tratados aumenta em relação à T_i do BFAAE, tendendo a um valor constante próximo a 203°C. Assim como observado na análise espectroscópica, concluiu-se que o G1 não foi completamente convertido a ABFA, já que a T_i dessa amostra se encontra entre a T_i do BFAAE e a assíntota superior, enquanto novamente o G2 apresentou grau de conversão superior à amostra do G1, porém, ainda inferior as demais. Pouco se pode afirmar a respeito dos grupos G3 a G7, já que as suas T_i 's apresentaram valores similares e muito próximos ao erro experimental.

A partir da P_m calculada para as amostras, pode-se traçar um paralelo entre o grau de polimerização das amostras tratadas, com as conclusões já obtidas nas análises espectroscópicas. Assim como anteriormente, pode-se afirmar que a amostra do grupo G1 foi a menos afetada pelo tratamento térmico efetuado, enquanto as amostras do G2 – G5 apresentaram maior teor de polímeros (menor P_m) sucessivamente em ordem crescente. Tal análise sugere que o tratamento térmico, além de aumentar a velocidade do processo de rearranjo, favorece também a polimerização dos produtos rearranjados.

Concluiu-se que o processo de polimerização ocorre concomitantemente ao processo de rearranjo, já que mesmo nas amostras do G1 e do G2, nas quais a etapa de rearranjo ainda não estava completa, verifica-se a presença de material polimerizado. A análise de variância foi utilizada para estudar a influência dos fatores tempo e temperatura sobre o grau de polimerização das amostras, concluindo-se que ambos os fatores possuem efeitos principais sobre a variável resposta P_m . Além disso, pode-se concluir que o segundo evento observado nas análises calorimétricas trata-se especificamente de um processo de decomposição térmica produzindo uma mistura, aparentemente, de fenóis inferiores. Pode-se assumir ainda que tal processo de decomposição tenha início ainda

durante a etapa de rearranjo nos tratamentos mais extremos em relação ao tempo ou a temperatura, que é o caso das amostras G4 a G7.

Na análise por cromatografia líquida pode-se verificar que o composto BFAAE sintetizado com pureza determinada por TG igual a 97,32%, apresenta como impurezas resíduos de BFA não reagido e o composto 2,2(4-aliloxifenil,4-fenil)propano, intermediário do processo de reação.

Em relação ao grau de conversão do BFAAE em ABFA, a análise do G1 novamente corrobora as conclusões anteriores demonstrando que o BFAAE não foi totalmente convertido em ABFA, tendo-se observado cerca de 30% de BFAAE residual, 40% sofreu o rearranjo e isomerização em apenas um grupo aliloxifenil, enquanto apenas 15% se converteram totalmente em ABFA. O G2 apresentou apenas 5% de BFAAE não convertido, aproximadamente 25-30% de intermediário e 55% de ABFA. As amostras do grupo 3 apresentaram entre 75% e 80% de ABFA convertido, com teores de composto intermediário próximos a 5% cada e resíduos da ordem de 0,5% de BFAAE. O G4 apresentou teores de ABFA entre 75% e 65%, com apenas resíduos de BFAAE não rearranjado. A amostra do G5 apresentou cerca de 50% de ABFA convertido. O G7 apresentou conversão da ordem de 60%, enquanto no G6 os teores de ABFA foram de aproximadamente 50% e 44%.

A substância identificada como produto de polimerização é observada em todas as amostras tratadas, com exceção do G1. A presença e a concentração relativa do polímero aumentam com o tempo e a temperatura, tal qual já demonstrado pela análise de variância realizada para os dados da análise térmica. Da mesma maneira, a presença e quantidade de substâncias associadas à decomposição dos produtos rearranjados estão associadas ao aumento dos fatores tempo e temperatura.

Por fim, conclui-se que o processo de rearranjo de Claisen iniciado termicamente atinge um ótimo em termos de conversão do intermediário BFAAE em ABFA no G3, ou seja, nas amostras tratadas a 210°C/90min, 220°C/60min e 230°C/30min, onde o teor de ABFA obtido chega a até 85% - 90% dado como a Pm obtida por TG, sem considerar a presença de resíduos e contaminantes observada por HPLC, valor próximo e ligeiramente superior ao produto encontrado comercialmente. O fato da pureza do

precursor obtido ainda não ser a desejável, tendo em vista a sua utilização na obtenção de membranas reticuladas à base de poli(arileno éter sulfona)s sulfonadas, deve-se, aparentemente, à natureza do processo de rearranjo de Claisen termicamente iniciada, no qual o processo de polimerização se faz representativo mesmo nos tratamentos mais brandos, em termos do par tempo e temperatura. Além disso, foi demonstrado que, nos casos de tratamentos mais extremos, além da polimerização, a decomposição dos produtos rearranjados também é representativa.

Tendo em vista tais fatos, dois caminhos são vislumbrados daqui para a frente: o primeiro diz respeito ao desenvolvimento de métodos de purificação para o produto sintetizado, ou mesmo o produto comercial, o que não é absolutamente trivial já que métodos clássicos de purificação são ineficientes, na medida em que as substâncias são química e estruturalmente muito similares. O segundo caminho diz respeito à possibilidade de desenvolvimento do processo de rearranjo de Claisen na presença de catalisadores específicos que, evitando a exposição desnecessária ao calor, possivelmente tem grandes chances de produzir um composto com maior pureza e livre da contaminação pelo processo de decomposição térmica.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALLCOCK, H. R. *et al.* Phenyl phosphonic acid functionalized poly(aryloxyphosphazenes) as proton-conducting membranes for direct methanol fuel cells. *Journal of Membrane Science*, n.201, p.47–54, 2002.
- BANERJEE, S.; CURTIN, D. E. Nafion perfluorinated membranes in fuel cells. *Journal of Fluorine Chemistry*, n.125, p.1211–1216, 2004.
- BI, H. *et al.* Preparation and properties of cross-linked sulfonated poly(arylene ether sulfone)/sulfonated polyimide blend membranes for fuel cell application. *Journal of Membrane Science*, n.350, p.109–116, 2010.
- BILLMEYER, F. W., JR. *Textbook of Polymer Science*, 3rd ed., Wiley, New York, 1984.
- CASALBORE-MICELI, G. *et al.* Charge transport mechanism in pressed pellets of polymer proton conductors. *Solid State Ionics*, n.100, p.217-224, 1997.
- CARVALHO, L. A.; ANDRADE, A.R.; BUENO, P. R. Espectroscopia de impedância eletroquímica aplicada ao estudo das reações heterogêneas em ânodos dimensionalmente estáveis. *Quím. Nova*, vol.29, n.4, p. 796-804, 2006.
- COLLIER, A. *et al.* Degradation of polymer electrolyte membranes. *International Journal of Hydrogen Energy*, n.31, p.1838-1854, 2006.
- COSTAMAGNA, P. *Transport Phenomena In Polymeric Membrane Fuel Cells*. *Chemical Engineering Science*, n.56, p.323-332, 2001.
- DAI, C. *et al.* Fabrication of novel proton exchange membranes for DMFC via UV curing. *Journal of Power Sources*, n.177, p.262–272, 2008.
- Di VONA, M.L. *et al.* High ionic exchange capacity polyphenylsulfone (SPPSU) and polyethersulfone (SPES) cross-linked by annealing treatment: Thermal stability,

hydration level and mechanical properties. *Journal of Membrane Science*, n.354, p. 134–141, 2010.

ESTADOS UNIDOS DA AMÉRICA. U.S. Department of Energy (DoE). *Fuel Cell Handbook*. 7 ed. Virginia (USA), 2004.

ESTADOS UNIDOS DA AMÉRICA, U.S. Department of Energy (DoE), disponível em <<http://www.sc.doe.gov/bes/hydrogen.pdf>> acessado em 23 de maio de 2009.

FENG, S. *et al.* Synthesis and characterization of crosslinked sulfonated poly(arylene ether sulfone) membranes for DMFC applications. *Journal of Membrane Science*. N.335, p.13–20, 2009.

FENG, S. *et al.* Synthesis and crosslinking of hydroxyl-functionalized sulfonated poly(ether ether ketone) copolymer as candidates for proton exchange membranes. *Journal of Membrane Science*, n.352, p.14–21, 2010.

GALINDO, F. The photochemical rearrangement of aromatic ethers: A review of the Photo-Claisen reaction. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*. n.6, p.123–138, 2005.

GEDDE, U. W. “*Polymer Physics*”, Editora Kluwer Academic Publisher, 1999.

GENTIL, V. *Corrosão*, 3^a Ed., Editora LTC, Rio de Janeiro, 1996.

GONZALEZ, E. R.; ZIGNANI, S. C.; ANTOLINI, E. Stability of Pt-Ni/C (1:1) and Pt/C electrocatalysts as cathode materials for polymer electrolyte fuel cells: Effect of ageing tests. *Journal of Power Sources*, n.191, p.344-350, 2009.

HAMDY, A. S.; EL-SHENAWY, E.; EL-BITAR, T. Electrochemical Impedance Spectroscopy Study of the Corrosion Behavior of Some Niobium Bearing Stainless Steels in 3.5% NaCl. *Int. J. Electrochem. Sci.*, n.1, p. 171-180, 2006.

- HEITNER-WIRGUIN, C. Recent advances in perfluorinated ionomer membranes: structure, properties and applications. *Journal of Membrane Science*, n.120, p.1-33, 1996.
- HICKNER, M.A. *et al.* Alternative Polymer Systems for Proton Exchange Membranes (PEMs). *Chemical Reviews*, n.104, p.4587-4612, 2004.
- HOOGERS, G. (Org.). *Fuel Cell Technology Handbook*. 1 ed. Florida, 2003.
- HOUWINK, R. “Elastomers and Plastomers: their chemistry, physics, and technology”, Editora Elsevier Publishing Company, Inc., 1950.
- HUTH, A.; SCHAAR, B.; OEKERMANN, T. A “proton pump” concept for the investigation of proton transport and anode kinetics in proton exchange membrane fuel cells. *Electrochimica Acta*, n.54, p.2774-2780, 2009.
- IOJOIU, C. *et al.* From polymer chemistry to membrane elaboration A global approach of fuel cell polymeric electrolytes. *Journal of Power Sources*, n.153, p.198–209, 2006.
- IONASHIRO, M.; GIOLITO, I. Nomenclatura, Padrões e Apresentação dos Resultados em Análise Térmica. *Cerâmica*, v. 26, p. 17 – 24, 1980.
- IUPAC Compendium of Chemical Terminology 2nd Edition (1997) 1985, 57, 1738; O.B. 39.
- IUPAC, International Union of Pure and Applied Chemistry, <
<http://goldbook.iupac.org/C01238.html> > acessado em 28 de setembro de 2009.
- JEONG, M.H.; ET AL., Synthesis and characterization of sulfonated poly(arylene ether ketone) copolymers containing crosslinking moiety, *J. Membr. Sci.* (2009), doi:10.1016/j.memsci.2009.03.035

KIRUBAKARAN, A.; JAIN, S.; NEMA, R.K. A review on fuel cell technologies and power electronic interface. *Renew Sustain Energy Rev* (2009), doi 10.1016/j.ser.2009.04.004

KREUER, K. D.; PADDISON, S. J.; SPOHR, E. & SCHUSTER, M. Transport in Proton Conductors for Fuel-Cell Applications: Simulations, Elementary Reactions, and Phenomenology. *Chemical Review*, n.104, p.4637-4678, 2004.

LACONTI, A. B.; HAMDAN, M.; MCDONALD, R. C.; IN: VIELSTICH, W.; GASTEIGER, H.; LAMM, A.; EDITORS. *Handbook of fuel cells: fundamentals, technology and applications*, vol. 3. UK: Wiley-Interscience; 2003.

LINARDI, M. *Introdução à ciência e tecnologia de células a combustível*. Ed. 2010, Artliber Editora Ltda, São Paulo, 2010.

LUU, D.X.; KIM, D. Strontium cross-linked sPEEK proton exchange membranes for fuel cell. *Solid State Ionics*, artigo em publicação, 2010.

MACHADO, L. D. B.; MATOS, J. R., “Análise térmica diferencial e calorimetria exploratória diferencial” in S. V. Canevarollo Jr. Ed., “Técnicas de Caracterização de Polímeros”, Artliber Editora Ltda, São Paulo, 2004, P. 229 -261.

MACHADO, L. D. B. (Org.). *Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) aplicada ao estudo de polímeros*. Curso Associação Brasileira de Polímeros (ABPol), São Paulo, 1999.

MAJUMDAR, K. C.; ALAM, S.; CHATTOPADHYAY, B. Catalysis of the Claisen rearrangement. *Tetrahedron*, n.64, p.597-643, 2008.

MANO, E. B., “Introdução a Polímeros”, Edgard-Blucher, São Paulo, 1985.

MONTGOMERY, D. C.; RUNGER, G. C. *Estatística Aplicada e Probabilidade para Engenheiros*, 2ª Ed., Editora LTC, Rio de Janeiro, 2008.

NAIR, C.P.R.; KRISHNAN, K.; NINAN, K.N. Differential scanning calorimetric study on the Claisen rearrangement and thermal polymerization of diallyl ether of bisphenols. *Thermochimica Acta*, n.359, p.61-67, 2000.

NAKANISHI, K. *Infrared Absorption Spectroscopy – Pratical*. 6^a ed., Nankodo Company Limited, Tokyo, 1972.

Organic Chemistry Portal, disponível em <<http://www.organic-chemistry.org/namedreactions/claisen-rearrangement.shtm>> acessado 15/03/2010.

PARK, K.T. *et al.*, Synthesis and characterization of crosslinked sulfonated poly(arylene ether sulfone) membranes for high temperature PEMFC applications, *International Journal of Hydrogen Energy*, artigo em publicação, 2010.

PRICE, D.M.; HOURSTON, D.J. *Thermogravimetry of Polymers IPTME*, Loughborough University, Loughborough, LE11 3TU, UK Fabrice Dumont LSEO-UMR 5632, 6 Bvd. Gabriel, 21000 Dijon, France.

SANKIR, M. *et al.* Synthesis and Characterization of 3,3-Disulfonated-4,4-dichlorodiphenyl Sulfone (SDCDPS) Monomer for Proton Exchange Membranes (PEM) in Fuel Cell Applications. *Journal of Applied Polymer Science*. n.100, p. 4595–4602, 2006.

SIGMA-ALDRICH[®], disponível em <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/ProductDetail.do?N4=413526|ALDRICH&N5=SEARCH_CONCAT_PNO|BRAND_KEY&F=SPEC> acessado 30/08/2010.

SILVERSTEIN, R.M.; WEBSTER, F.X. *Identificação Espectroscópica de Compostos Orgânicos*, 6^a Ed., LTC, Rio de Janeiro, 2000.

SIMON, L.C.; KUNDU, S.; FOWLER, M.W. Comparison of two accelerated Nafion[®]TM degradation experiments. *Polymer Degradation and Stability*, n.93, p.214-224, 2008.

SKOOG, D.A.; HOLLER, F.J.; NIEMAN, T.A. *Princípios de Análise Instrumental*, 5^a Ed., Editora Bookman, Porto Alegre, 2002.

TANG, H., *et al.* A Degradation Study of Nafion[®] Próton Exchange Membrane Fuel Cells. *Journal of Power Sources*, n.170, p.85-92, 2007.

UFSM, Universidade Federal de Santa Maria, disponível em <http://www.ufsm.br/quimica_organica/TOM-3.pdf> acessado em 15/03/2010.

VOGEL, A.I. *Vogels's Textbook of Practical Organic Chemistry*. 5ed. Singapura: Longman Scientific & Technical, 1994. Apendice 2: p.1412-1422.

WANG, H., *et al.* A review of accelerated stress tests of MEA durability in PEM fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, n.34, p.388-404, 2009.

WYCISK, R.; PINTAURO, P. Sulfonated polyphosphazene ion-exchange membranes. *Journal of Membrane Science*, n.119, p.155-160, 1996.

WU, D. *et al.* A simple heat treatment to prepare covalently crosslinked membranes from sulfonated poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide) for application in fuel cells. *Journal of Membrane Science*, n.348, p.167–173, 2010.

YOUSFI-STEINER, N. *et al.* A review on polymer electrolyte membrane fuel cell catalyst degradation and starvation issues: Causes, consequences and diagnostic for mitigation. *Journal of Power Sources*, IN PRESS, 2009.

ZAWODZINSKI, T. A. *et al.* A Comparative Study of Water Uptake By and Transport Through Ionomeric Fuel Cell Membranes. *J. Electrochem. Soc.*, 140, p.1981-1985 (1993).

ZHANG, Q. *et al.* Synthesis and characterization of sulfonated poly(aryl ether sulfone) containing pendent quaternary ammonium groups for proton exchange membranes. *Journal of Membrane Science*, n.354, p. 23–31, 2010.

ZHANG, Y. *et al.* Preparation and properties of novel cross-linked sulfonated poly(arylene ether ketone) for direct methanol fuel cell application. *Journal of Membrane Science*, n.348, p.353–359, 2010.

ZHAO, C. *et al.* Covalently cross-linked proton exchange membranes based on sulfonated poly(arylene ether ketone) and polybenzimidazole oligomer. *Journal of Membrane Science*, n.353, p.10–16, 2010.

ZHONG, S.; LIU, C.; NA, H.; Preparation and properties of UV irradiation-induced crosslinked sulfonated poly(ether ether ketone) proton exchange membranes. *Journal of Membrane Science*. n.326, p.400–407, 2009.

ZHONG, S; ET AL. Crosslinked sulfonated poly(ether ether ketone) proton exchange membranes for direct methanol fuel cell applications. *Journal of Power Sources*, n.164, p.65–72, 2007.

7. ANEXOS

ANEXO A. Resultados das análises termogravimétricas

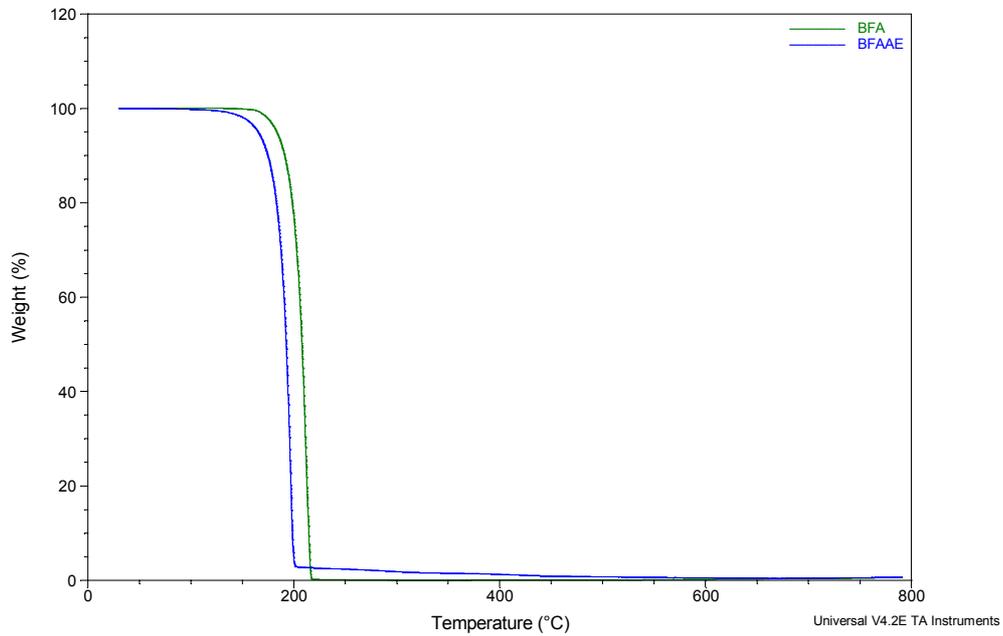


Figura A - 1: Sobreposição das curvas termogravimétricas do BFA e do BFAAE.

