

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

Poli (éter éter cetona) Modificado Quimicamente: Preparação,  
Caracterização e Obtenção de Membranas de Condução Protônica

Mestrando: Thiago Ferreira da Conceição

Orientador: Alfredo Tibúrcio Nunes Pires

Florianópolis, Fevereiro de 2008

Thiago Ferreira da Conceição

Poli (éter éter cetona) Modificado Quimicamente: Preparação,  
Caracterização e Obtenção de Membranas de Condução Protônica

Dissertação submetida ao Curso de Pós-graduação em  
Química da Universidade Federal de Santa Catarina,  
como parte dos requisitos para obtenção do grau de  
Mestre em Química, área de concentração Físico-  
Química.

Orientador: Prof. Dr. Alfredo Tibúrcio Nunes Pires

Florianópolis –SC

2008

Poli (éter éter cetona) Modificado Quimicamente: Preparação,  
Caracterização e Obtenção de Membranas de Condução Protônica

---

Thiago Ferreira da Conceição

Esta dissertação foi julgada para a obtenção do título de Mestre em Química

---

Prof. Dr. Ademir Neves  
Coordenador da Pós-graduação em Química

Banca Examinadora

---

Prof. Dr. Alfredo Tibúrcio Nunes Pires

---

Prof. Dr. Nito Ângelo Debacher

---

Prof. Dr. José Roberto Bertolino

---

Prof. Dr. Josiel Barbosa Domingos

*Dedico este trabalho a Deus e à  
minha família*

*“Agrada-te do SENHOR e Ele satisfará os  
desejos do seu coração”*

Sl 37:4

## Agradecimentos

Acima de tudo agradeço a Deus por ter me dado todas as condições de realizar este trabalho, desde a saúde até a paz de espírito.

Ao professor Alfredo pela amizade e a orientação durante todo esse período no qual trabalhamos juntos, que foi fundamental na minha formação.

Aos professores Bertolino e Guilherme pelas conversas científicas e sugestões durante a elaboração de trabalhos e também pela amizade.

Ao professor Joussef pelo seu auxílio e sugestões na parte relacionada à hidrogenação catalítica e à participação na elaboração de um artigo.

Aos doutorandos Sandro e Luciano pelo auxílio na hidrogenação catalítica.

À todos os amigos e colegas do laboratório POLIMAT (grupo de estudos em materiais poliméricos) em especial: Maria, Paula, Larissa, Karine, Carol, Rodrigo e Richard que proporcionaram um ambiente de trabalho muito agradável e pelas valiosas discussões científicas e conversas descontraídas.

Aos meus queridos pais Eleutério e Vera Lúcia, ao irmão, irmãs e sobrinha pelo apoio e amor durante todos esses anos.

A minha amada namorada Andréa pelo seu amor e carinho, que foram fundamentais para que eu pudesse realizar esse trabalho.

Aos amigos Saulo, Ricardo, Anderson, Andreza, Roberta, Francis, Elisa entre outros que me proporcionaram momentos de muita diversão e crescimento espiritual.

À UFSC e a todos os professores do departamento de Química, que me transmitiram os seus conhecimentos ao longo desses anos.

Ao CNPq pela bolsa de mestrado.

## Sumário

<b>Banca Examinadora</b> .....	iii
<b>Agradecimentos</b> .....	vi
<b>Sumário</b> .....	vii
<b>Lista de Figuras</b> .....	viii
<b>Lista de Tabelas</b> .....	x
<b>Lista de Abreviações</b> .....	xi
<b>Resumo</b> .....	xii
<b>Abstract</b> .....	xiii
<b>1 – Introdução</b> .....	1
<b>2 – Revisão Bibliográfica</b> .....	2
2.1. Funcionamento da célula a combustível .....	2
2.2. A membrana de troca protônica (PEM) .....	5
2.3 A condução protônica na PEM .....	6
2.4. Preparação de Compósitos .....	9
2.5. Síntese e modificação química de polímeros .....	9
<b>3- Objetivos</b> .....	14
<b>4 – Experimental</b> .....	15
4.1. Materiais .....	15
4.2. Nitração do PEEK .....	15
4.3. Preparação do NH <sub>2</sub> PEEK .....	15
4.4. Sulfonação do NPEEK .....	16
4.5. Redução da carbonila do PEEK .....	16
4.6. Sulfonação do PEEK-OH .....	16
4.7. Análise espectroscópica .....	17
4.8. Análise térmica .....	17
4.9. Preparação das membranas .....	18
4.10. Determinação da condução protônica .....	19
4.11. Absorção de água .....	20
<b>5 – Resultados e discussão</b> .....	21
5.1. Nitração .....	21
5.2. Sulfonação do composto nitrado .....	29
5.3. Redução da carbonila .....	39
5.4. Sulfonação do PEEK-OH .....	43
5.2. Preparação do NH <sub>2</sub> PEEK .....	49
<b>6 – Conclusões</b> .....	54
<b>8 – Referências Bibliográficas</b> .....	57