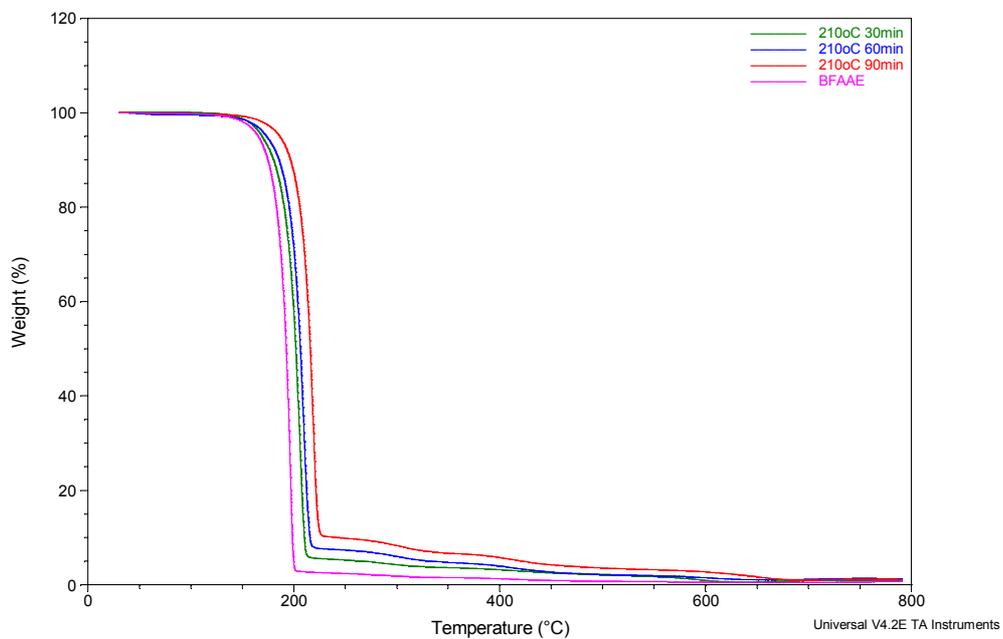


Figura A - 2: Sobreposição das curvas termogravimétricas do BFAAE e da série de amostras tratadas a 210°C.

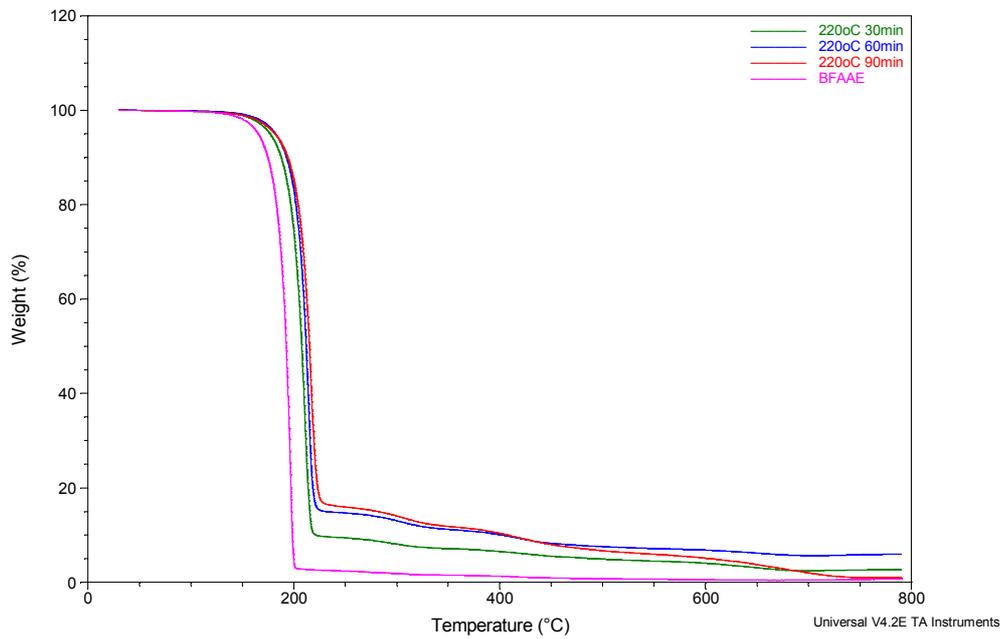


Figura A - 3: Sobreposição das curvas termogravimétricas do BFAAE e da série de amostras tratadas a 220°C.

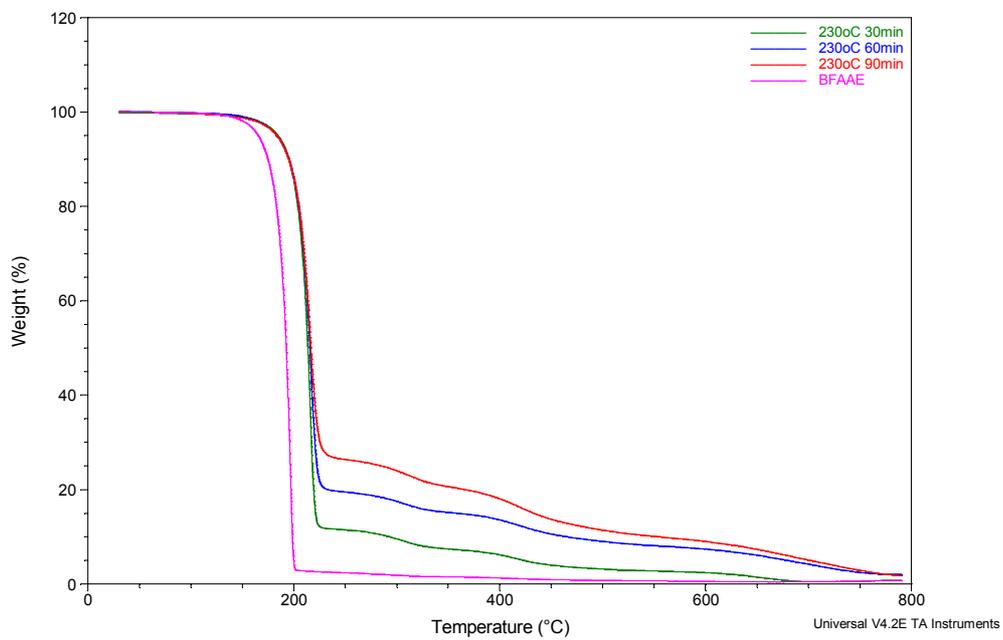


Figura A - 4: Sobreposição das curvas termogravimétricas do BFAAE e da série de amostras tratadas a 230°C.

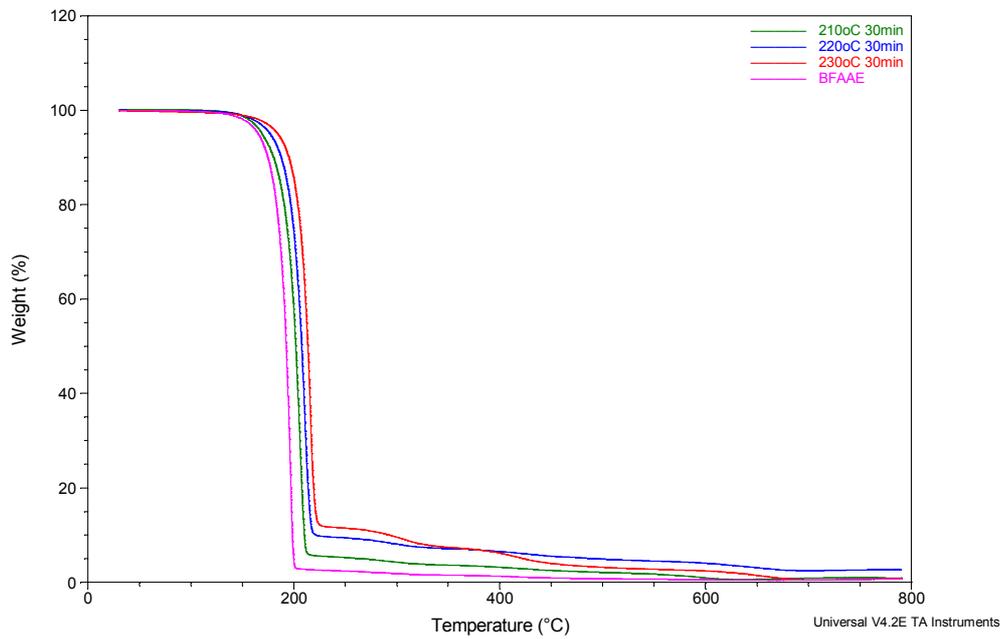


Figura A - 5: Sobreposição das curvas termogravimétricas do BFAAE e da série de amostras tratadas por 30 minutos.

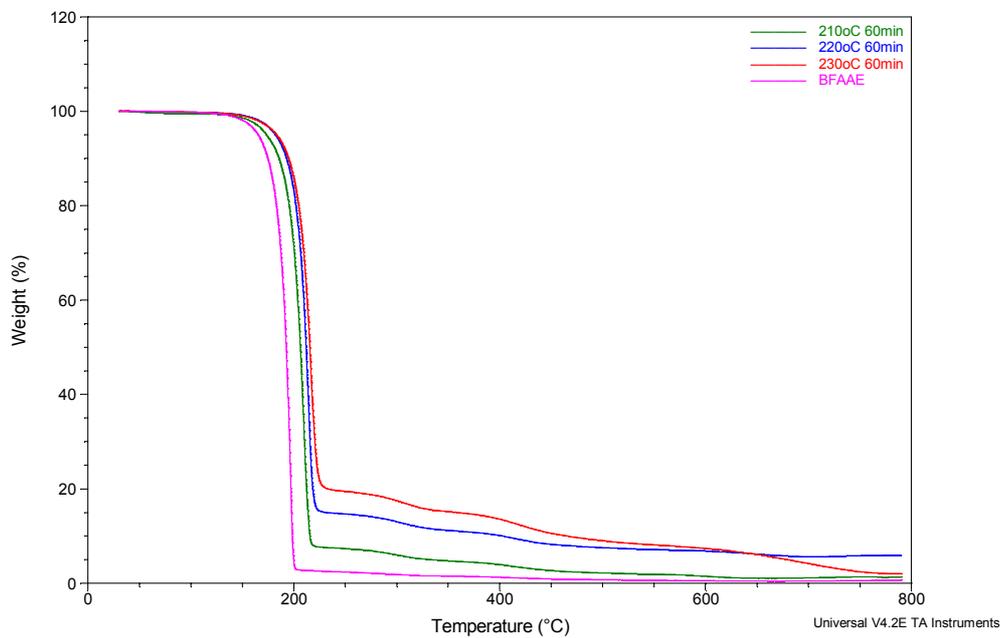


Figura A - 6: Sobreposição das curvas termogravimétricas do BFAAE e da série de amostras tratadas por 60 minutos.

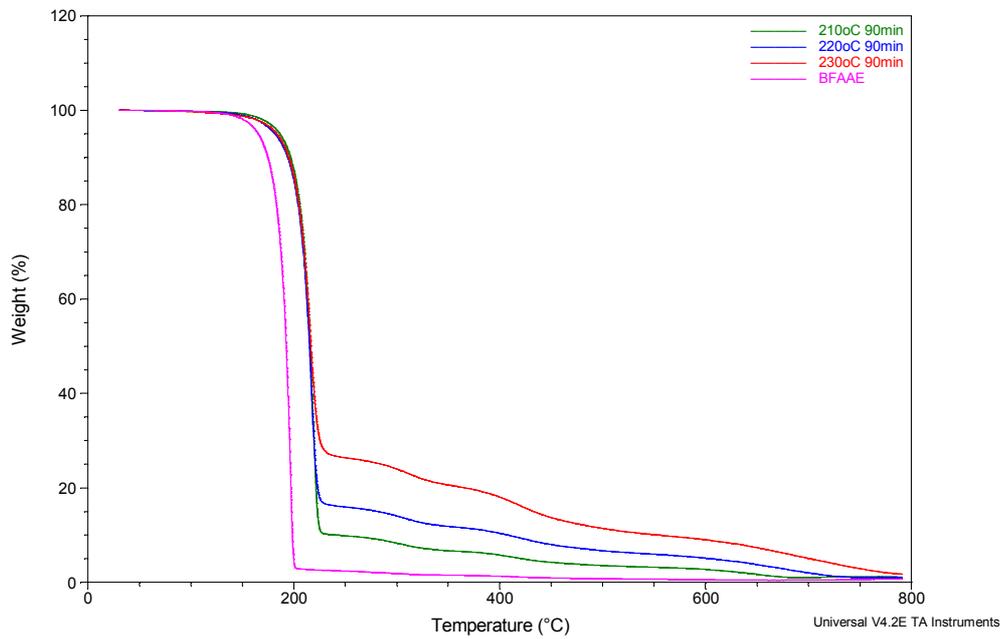


Figura A - 7: Sobreposição das curvas termogravimétricas do BFAAE e da série de amostras tratadas por 90 minutos.

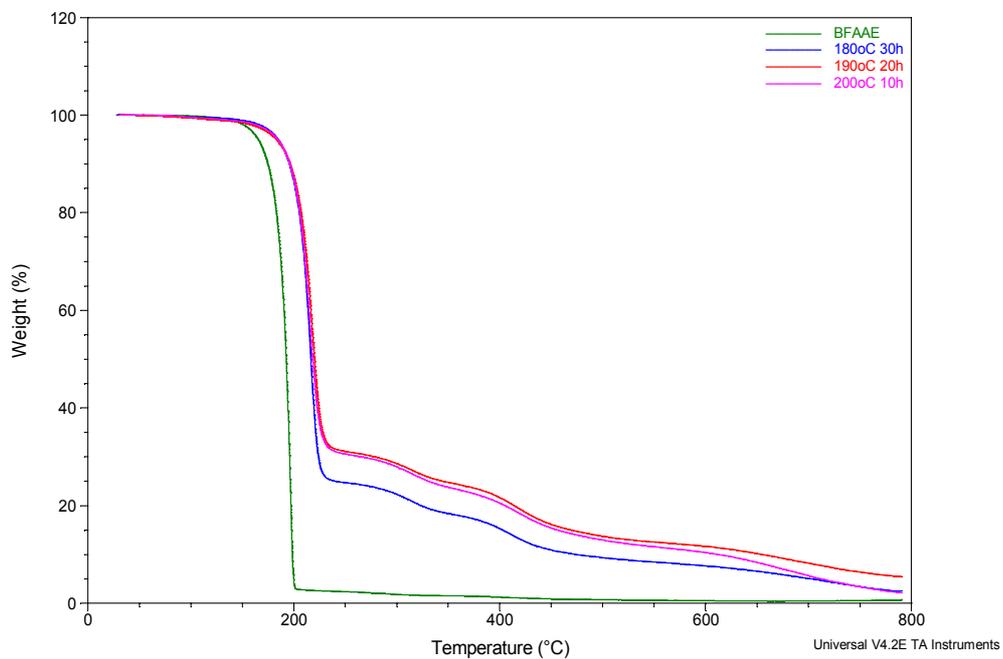


Figura A - 8: Sobreposição das curvas termogravimétricas do BFAAE e das amostras tratadas a 180°C por 30 horas, 190°C por 20 horas e 200°C por 10 horas.

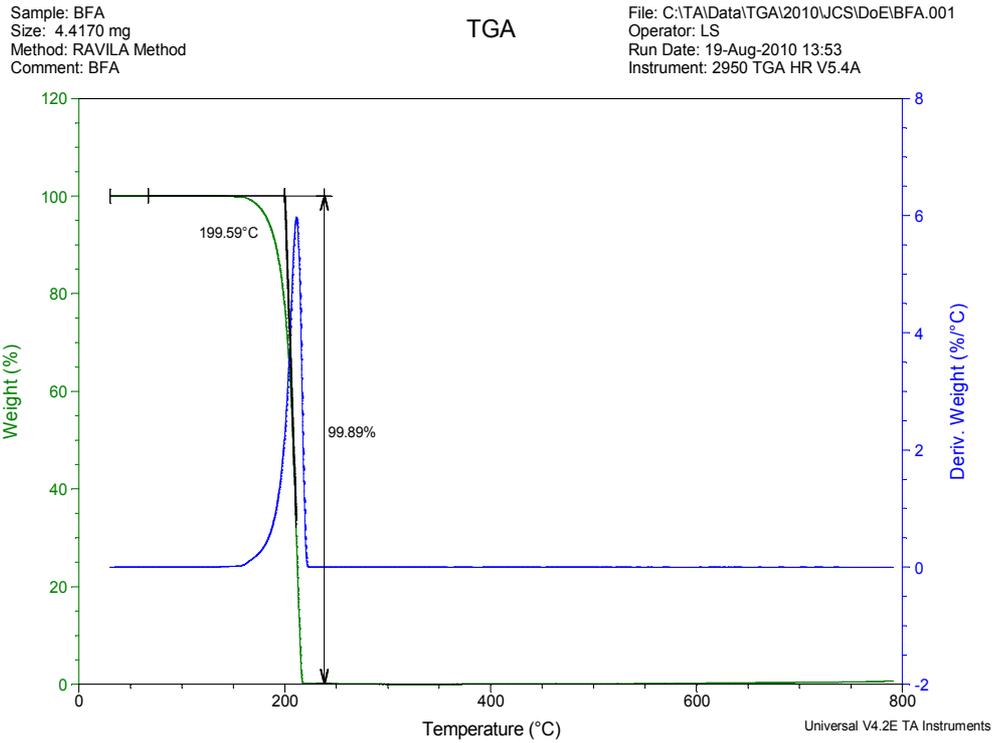


Figura A - 9: Curva termogravimétrica do BFA

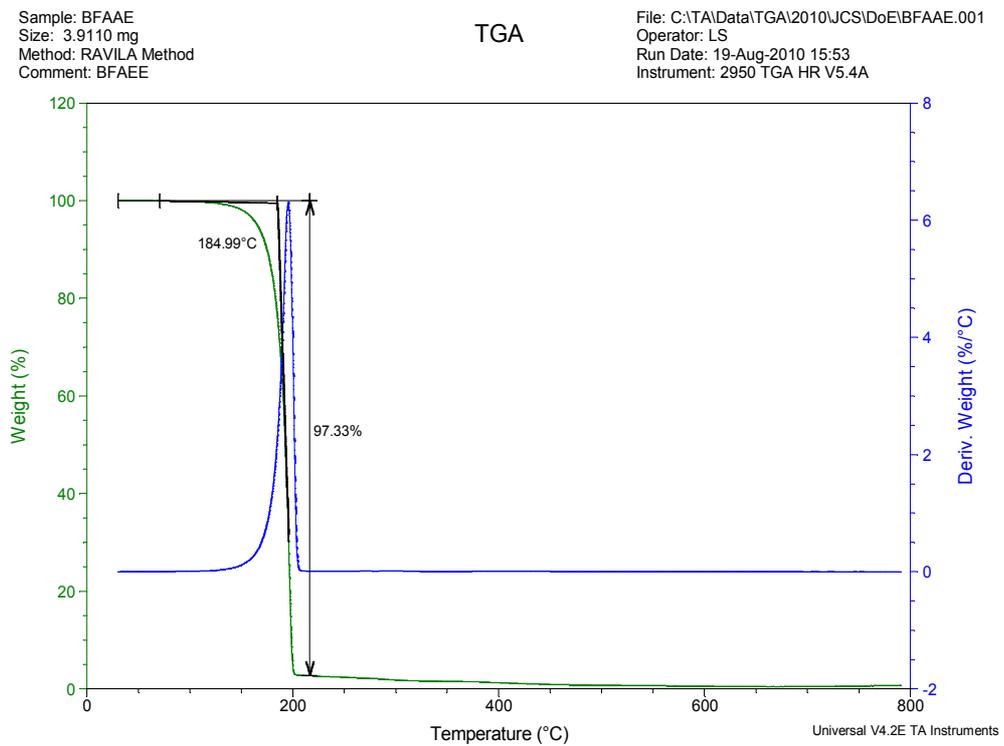


Figura A - 10: Curva termogravimétrica do BFAAE

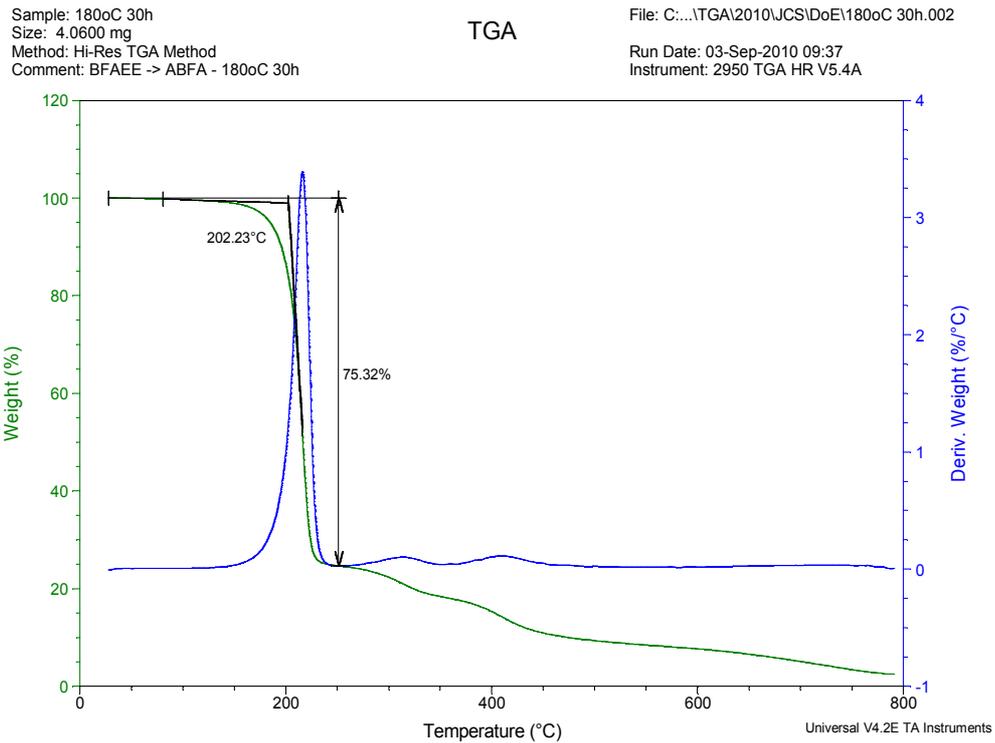


Figura A - 11: Curva termogravimétrica da amostra tratada a 180°C por 30 horas.

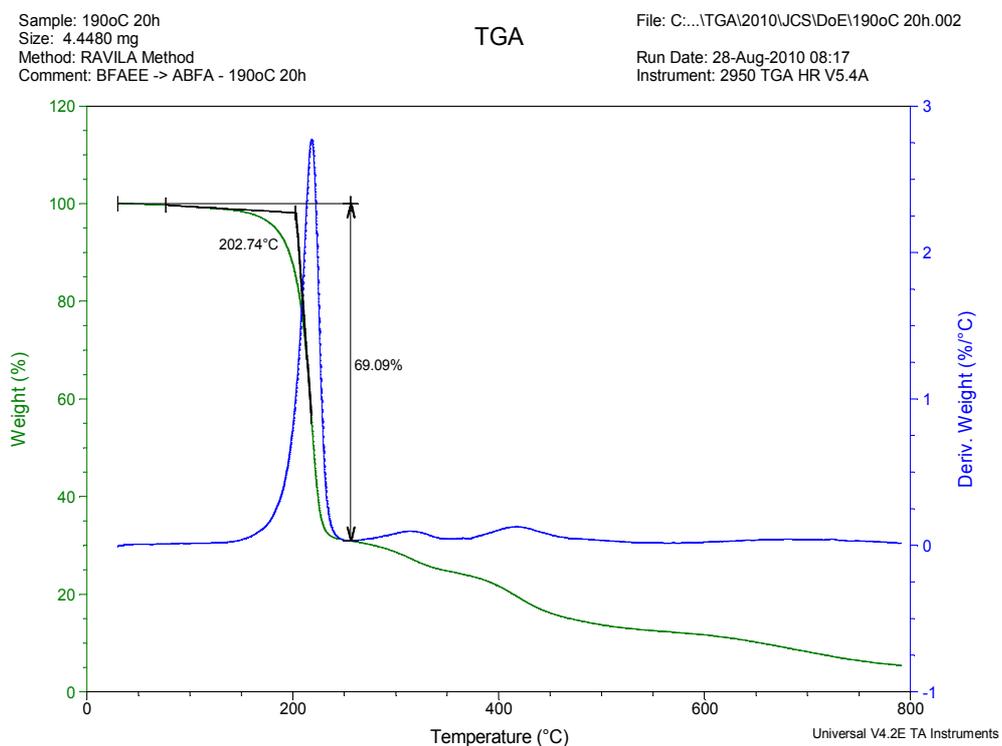


Figura A - 12: Curva termogravimétrica da amostra tratada a 190°C por 20 horas.

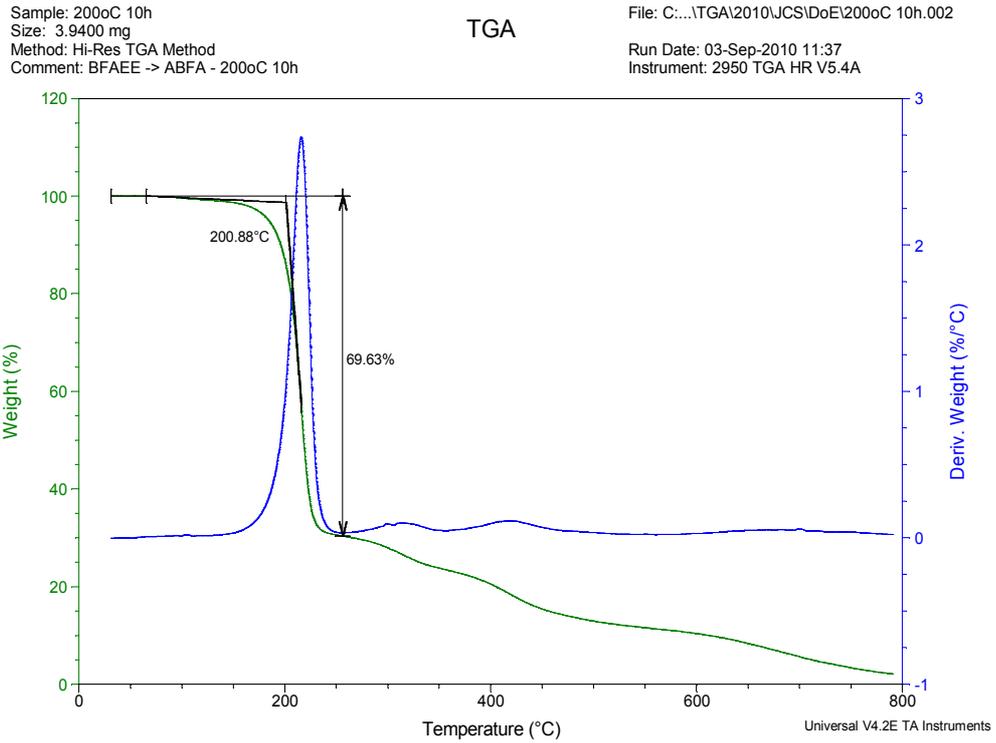


Figura A - 13: Curva termogravimétrica da amostra tratada a 200°C por 10 horas.

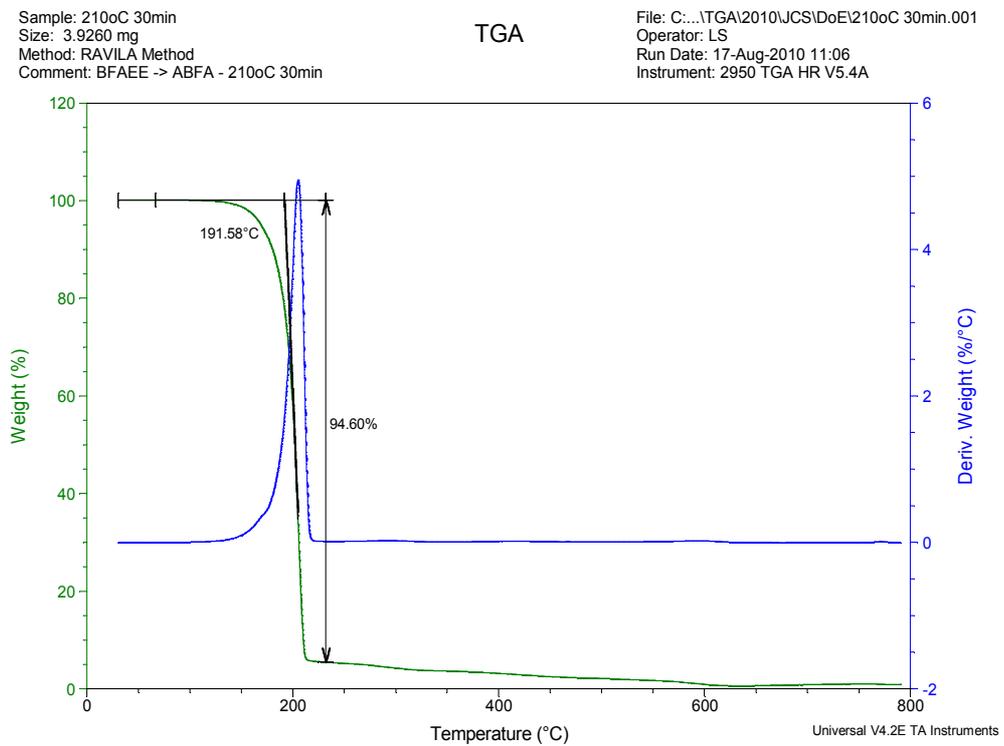


Figura A - 14: Curva termogravimétrica da amostra tratada a 210°C por 30 minutos.

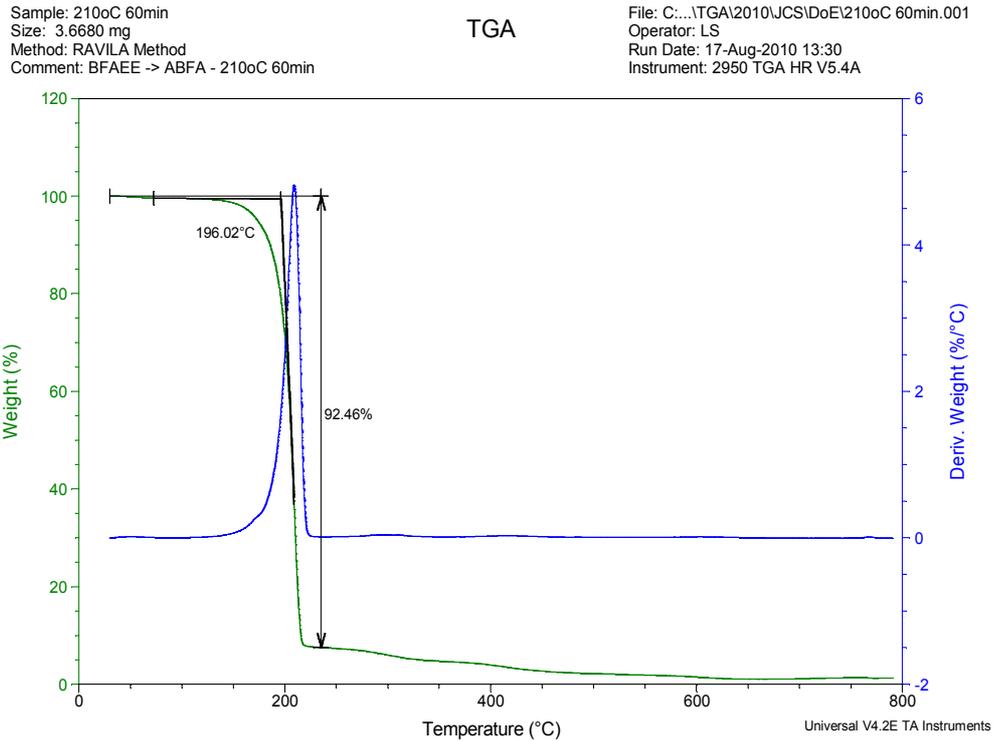


Figura A - 15: Curva termogravimétrica da amostra tratada a 210°C por 60 minutos.

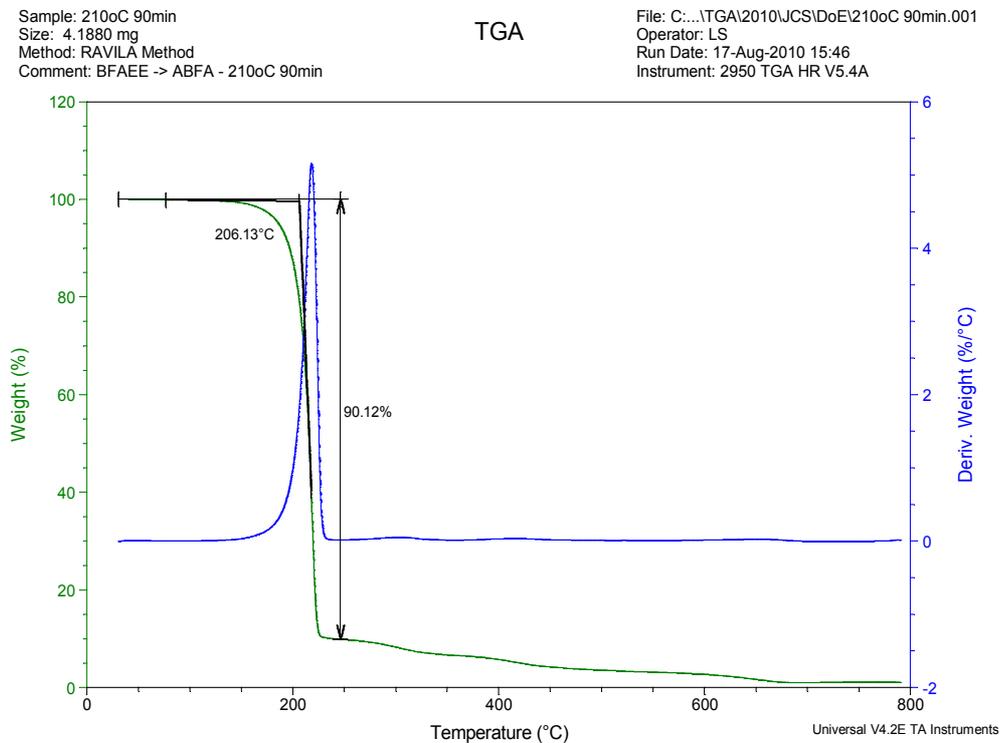


Figura A - 16: Curva termogravimétrica da amostra tratada a 210°C por 90 minutos.

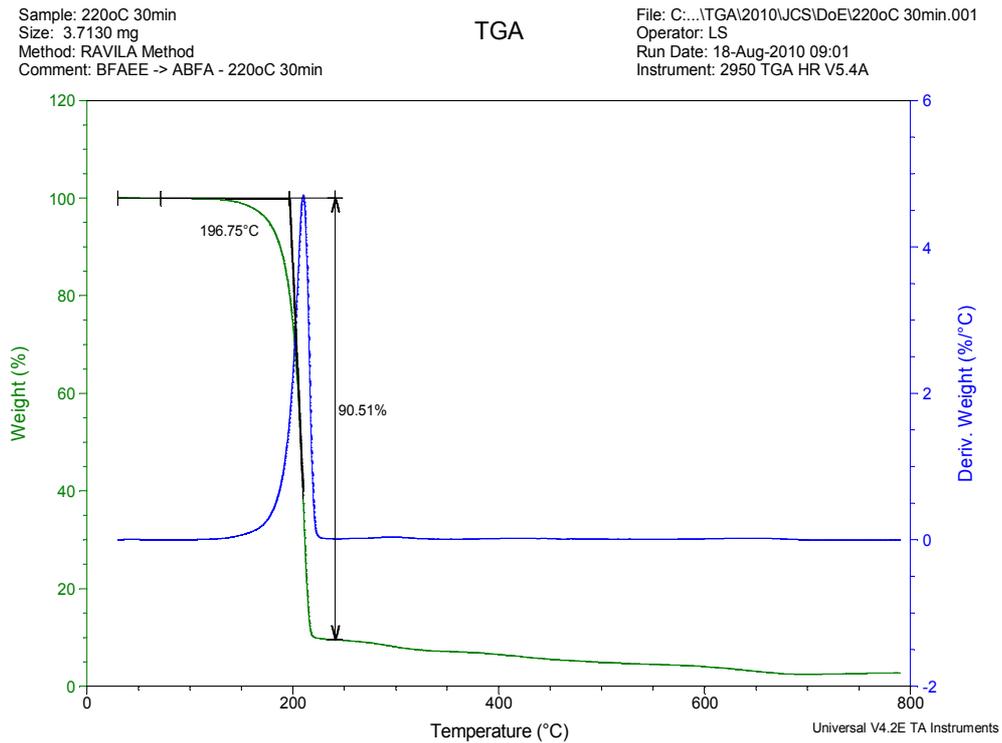


Figura A - 17: Curva termogravimétrica da amostra tratada a 220°C por 30 minutos.

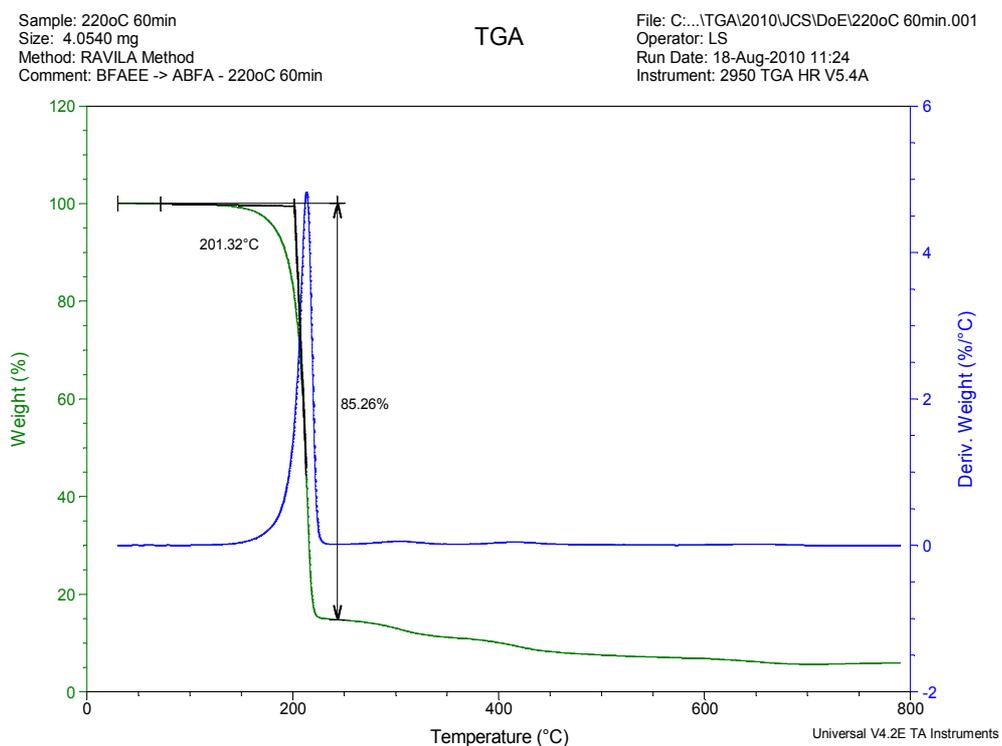


Figura A - 18: Curva termogravimétrica da amostra tratada a 220°C por 60 minutos.

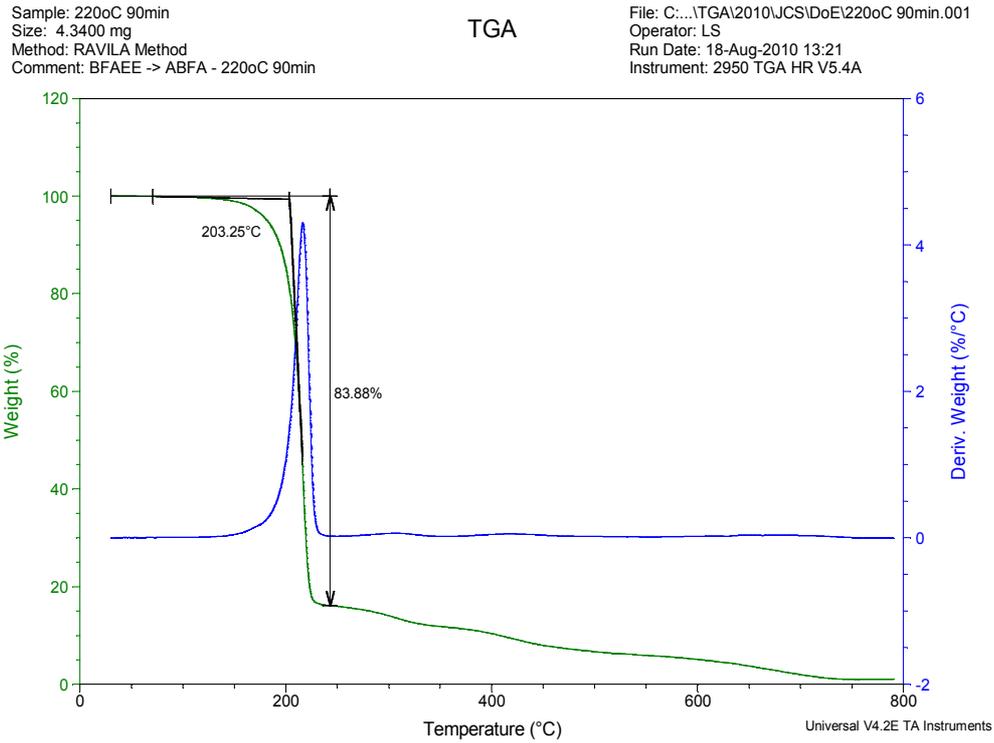


Figura A - 19: Curva termogravimétrica da amostra tratada a 220°C por 90 minutos.