## Lista de Figuras

Figura 1. Esquema representativo da produção de energia elétrica de uma célula a combustível com membrana de troca protônica.....	3
Figura 2. Estrutura química da unidade monomérica do Náfion.....	6
Figura 3. Esquema representativo do mecanismo de condução protônica. (a) Os grupos sulfônicos não estão dissociados e não há nenhum próton em excesso. (b) Os grupos sulfônicos liberam o próton que é estabilizado pelas moléculas de água e conduzido para outro grupo sulfônico próximo. A utilização de hidrogênio umidificado impede que a membrana seque no ânodo (c) O próton proveniente do combustível liga-se ao grupo sulfônico ocorrendo a troca de prótons.....	7
Figura 4. Equilíbrio entre os íons “Zundel” e “Eigen”, responsáveis pela condução protônica da água. Os pontos em preto representam hidrogênios enquanto que as bolas brancas representam oxigênio. A região escura indica as moléculas que formam os dois íons [13,14].....	8
Figura 5. Estrutura química da unidade monomérica de alguns polímeros que têm sido utilizados como possíveis substitutos do Nafion.....	11
Figura 6. Cella de vidro utilizada nas medidas de condução protônica [32].....	19
Figura 7. Estrutura de ressonância da unidade monomérica do PEEK.....	21
Figura 8. (a) Formação o eletrófilo nitrônio <i>in situ</i> . (b) Reação do o anel aromático do segmento hidroquinona com o eletrófilo e formação do NPEEK através da abstração do próton pela ação de uma base (provavelmente $\text{HSO}_4^-$ ).....	22
Figura 9. Espectros de infravermelho do PEEK e do NPEEK 247 e NPEEK 93.....	24
Figura 10. Espectro de $^{13}\text{C}$ RMN do NPEEK 69.....	25
Figura 11. Espectro de $^{13}\text{C}$ do NPEEK 247.....	26
Figura 12. Curvas de decomposição do PEEK, NPEEK 69, NPEEK 93 e NPEEK247.....	27
Figura 13. Curva de DSC para o NPEEK 93 e NPEEK 81. A temperatura de transição vítrea corresponde ao ponto médio da mudança de linha base.....	28
Figura 14. Esquema representativo da sulfonação do NPEEK.....	29
Figura 15. Espectros de infravermelho dos PEEK nitrados-sulfonados. (a) Grau de nitração de 81 %. (b) grau de nitração de 23 %.....	31
Figura 16. Espectro de $^{13}\text{C}$ RMN do (a) SNPEEK 72/23 e (b) SNPEEK 35/81. Os números sem (‘) correspondem ao PEEK não substituído. Os sinais não numerados na Figura b corresponde aos mesmos sinais numerados na Figura 16a.....	33