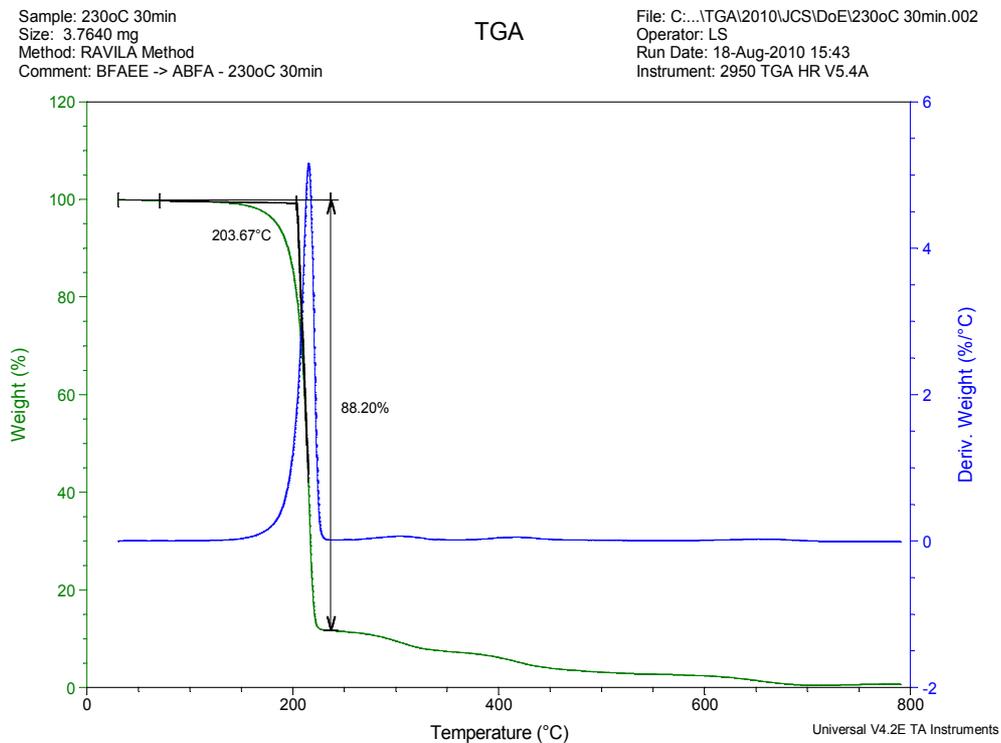


Figura A - 20: Curva termogravimétrica da amostra tratada a 230°C por 30 minutos.

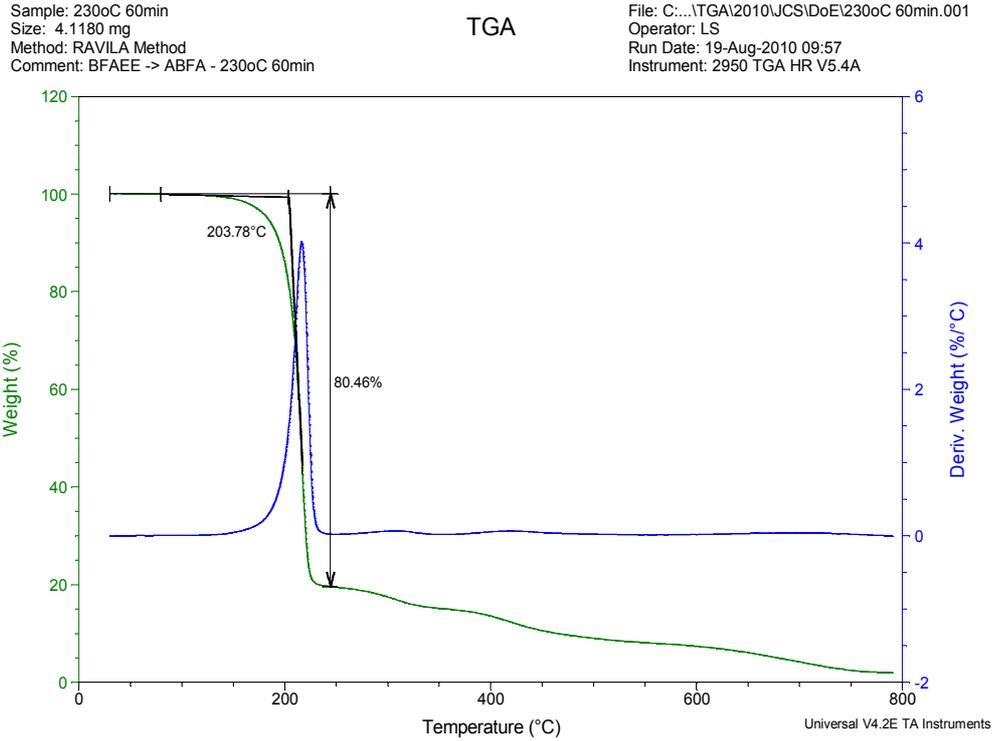


Figura A - 21: Curva termogravimétrica da amostra tratada a 230°C por 60 minutos.

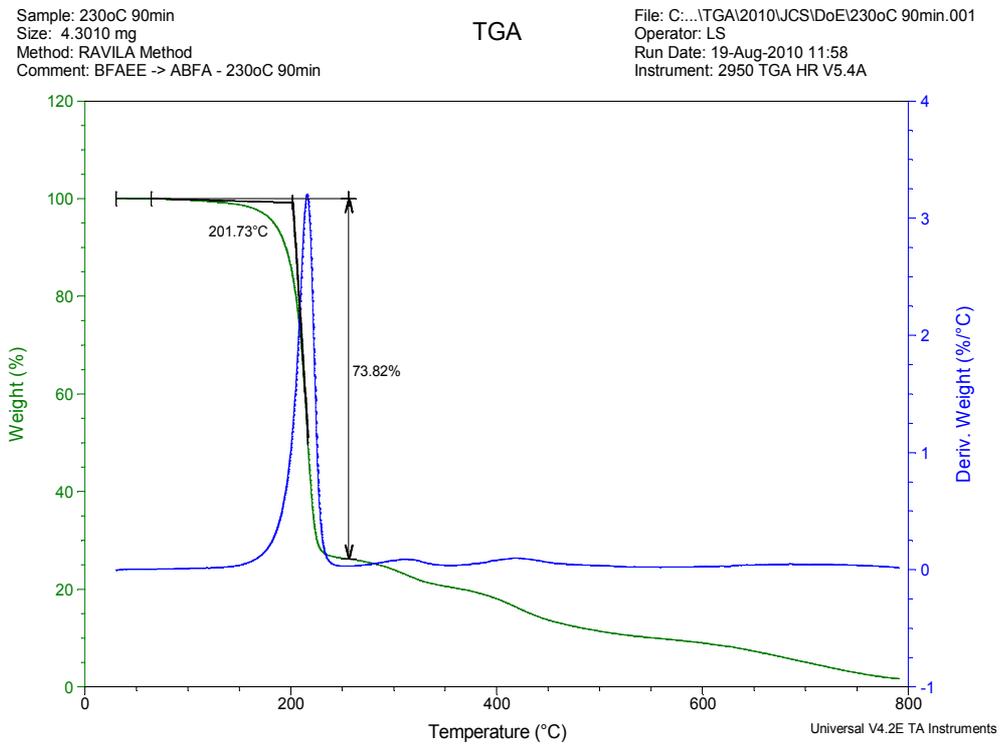
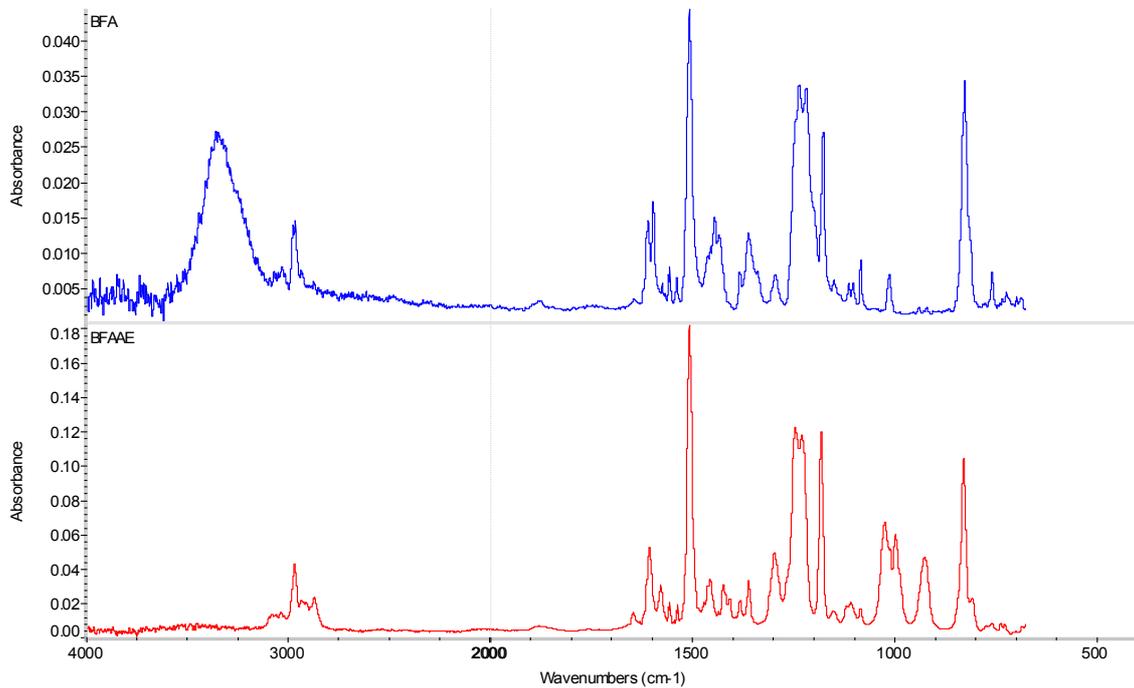
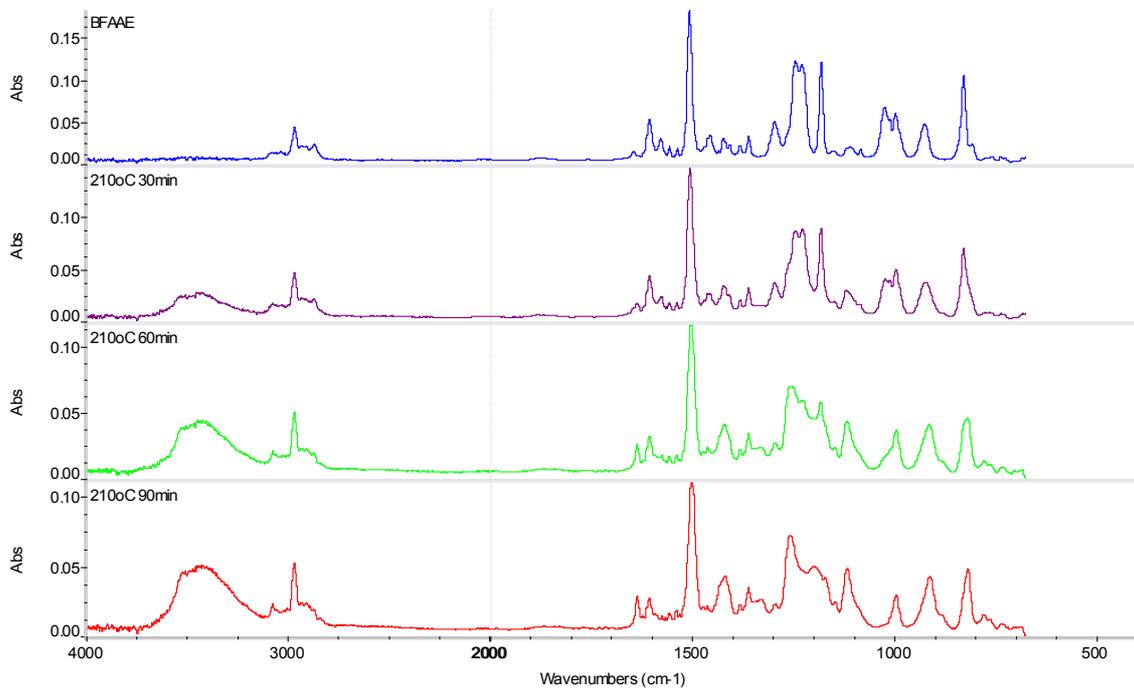


Figura A - 22: Curva termogravimétrica da amostra tratada a 230°C por 90 minutos.

ANEXO B. Resultados das análises espectroscópicas via FTIR**Figura B - 1:** Sobreposição dos espectros das amostras de BFA e BFAAE.**Figura B - 2:** Sobreposição dos espectros das amostras de BFAAE e da série de amostras tratadas a 210°C.

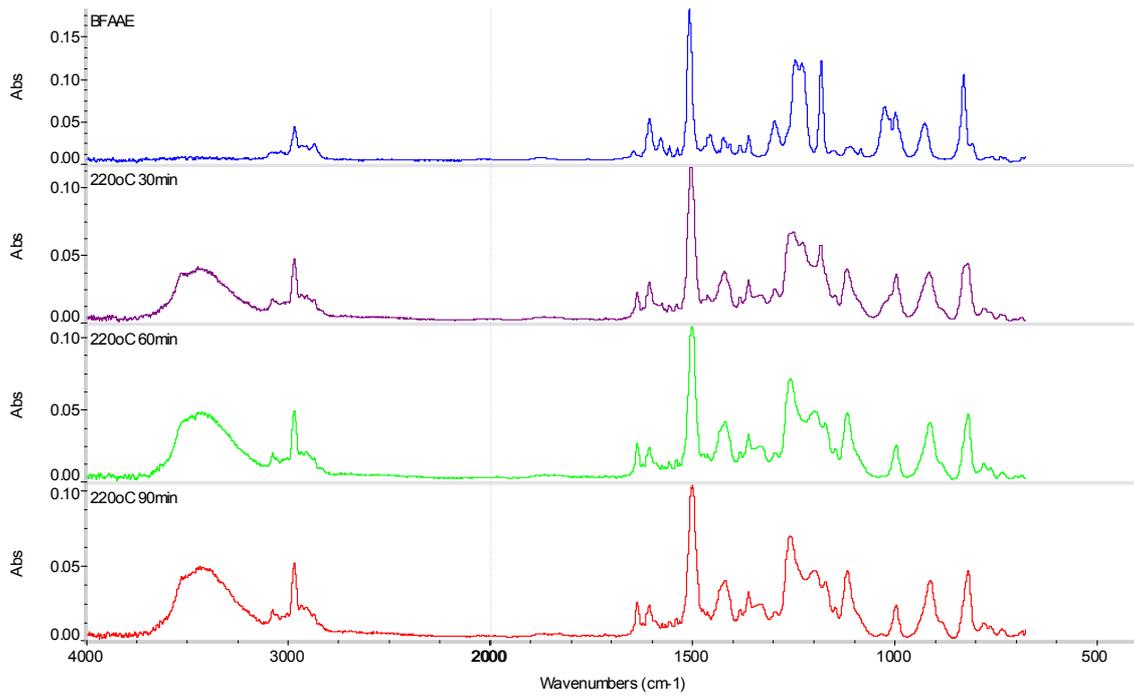


Figura B - 3: Sobreposição dos espectros das amostras de BFAAE e da série de amostras tratadas a 220°C.

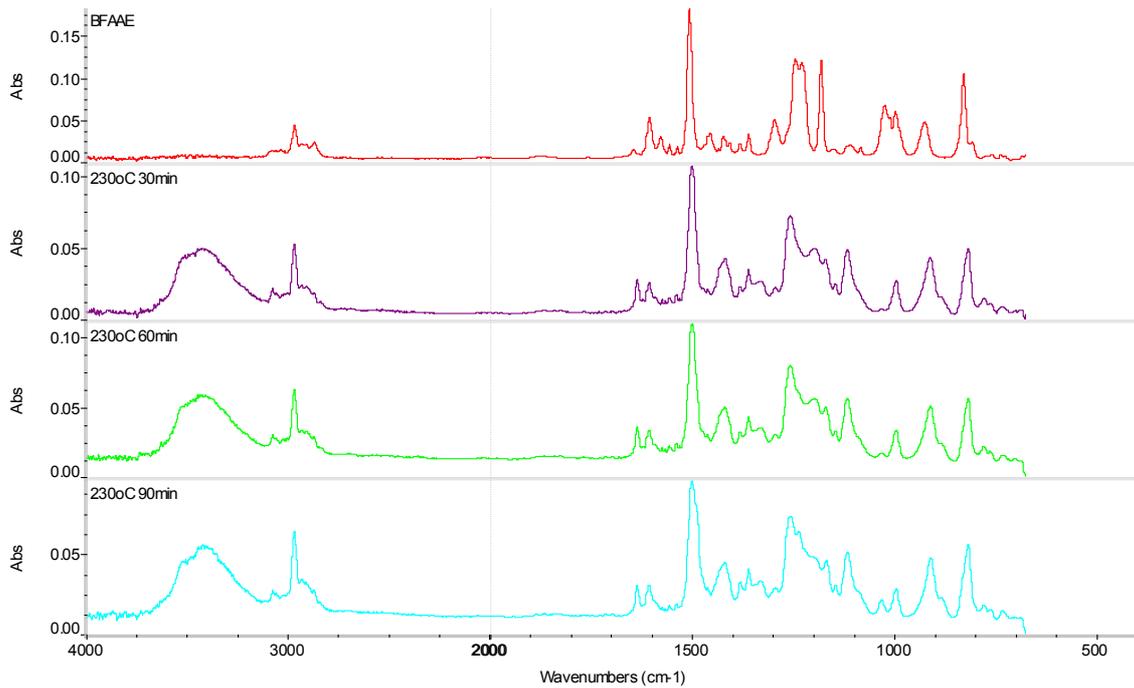


Figura B - 4: Sobreposição dos espectros das amostras de BFAAE e da série de amostras tratadas a 230°C.

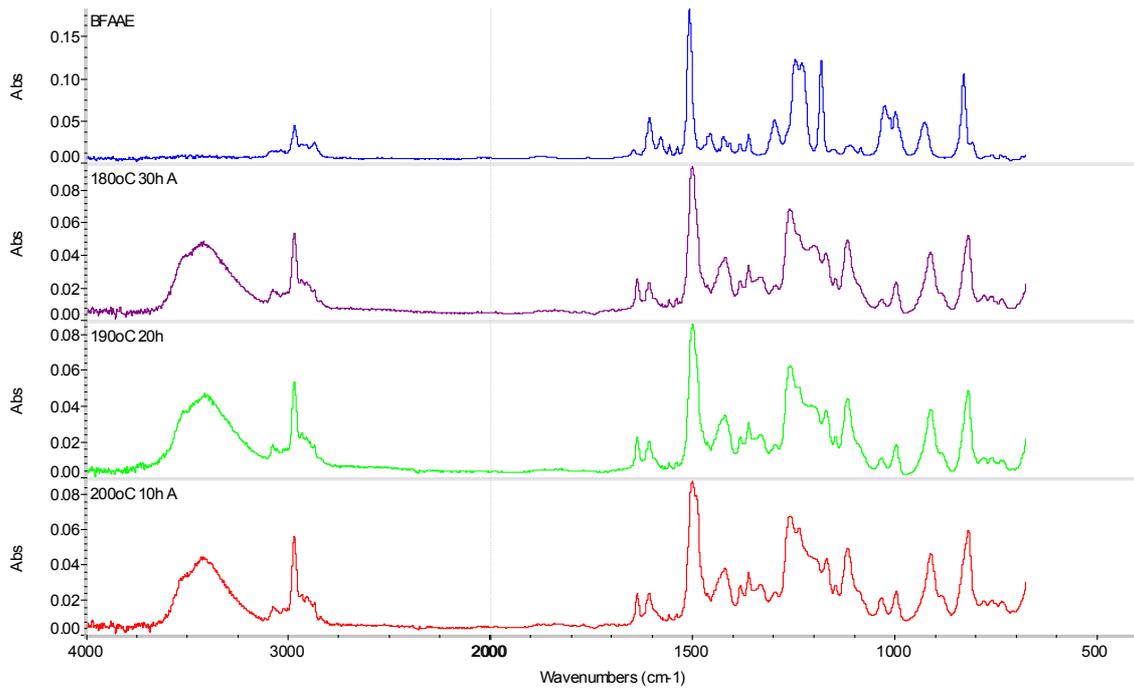


Figura B - 5: Sobreposição dos espectros das amostras de BFAAE e das amostras tratadas a 180°C por 30 horas, 190°C por 20 horas e 200°C por 10 horas.

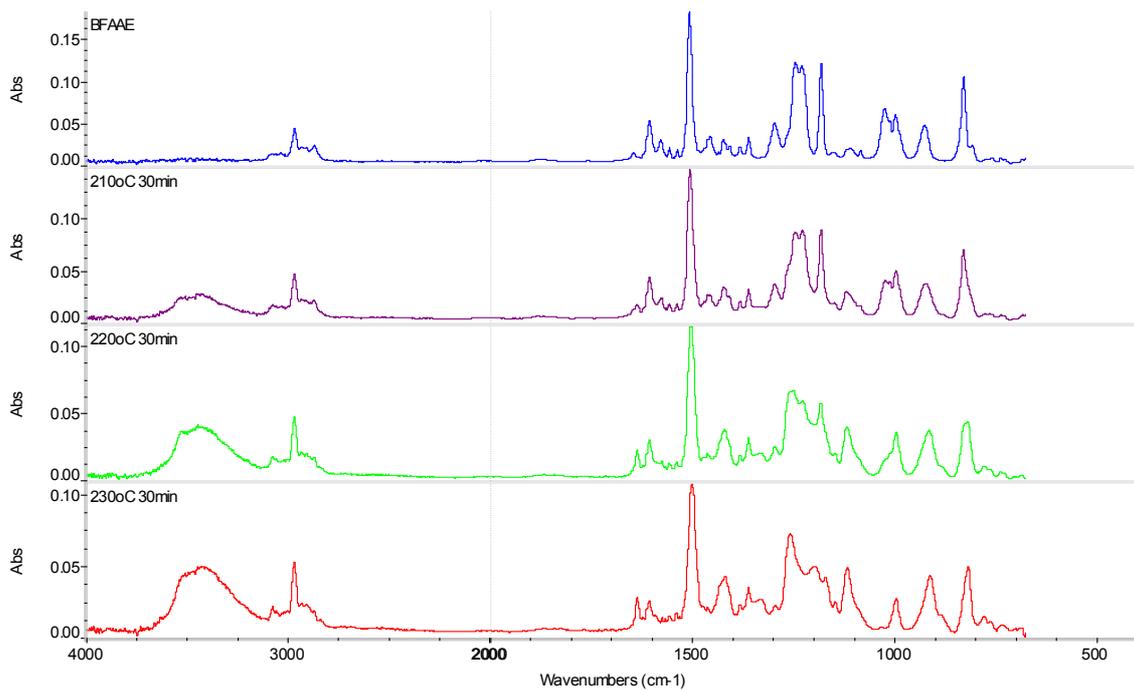


Figura B - 6: Sobreposição dos espectros das amostras de BFAAE e da série de amostras tratadas por 30 minutos.

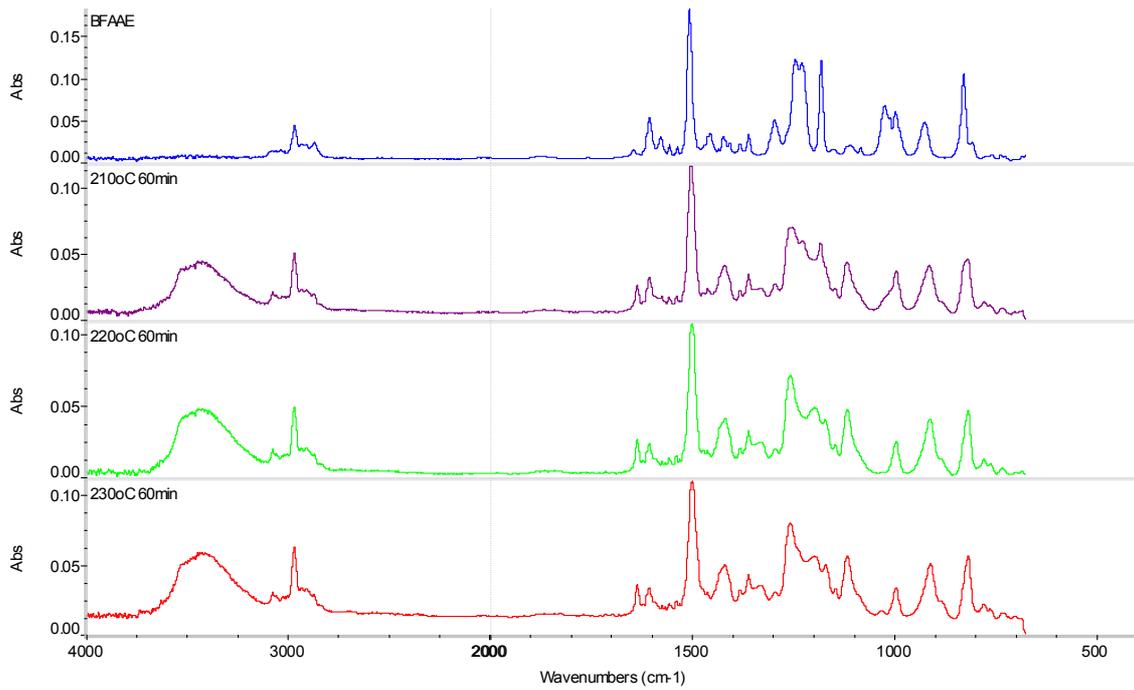


Figura B - 7: Sobreposição dos espectros das amostras de BFAAE e da série de amostras tratadas por 60 minutos.

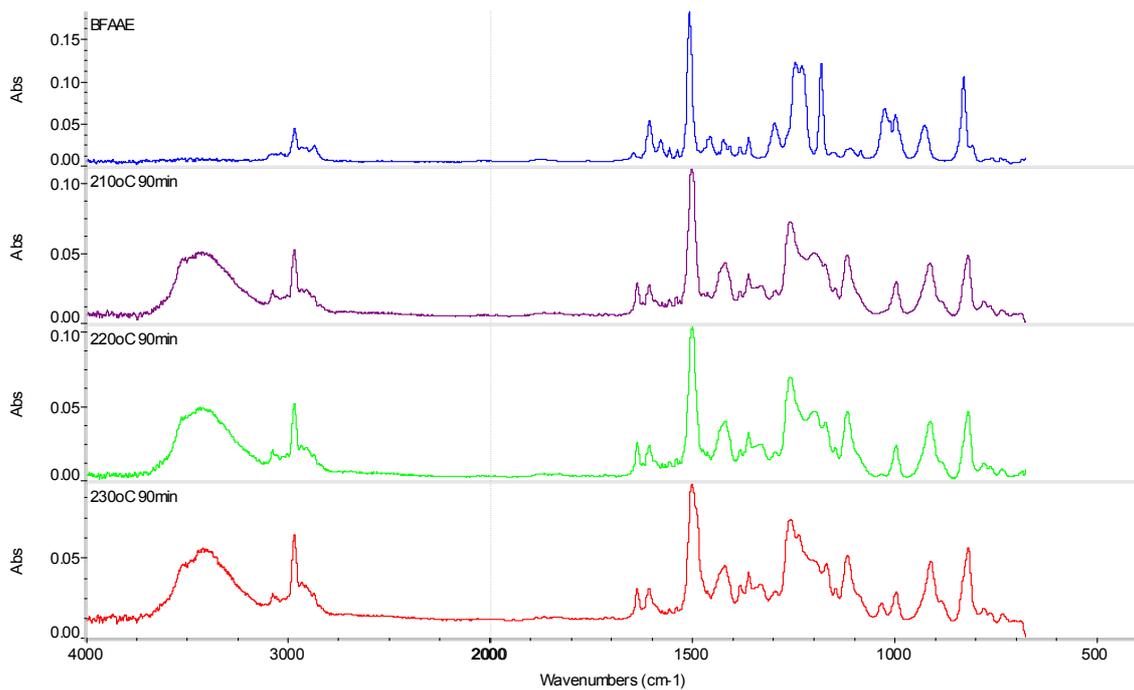


Figura B - 8: Sobreposição dos espectros das amostras de BFAAE e da série de amostras tratadas por 90 minutos.

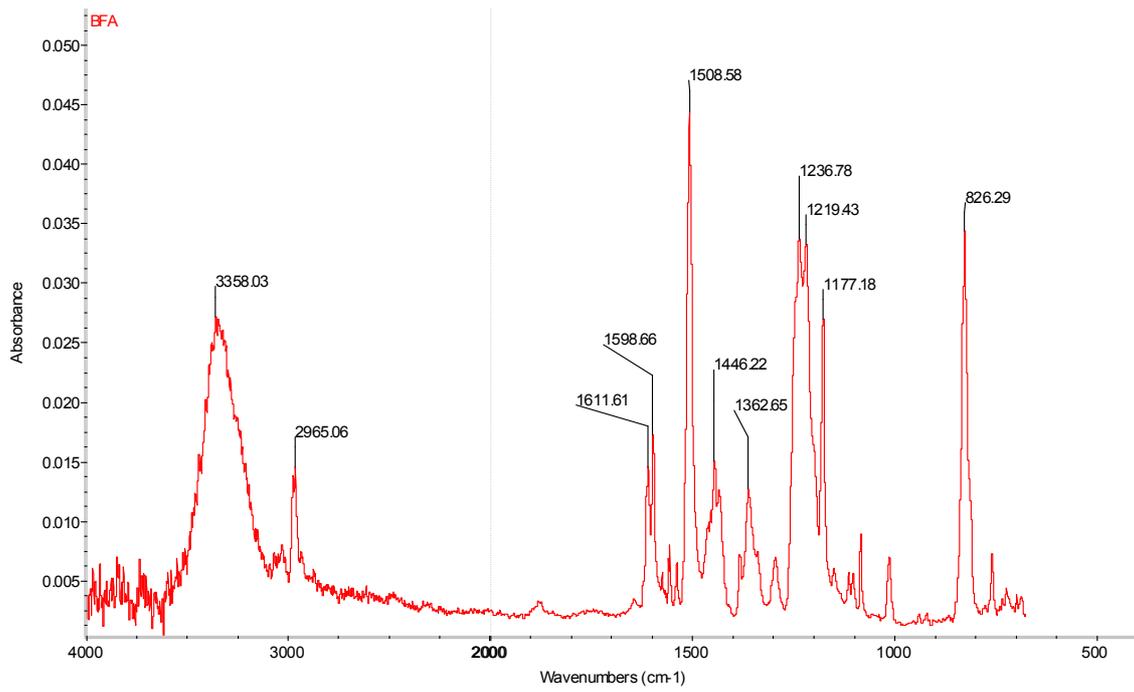


Figura B - 9: Espectro de infravermelho do BFA.

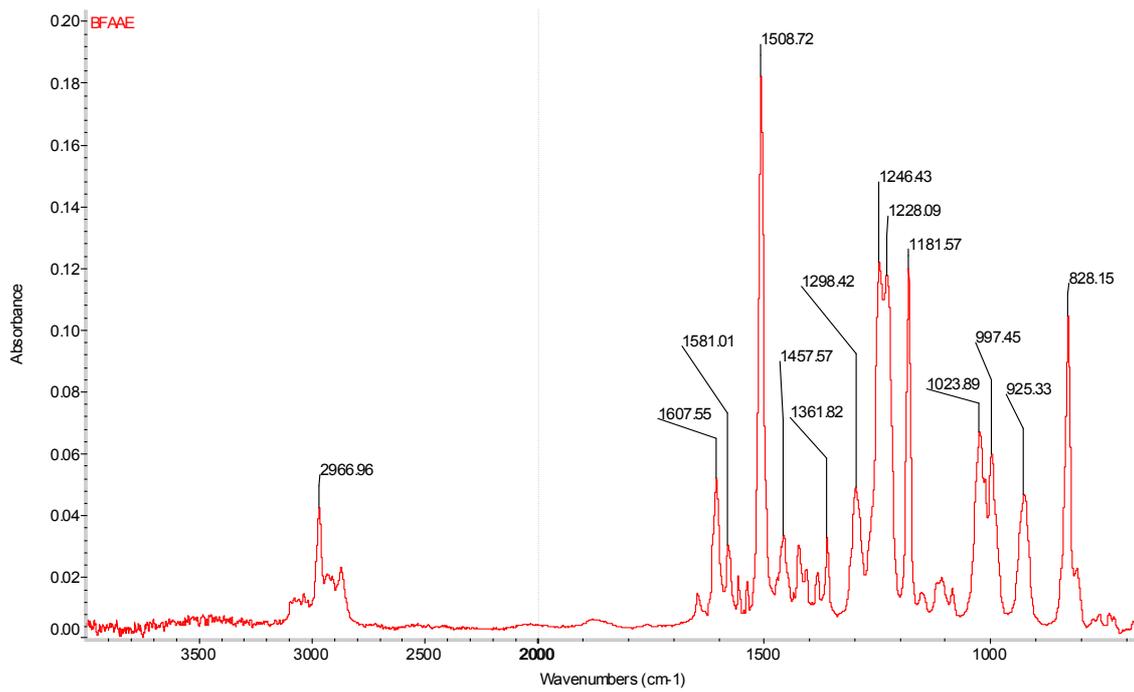


Figura B - 10: Espectro de infravermelho do BFAAE.

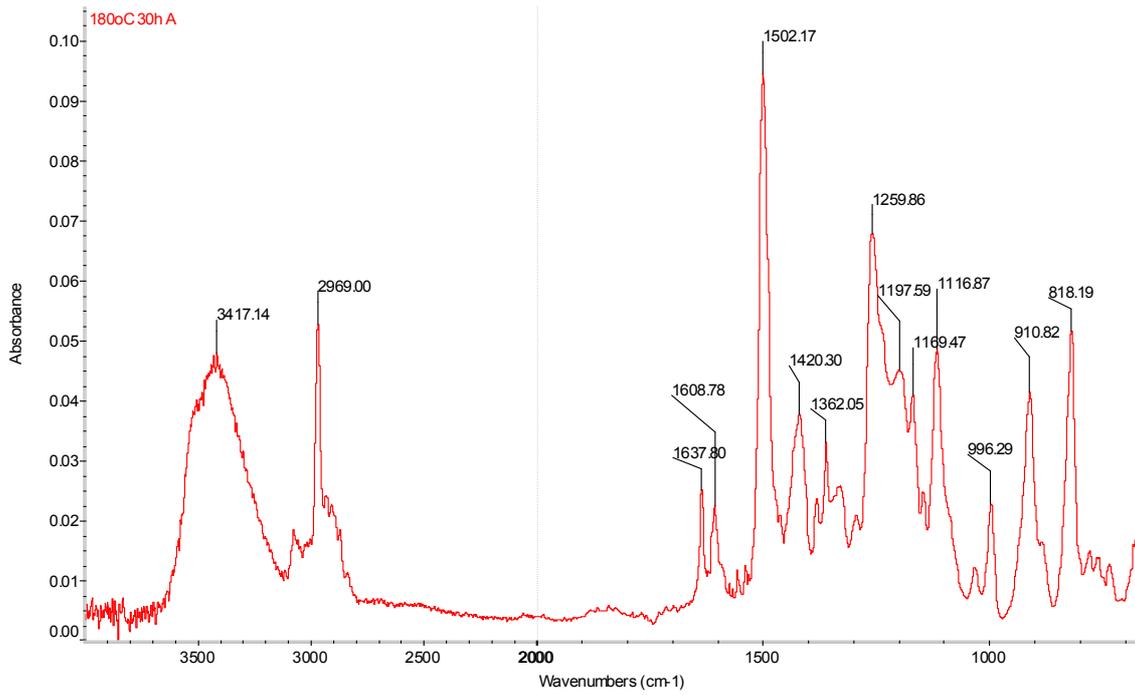


Figura B - 11: Espectro de infravermelho da amostra tratada a 180°C por 30 horas.

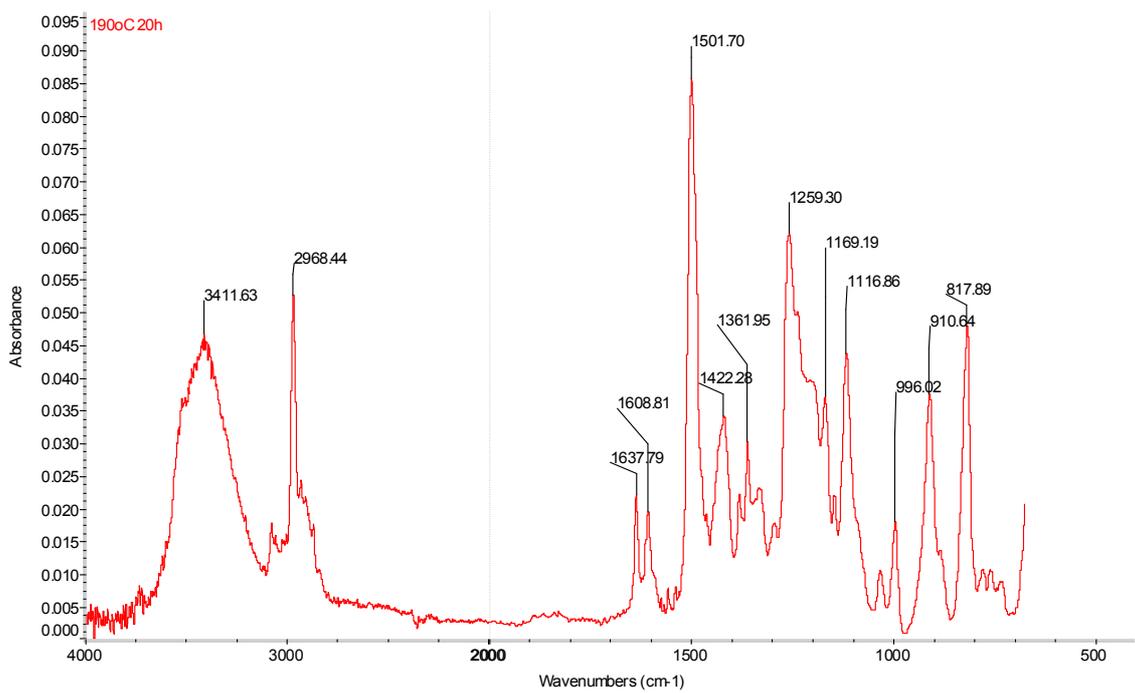


Figura B - 12: Espectro de infravermelho da amostra tratada a 190°C por 20 horas.