Figura 17. Espectro de $^1\text{H}$ RMN para o SNPEEK 43/23, SNPEEK 58/23 e SNPEEK 72/23. O “ $\text{H}_n$ ” indica sinais referentes ao anel nitrado. ....	34
Figura 18. Curvas termogravimétricas dos (a) SNPEEK GN 81 e (b) SNPEEK GN 2336	
Figura 19. Curvas de DSC para o SNPEEK 25/81 e SNPEEK 72/23.....	37
Figura 20. Curvas de tensão versus corrente para as membranas de SNEEPK 58/23 e SNPEEK 53/23.....	38
Figura 21. Esquema representativo da redução da carbonila do PEEK. ....	39
Figura 22. Espectro de $^{13}\text{C}$ RMN de amostras sólidos do (a) PEEK-OH e (b) PEEK. ...	40
Figura 23. Equilíbrio entre o PEEK-OH e o carbocátion, presente em soluções fortemente ácidas de PEEK-OH.....	41
Figura 24. Espectro de UV-Vis para o PEEK-OH.....	42
Figura 25. Curvas termogravimétricas do PEEK e do PEEK-OH.....	42
Figura 26. Espectros de infravermelho do PEEK e dos produtos da sulfonação do PEEK-OH.....	44
Figura 27. Espectro de $^{13}\text{C}$ RMN do SPEEK-OH 66.....	45
Figura 28. (a) Estrutura do polímero preparado. (b) Espectro de $^1\text{H}$ RMN para o SPEEK-OH 66.....	46
Figura 31. Curvas de tensão versus corrente para as membranas de SPEEK-OH 53 e SPEEK-OH 66.....	48
Figura 32. Possível sequência de reação da redução do grupo nitro para o grupo amina.....	51
Figura 33. Espectros de infravermelho do PEEK, NPEEK 83 e $\text{NH}_2\text{PEEK}$ 83.....	51
Figura 34. Curvas termogravimétricas para o PEEK, NPEEK83, $\text{NH}_2\text{PEEK}$ 69 e $\text{NH}_2\text{PEEK}$ 83.....	52
Figura 35. Exemplos de novos polímeros ácidos que podem ser preparados através do $\text{NH}_2\text{PEEK}$ . Nesta Figura, “X” representa um halogênio.....	53

## Lista de Tabelas

Tabela 1. Alguns tipos de células a combustível e suas características quanto ao eletrólito, combustível e aplicações.....	3
Tabela 2. Condições das reações de nitração e o grau de nitração dos respectivos produtos .....	23
Tabela 3. Temperatura de reação e grau de sulfonação dos polímeros sulfonados.....	30
Tabela 4. Resultados da análise de condução protônica para os SNPEEK.....	38
Tabela 5. Condições e resultados da sulfonação do PEEK-OH. ....	43
Tabela 6. Resultados da condução protônica para o SPEEK-OH .....	49

## Lista de Abreviações

PEEK	Poli(éter éter cetona)
NPEEK	Poli(éter éter cetona) nitrado
GN	Grau de nitração
GS	Grau de sulfonação
GSB	Grau de sulfonação do segmento benzofenona
SNPEEK (x/y)	Poli(éter éter cetona) nitrado-sulfonado (GS/GN)
PEEK-OH	PEEK com o grupo carbonila reduzido
SPEEK-OH	PEEK-OH sulfonado
NH <sub>2</sub> PEEK	PEEK com o grupo amina
PEM	Membrana de troca protônica
PEMFC	Célula a combustível com membrana de troca protônica
DMF	Dimetil formamida
DMSO	Dimetil sulfóxido

## Resumo

Neste trabalho foram preparadas membranas de condução protônica de derivados do poli(éter éter cetona) [PEEK] comercial, visando sua aplicação em células a combustível. Os derivados PEEK nitrado [NPEEK], PEEK nitrado-sulfonado [SNPEEK], PEEK sulfonado com o grupo carbonila reduzido para hidroxila [SPEEK-OH] e o PEEK com o grupo amina [NH<sub>2</sub>PEEK] foram preparados e caracterizados por métodos espectroscópicos (infravermelho e ressonância magnética nuclear de <sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C) e análises térmicas (TGA e DSC). As membranas dos polímeros preparados foram caracterizadas quanto à condução protônica e absorção de água.

O PEEK nitrado-sulfonado [SNPEEK] foi preparado em diferentes graus de sulfonação e nitração, sendo que a o maior grau de sulfonação do segmento hidroquinona e benzofenona foram de 72 % e 16 %, respectivamente. O SNPEEK apresenta estabilidade térmica acima de 250 °C e uma temperatura de transição vítrea entre 150 e 190 °C dependendo do grau de sulfonação. Membranas desse polímero, preparadas por evaporação de solvente, apresentaram uma condutividade protônica na ordem de 10<sup>-2</sup> S cm<sup>-1</sup> e uma absorção de água maior que 20 % em massa.