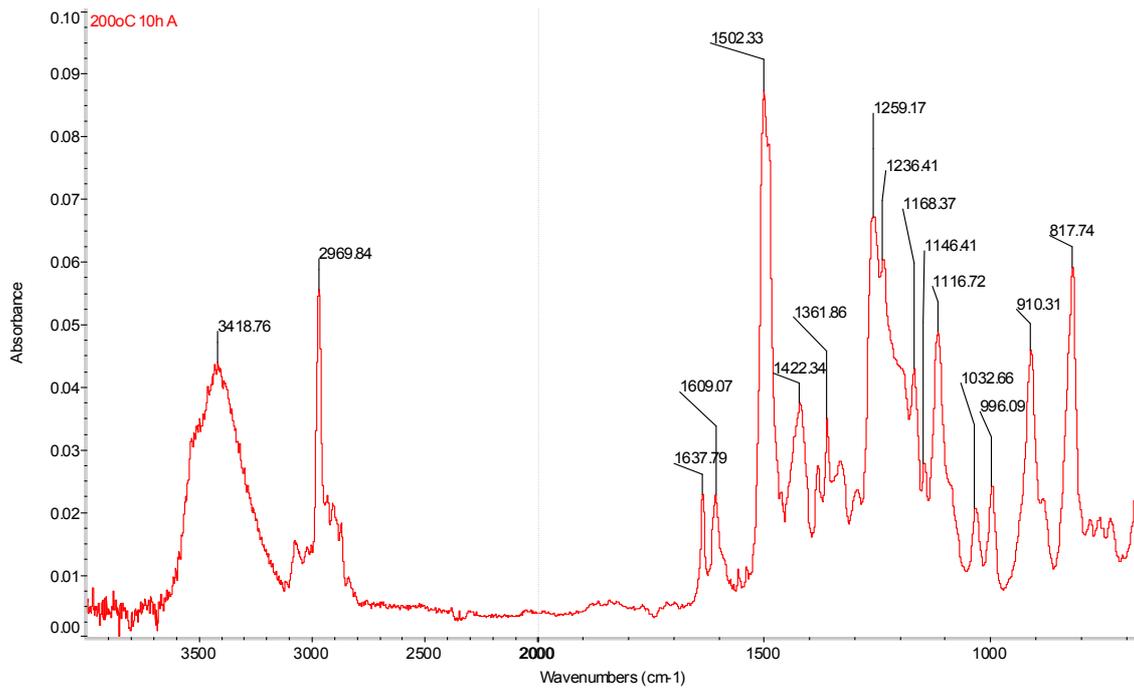


Figura B - 13: Espectro de infravermelho da amostra tratada a 200°C por 10 horas.

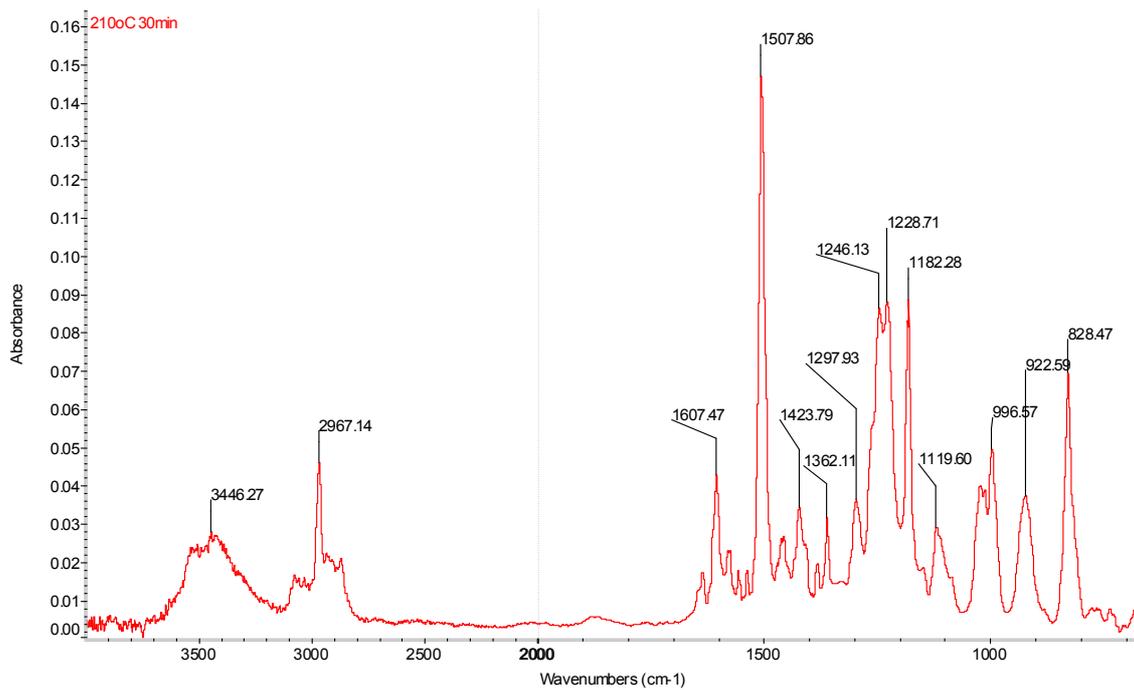


Figura B - 14: Espectro de infravermelho da amostra tratada a 210°C por 30 minutos.

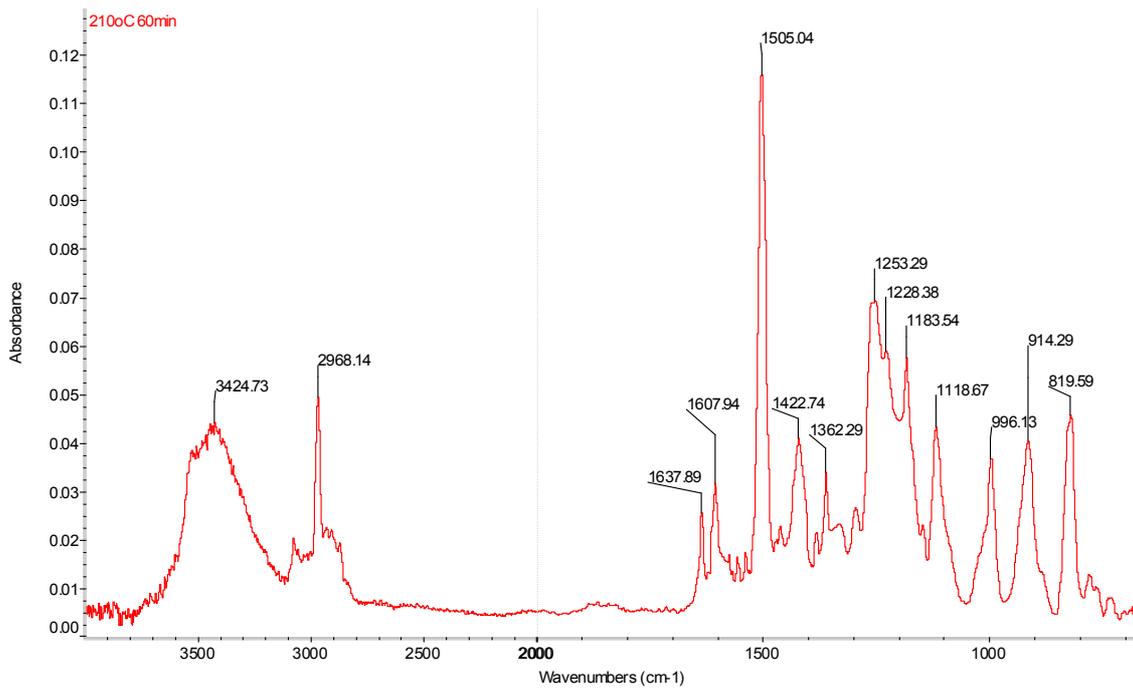


Figura B - 15: Espectro de infravermelho da amostra tratada a 210°C por 60 minutos.

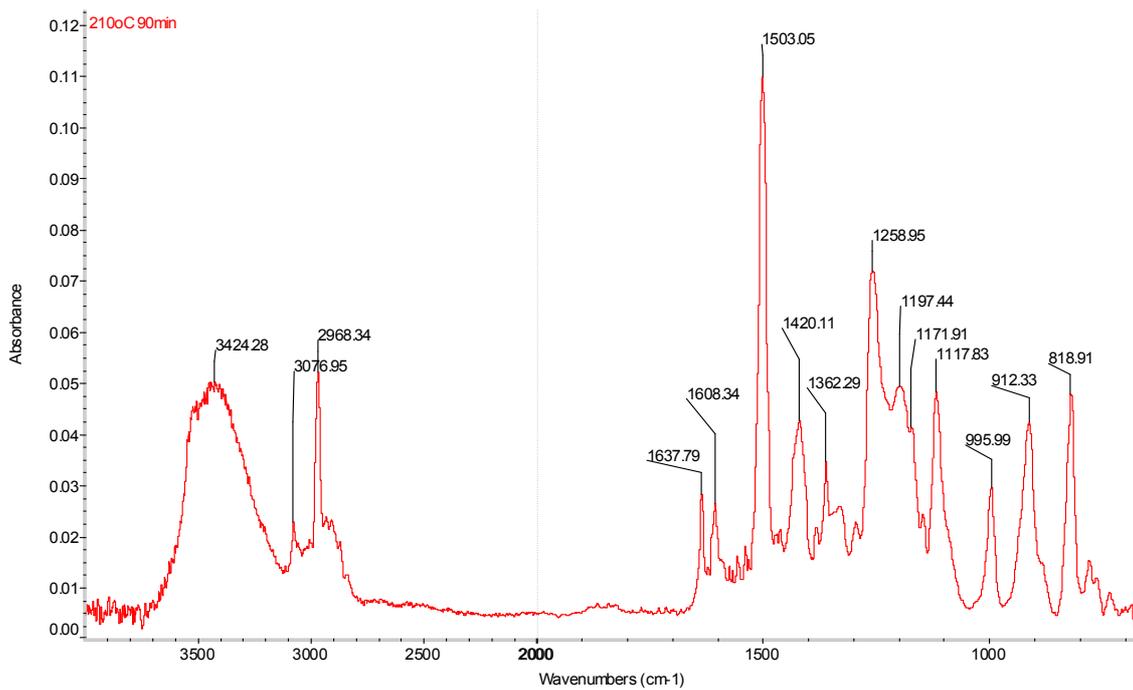


Figura B - 16: Espectro de infravermelho da amostra tratada a 210°C por 90 minutos.

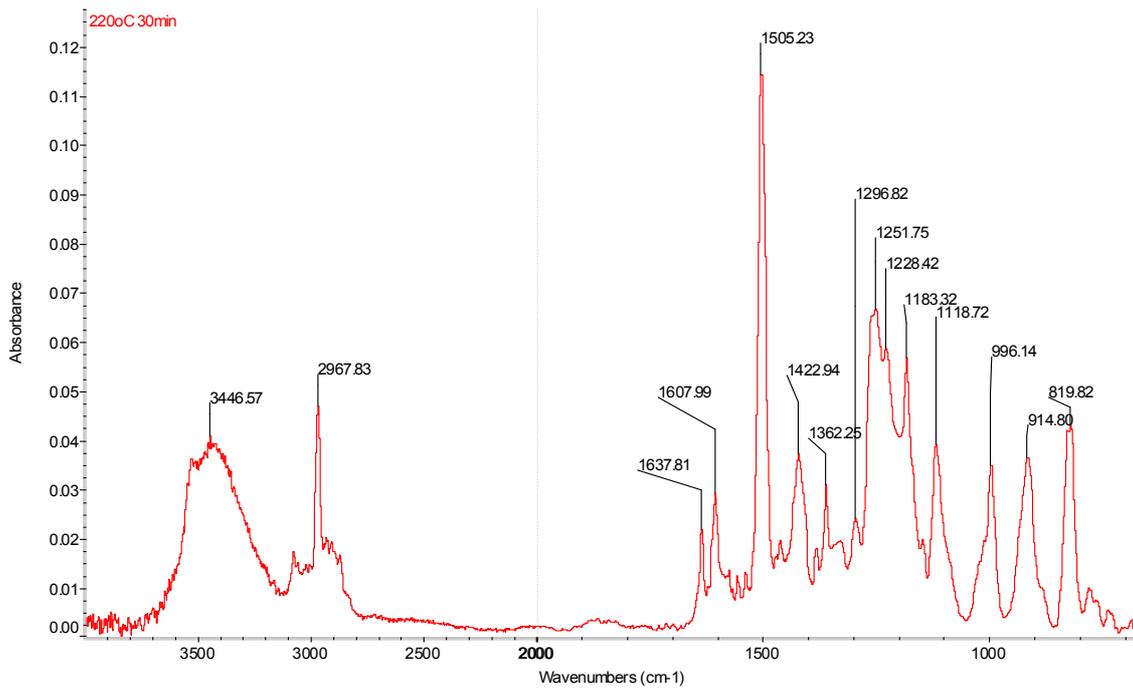


Figura B - 17: Espectro de infravermelho da amostra tratada a 220°C por 30 minutos.

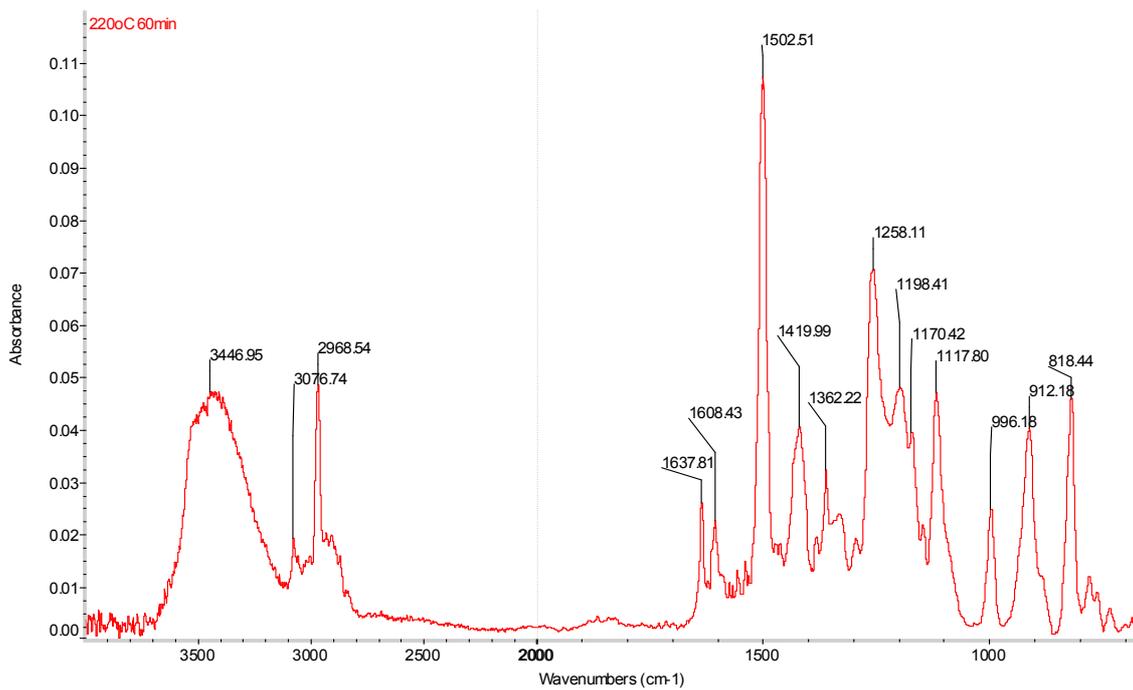


Figura B - 18: Espectro de infravermelho da amostra tratada a 220°C por 60 minutos.

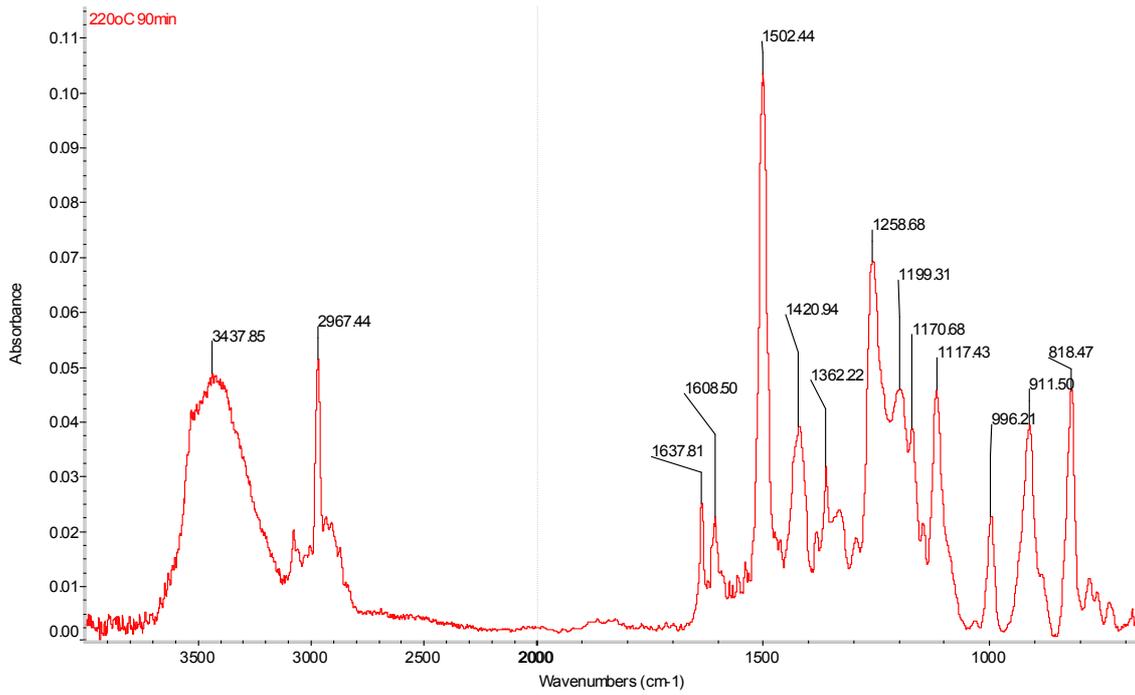


Figura B - 19: Espectro de infravermelho da amostra tratada a 220°C por 90 minutos.

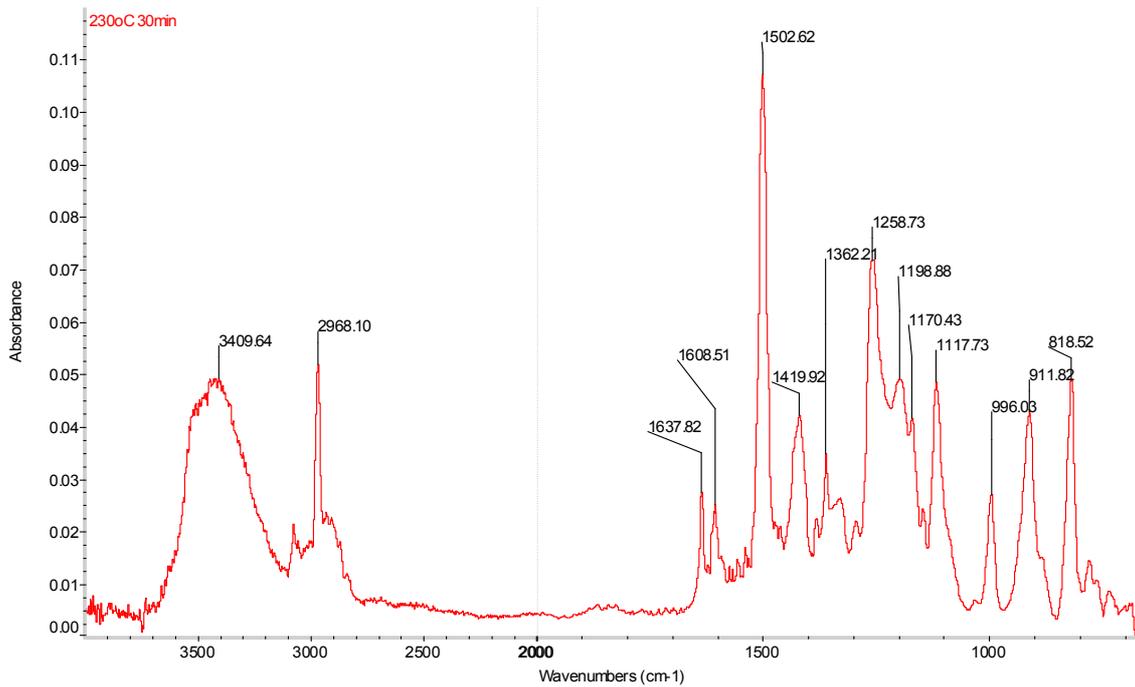


Figura B - 20: Espectro de infravermelho da amostra tratada a 230°C por 30 minutos.

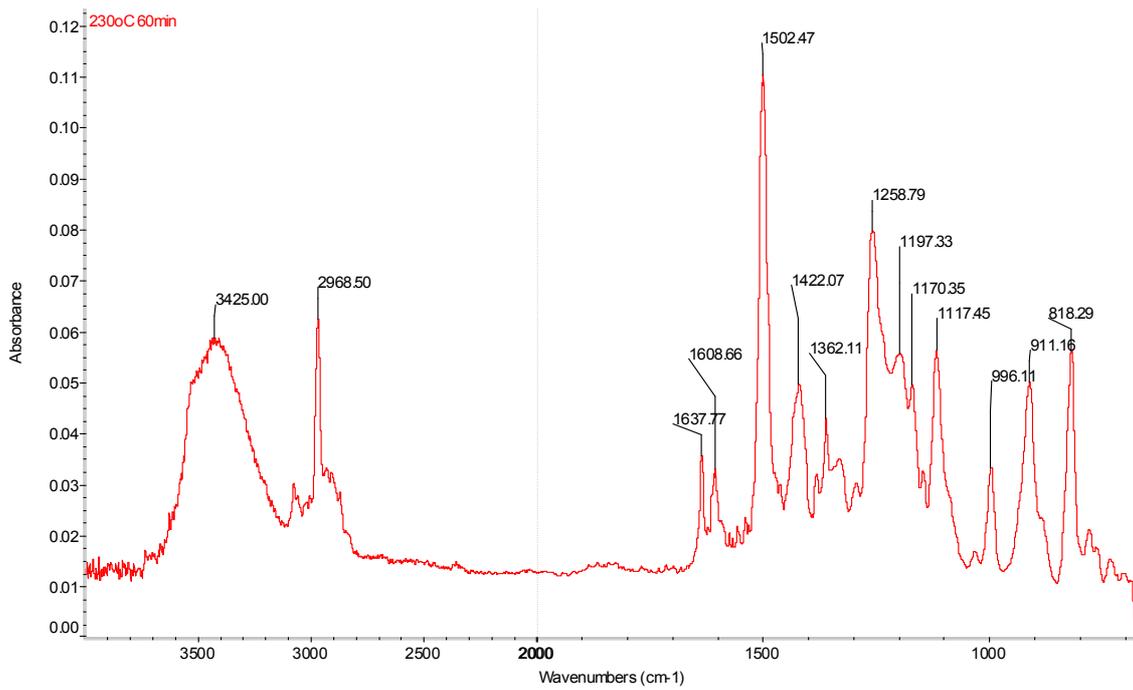


Figura B - 21: Espectro de infravermelho da amostra tratada a 230°C por 60 minutos.

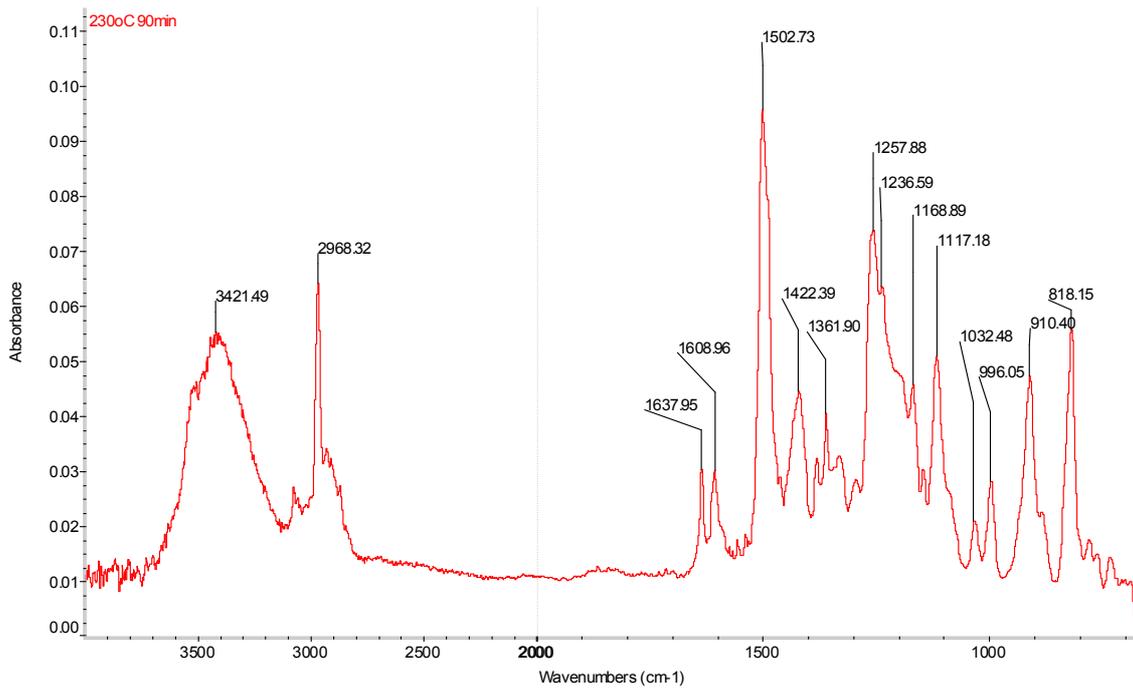


Figura B - 22: Espectro de infravermelho da amostra tratada a 230°C por 90 minutos.

ANEXO C. Resultados das análises cromatográficas

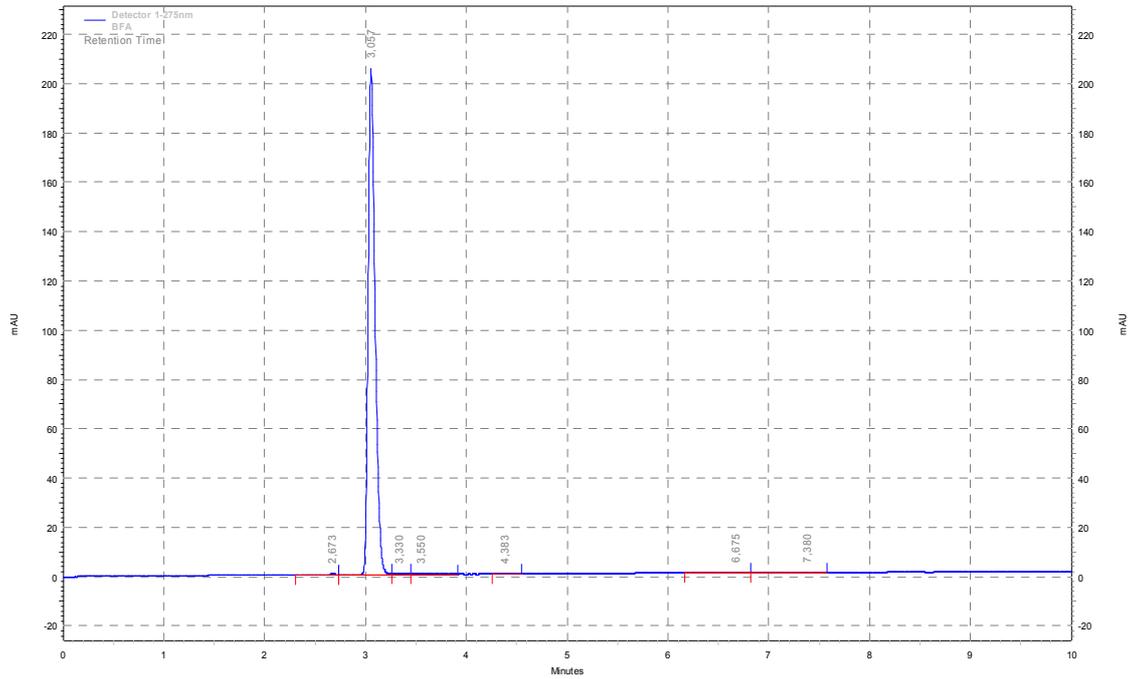


Figura C - 1: Cromatograma do BFA.

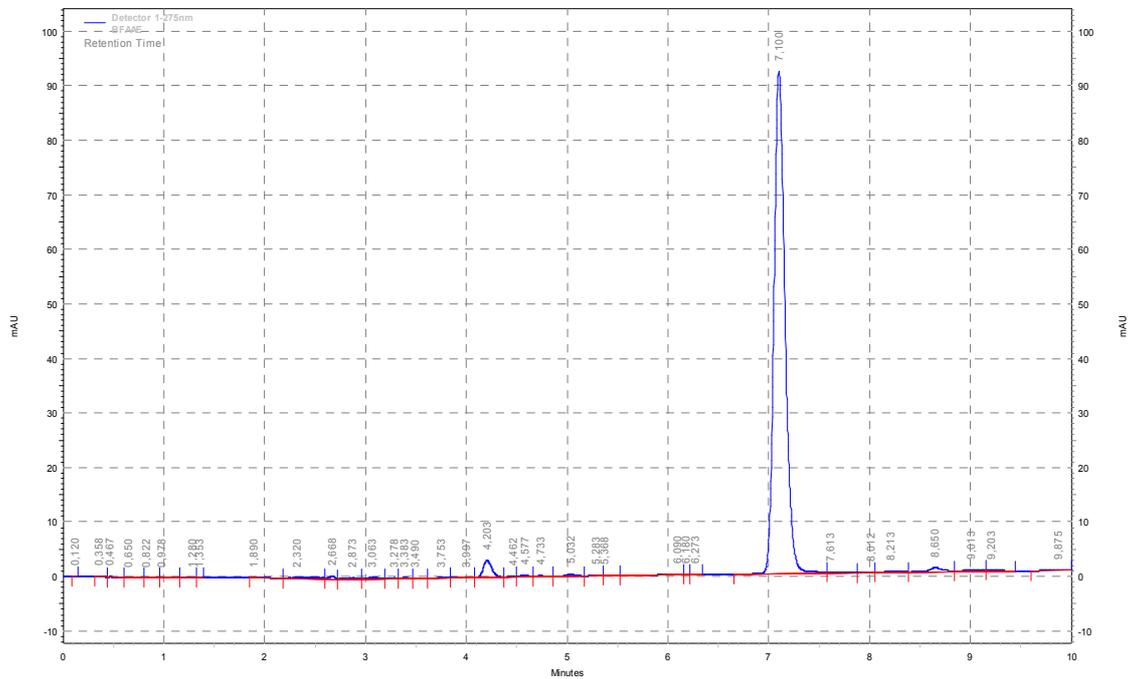


Figura C - 2: Cromatograma do BFAAE.

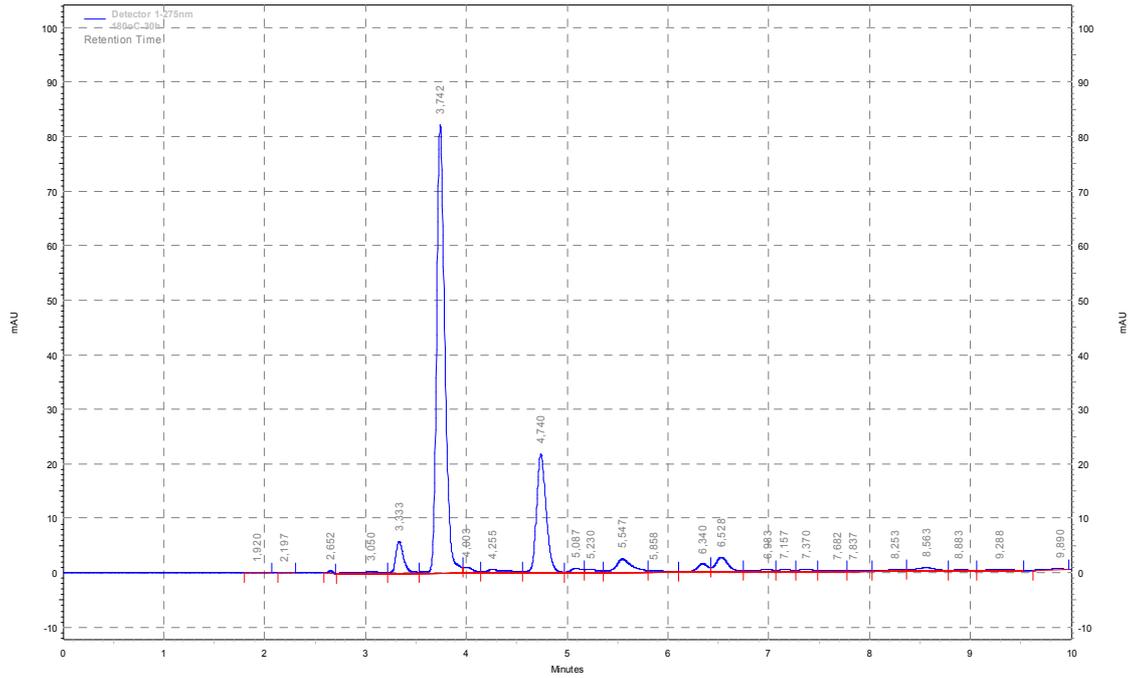


Figura C - 3: Cromatograma da amostra tratada a 180°C por 30 horas.

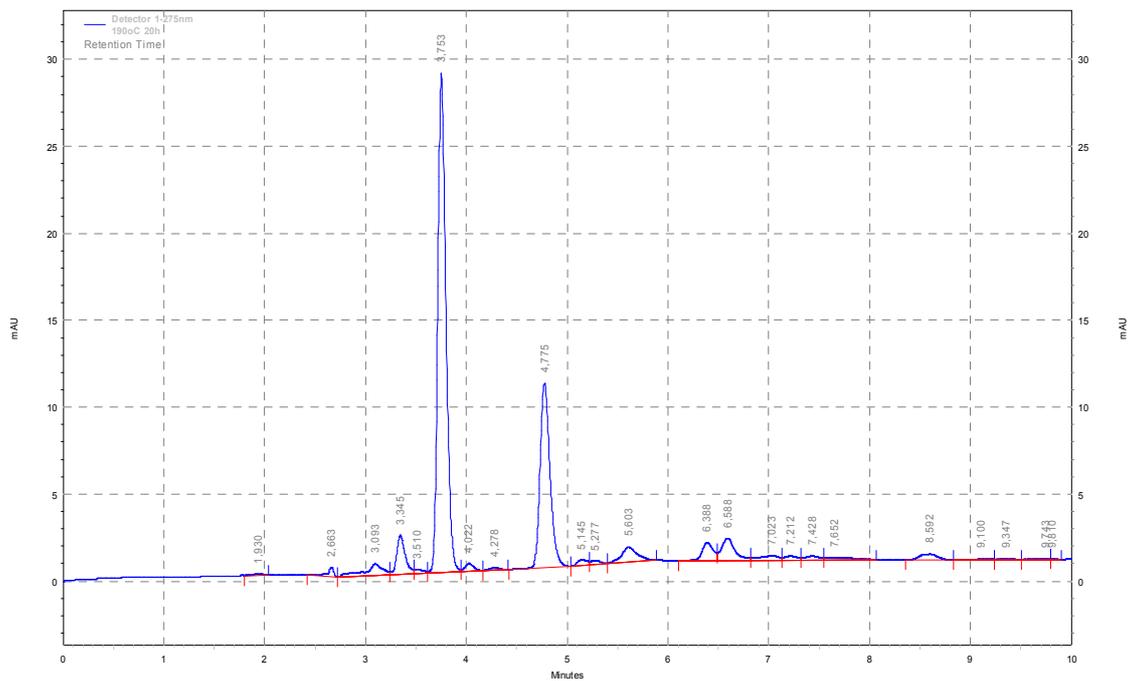


Figura C - 4: Cromatograma da amostra tratada a 190°C por 20 horas.

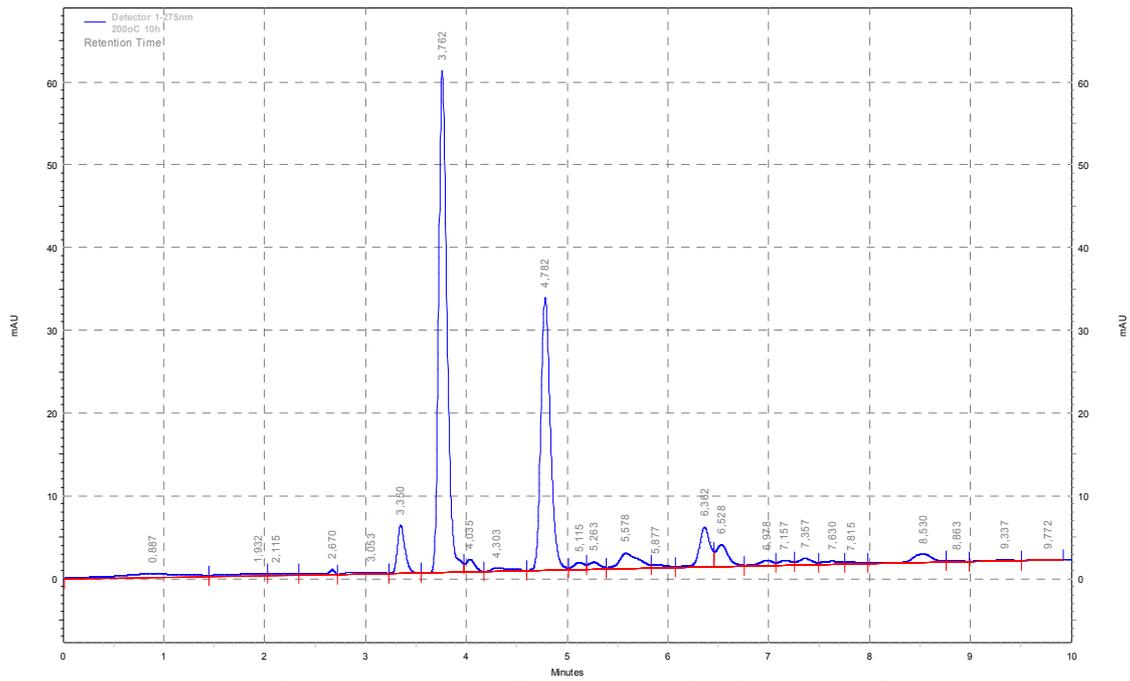


Figura C - 5: Cromatograma da amostra tratada a 200°C por 10 horas.

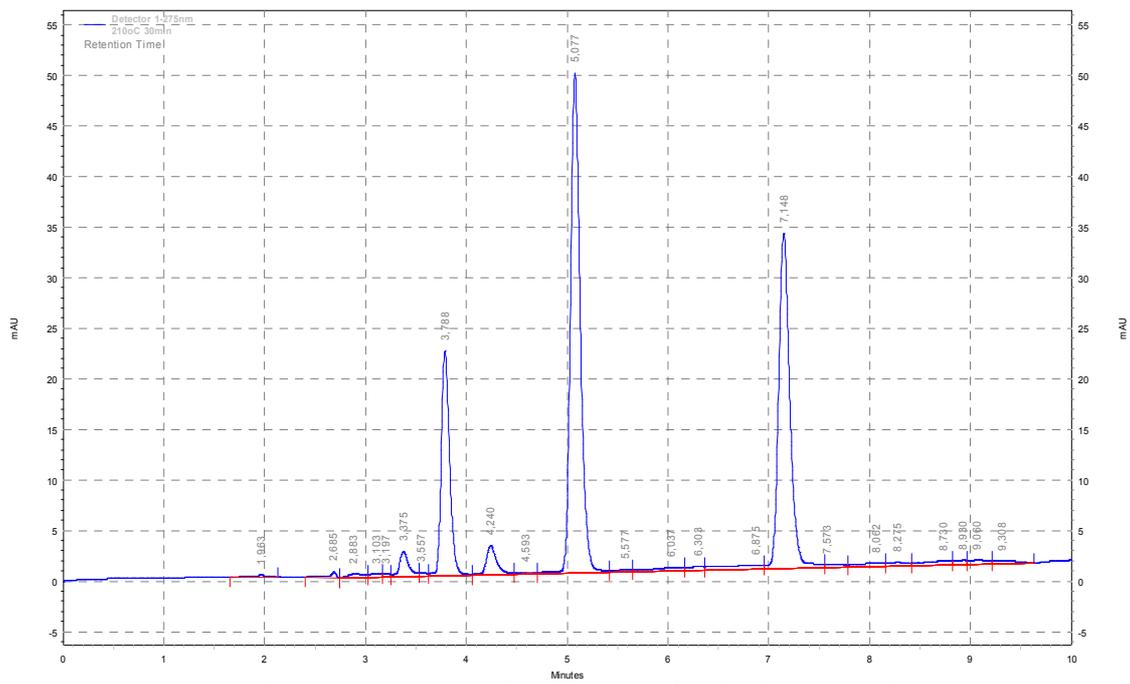


Figura C - 6: Cromatograma da amostra tratada a 210°C por 30 minutos.