O PEEK sulfonado com carbonila reduzida [SPEEK-OH] foi preparado em diferentes graus de sulfonação sendo o maior valor igual a 66 %, exclusivamente no segmento hidroquinona. O SPEEK-OH tem uma estabilidade térmica até 300 °C e uma temperatura de transição vítrea em torno de 200 °C. Membranas de SPEEK-OH preparadas por evaporação de solvente apresentaram uma condução protônica na ordem de 10<sup>-3</sup> S cm<sup>-1</sup> e valores de absorção de água em torno de 15 %.

O precursor NH<sub>2</sub>PEEK foi preparado em diferentes graus de substituição através da hidrogenação catalítica do PEEK nitrado. Esse composto apresentou uma estabilidade térmica acima de 100 °C, menor que a dos outros derivados devido a sua elevada basicidade.

Os valores de condução protônica, estabilidade térmica e absorção de água para as membranas de SNPEEK e SPEEK-OH são muito promissores quando comparados com os do Náfion e com os de outras membranas condutoras de prótons, podendo posteriormente ser utilizadas em protótipos para avaliação do seu desempenho em células a combustíveis.

## Abstract

In this study, proton conducting membranes of poly(ether ether ketone) [PEEK] derivatives were prepared for fuel cell applications. The derivatives nitrated PEEK [NPEEK], nitrated-sulfonated PEEK [SNPEEK], sulfonated PEEK with the reduced carbonyl group [SPEEK-OH], and PEEK with the amino group [NH<sub>2</sub>PEEK] were characterized by spectroscopic (FTIR, <sup>1</sup>H NMR and <sup>13</sup>C NMR) and thermal analyses (TGA and DCS). The membranes of the prepared polymers were characterized by proton conduction and water uptake.

The nitrated-sulfonated PEEK was prepared in different substitution degrees and the higher sulfonation degree of the hydroquinone segment was 72 % and the higher sulfonation degree of the benzophenone segment was 16 %. The SNPEEK has a thermal stability until 250 °C and a glass transition temperature (T<sub>g</sub>) between 150 and 190 °C, depending on the substitution degree. Membranes of this polymer were prepared by casting and showed proton conduction around 10<sup>-2</sup> S cm<sup>-1</sup> and water uptake higher than 20 %.

The sulfonated PEEK with the reduced carbonyl group [SPEEK-OH] was prepared in different sulfonation degrees which the higher was 66 %, exclusively in the hydroquinone segment. The SPEEK has a thermal stability until 300 °C and a glass temperature around 200 °C. Membranes of SPEEK-OH were prepared by casting and showed a proton conduction of 10<sup>-3</sup> S cm<sup>-1</sup> and water uptake around 15 %.

The precursor NH<sub>2</sub>PEEK was prepared in different substitution degrees by the catalytic hydrogenation of NPEEK. This compound showed a lower thermal stability, when compared to the others, due to its high basic character.

The proton conducting, thermal stability and water uptake of the prepared derivatives are good when compared to those of Nafion and other proton conducting membranes, what make these compounds promissory electrolytes for fuel cell applications.

## 1 – Introdução

A consolidação de um desenvolvimento sustentável que permita o crescimento econômico sem comprometer o meio ambiente e a disponibilidade dos recursos naturais, é um dos maiores desafios da sociedade mundial. Estudos sobre o aquecimento global, poluição do meio ambiente e a escassez das fontes de energia já deixaram de serem vistos como meras especulações de ambientalistas e passaram a ser tema de conferências internacionais em todo o mundo, impulsionando a criação de novas políticas que regulamentam a emissão de gases estufas e incentivam o desenvolvimento de energias limpas e renováveis. Uma das maiores expressões da preocupação mundial com o clima é o Protocolo de Quioto, criado em 1997 na cidade japonesa de mesmo nome, que propõe a diminuição de 7 % na emissão de gases poluentes até 2012 em relação aos níveis de 1990.

Os dois maiores responsáveis por emissões de gases estufa são os setores de energia elétrica e transporte que queimam carvão mineral e combustíveis fósseis derivados do petróleo, contribuindo com cerca de 40 % e 50 % do total das emissões, respectivamente. A tendência mundial é que a demanda por energia elétrica e por automóveis cresça em conjunto com o crescimento populacional e econômico, o que resultaria em um aumento na taxa de emissão de dióxido de carbono ao invés de sua redução [1].