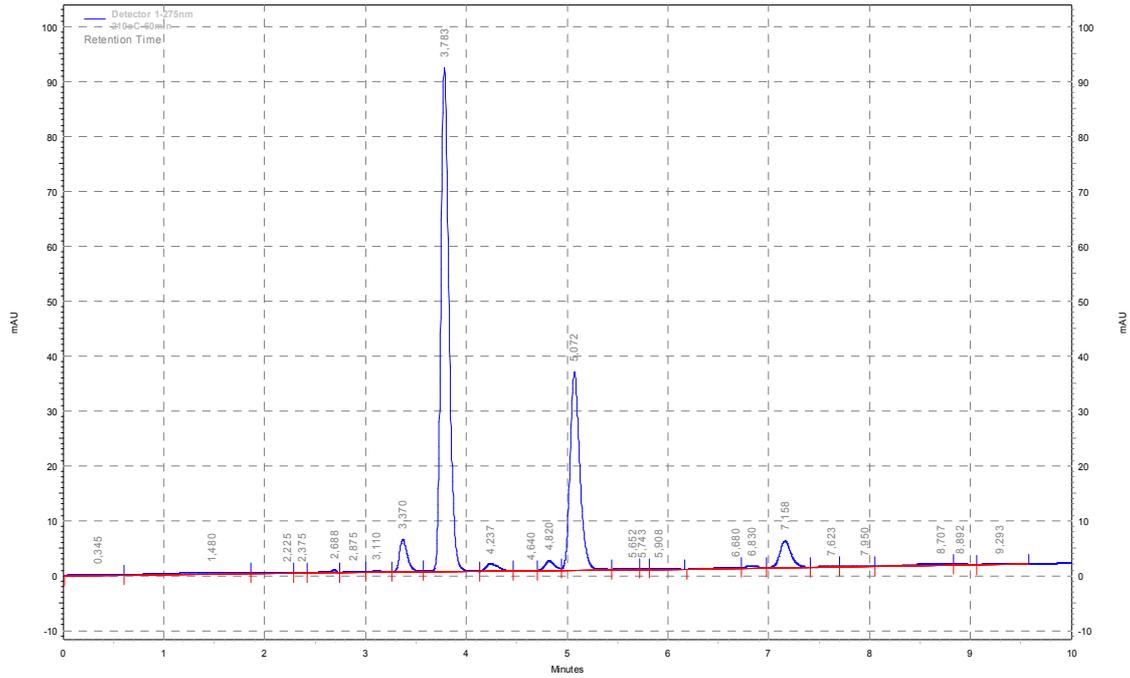


Figura C - 7: Cromatograma da amostra tratada a 210°C por 60 minutos.

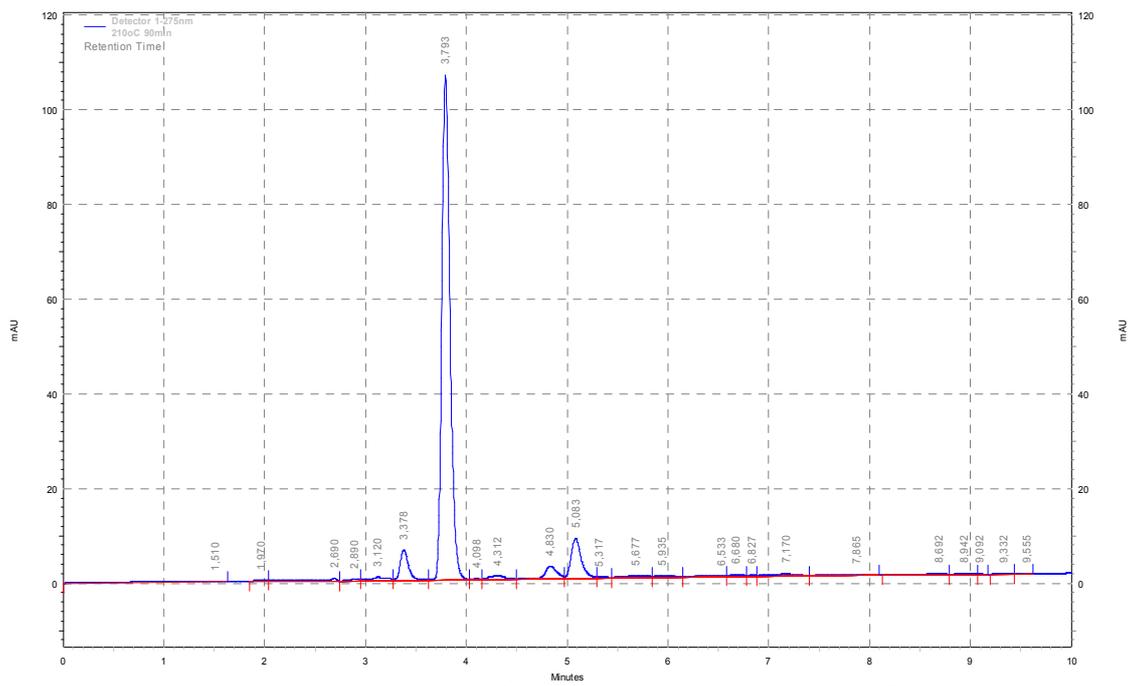


Figura C - 8: Cromatograma da amostra tratada a 210°C por 90 minutos.

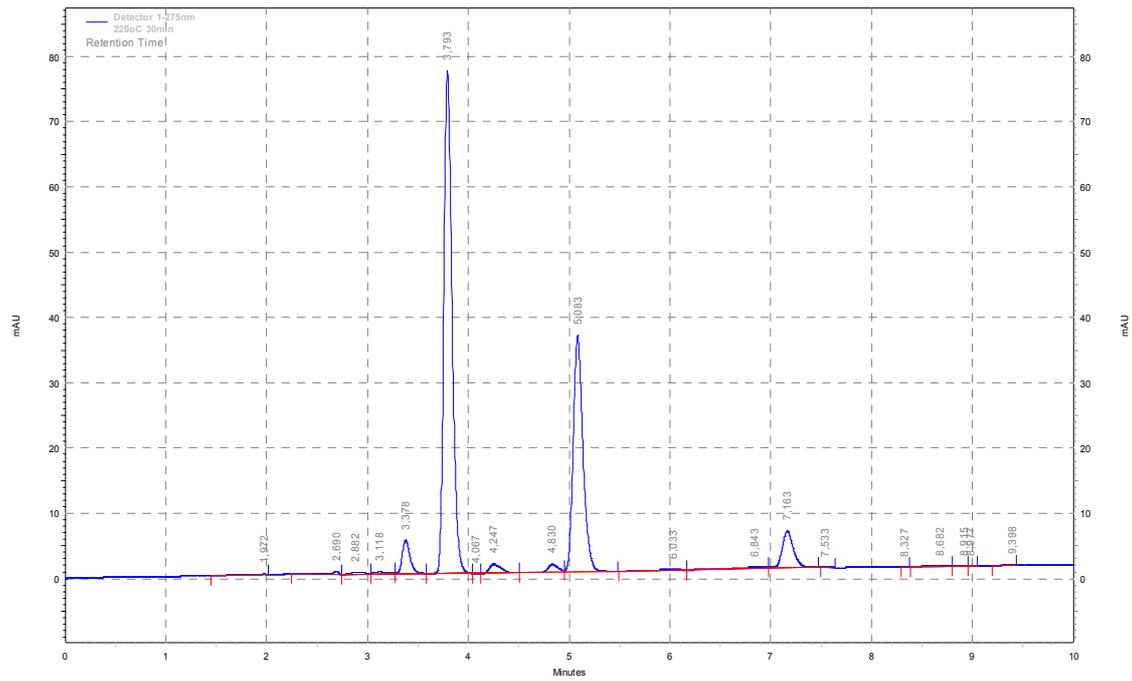


Figura C - 9: Cromatograma da amostra tratada a 220°C por 30 minutos.

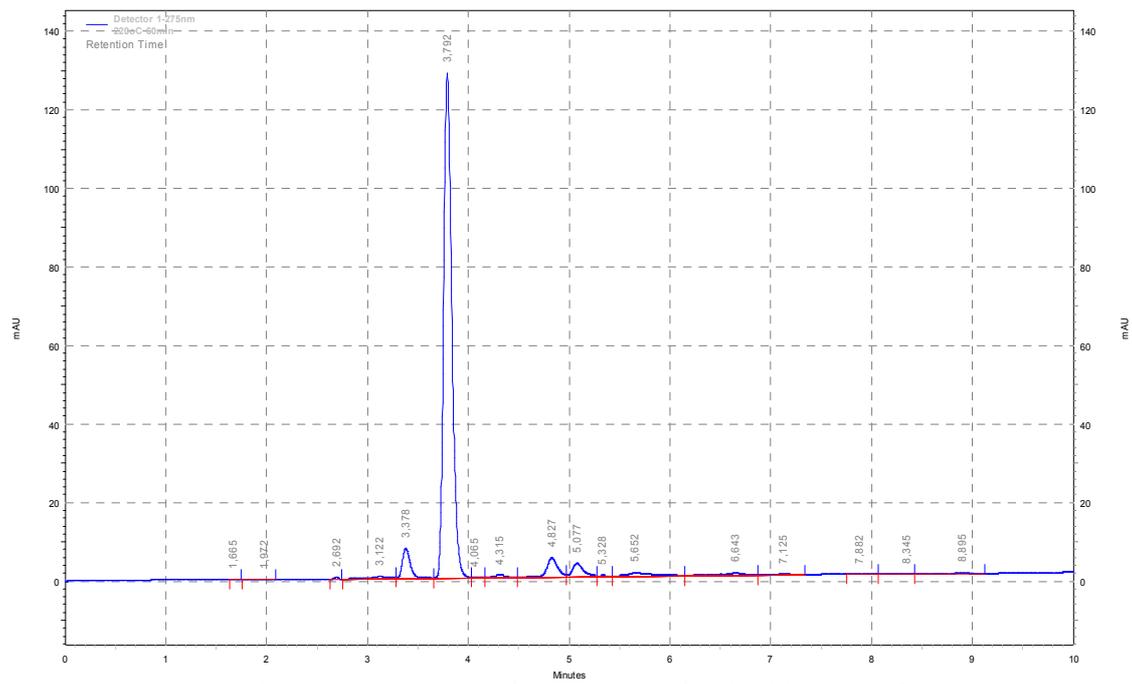


Figura C - 10: Cromatograma da amostra tratada a 220°C por 60 minutos.

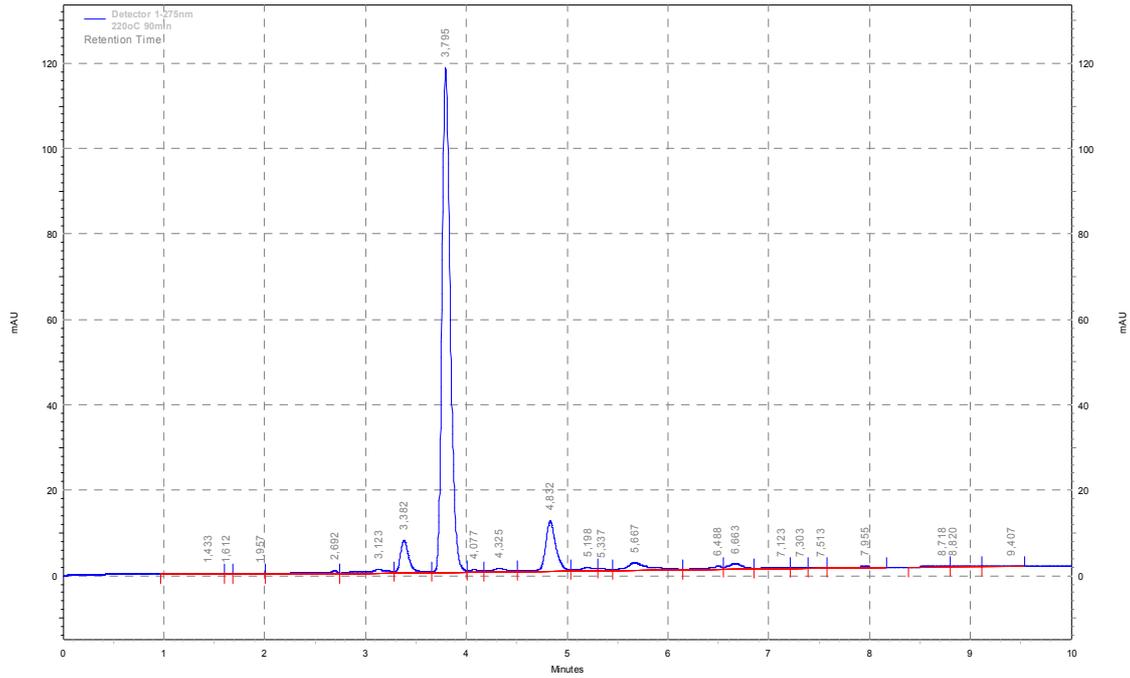


Figura C - 11: Cromatograma da amostra tratada a 220°C por 90 minutos.

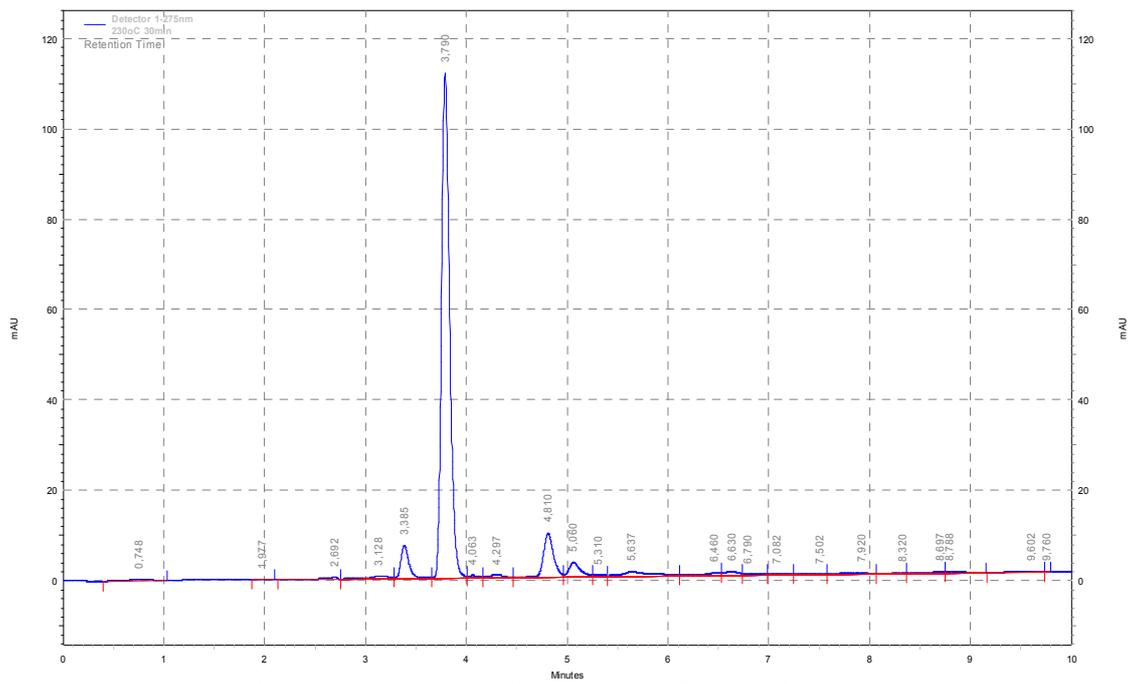


Figura C - 12: Cromatograma da amostra tratada a 230°C por 30 minutos.

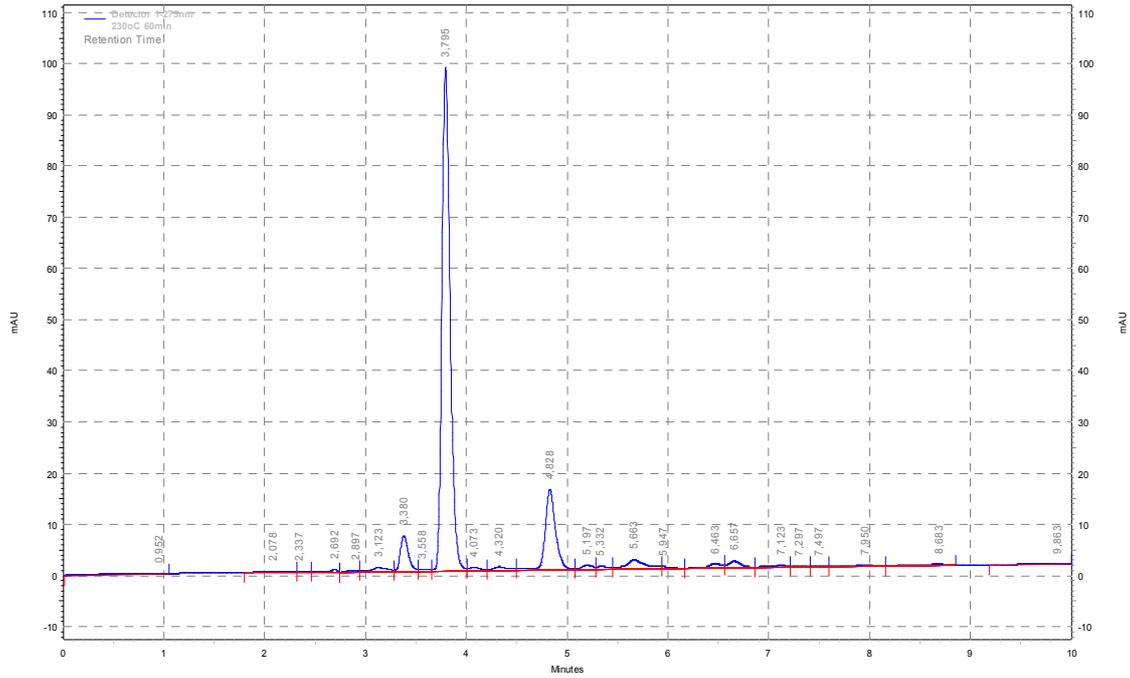


Figura C - 13: Cromatograma da amostra tratada a 230°C por 60 minutos.

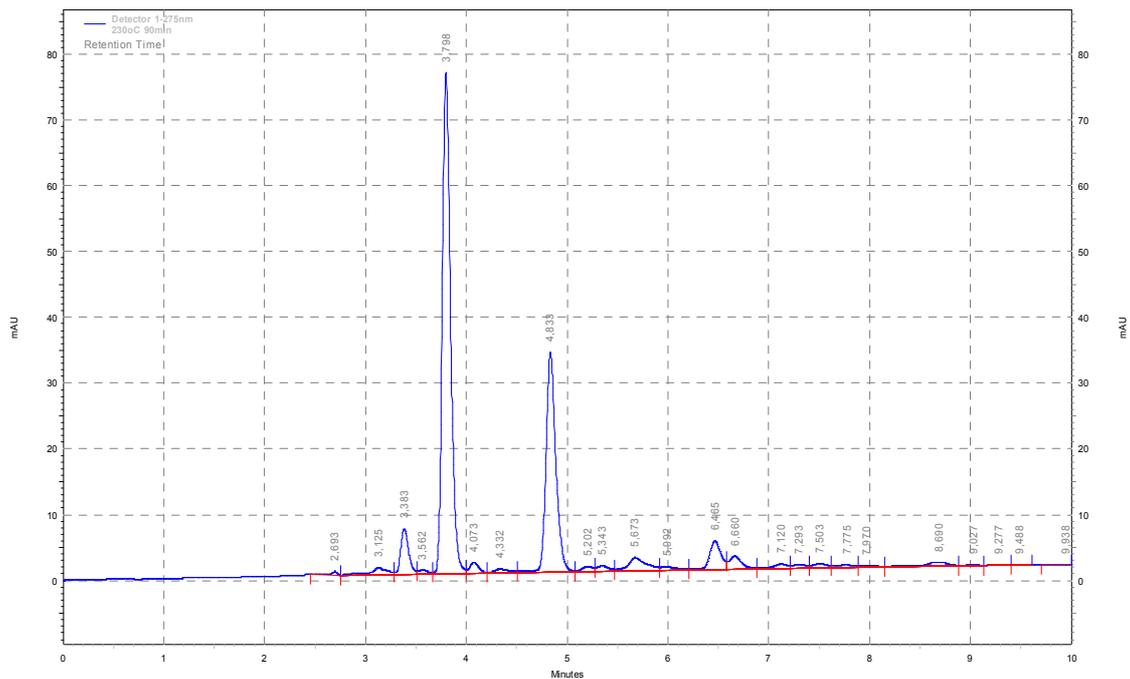


Figura C - 14: Cromatograma da amostra tratada a 230°C por 90 minutos.