Além da questão da emissão de gases estufa, outro tema central na discussão sobre o desenvolvimento sustentável é a disponibilidade dos recursos naturais para as próximas gerações. O petróleo e o carvão mineral são fontes de energia não renováveis, ou seja, de quantidade limitada, e se esgotarão dentro de alguns anos. Para evitar que o esgotamento dessas fontes de energia resulte em falta de energia para a sociedade, é necessário o desenvolvimento e aprimoramento de fontes de energias renováveis, que possam substituir o petróleo e o carvão suprindo a demanda exigida. A transição da energia baseada na combustão de carvão e combustíveis fósseis para energias limpas e renováveis é, portanto, algo primordial tanto para garantir a disponibilidade de energia no futuro como para preservar o meio ambiente.

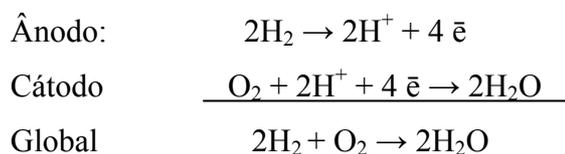
No setor de produção de eletricidade há alternativas como a energia hidroelétrica, que já tem aplicação, sobretudo no Brasil, e as energias eólica e solar que estão gradualmente entrando no mercado energético mas ainda enfrentam obstáculos como custos elevados e a desconfiança da sociedade devido à dependência que essas

fontes de energia têm do clima [2,3]. No setor automobilístico as opções são os combustíveis menos poluentes como o etanol e o gás natural, que são renováveis e emitem menos carbono. Muitos incentivos em pesquisa e desenvolvimento têm buscado desenvolver tecnologias para automóveis que não se baseiem na combustão interna, tendo zero de emissão e é dentro dessa categoria que se inserem as células a combustível.

## 2 – Revisão Bibliográfica

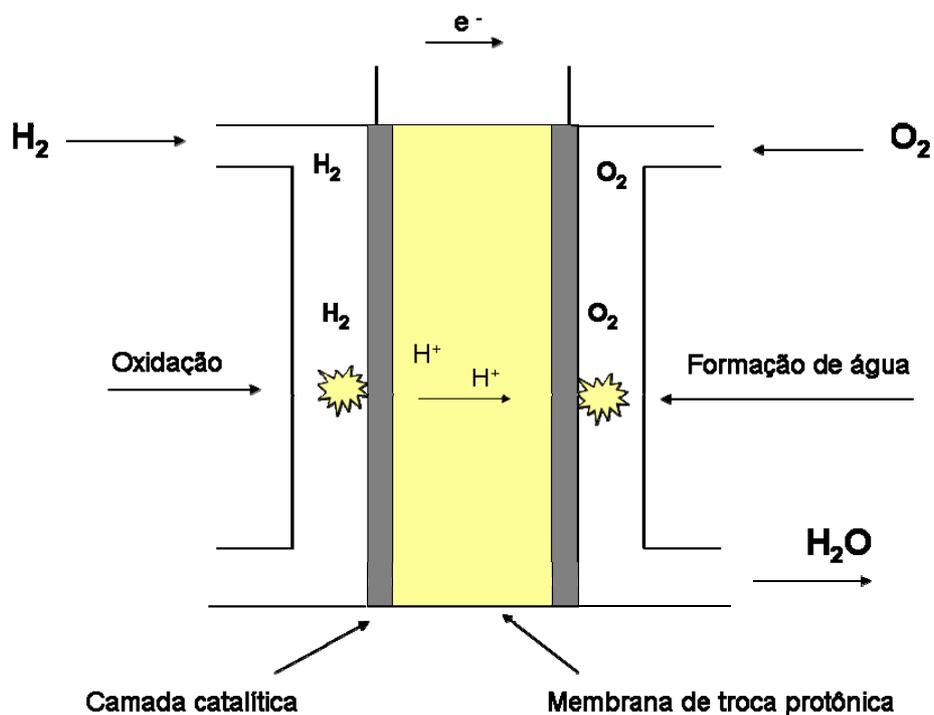
### 2.1. Funcionamento da célula a combustível.

A célula a combustível é um dispositivo que converte energia química em elétrica, gerando apenas água e calor como subprodutos quando o combustível utilizado é o hidrogênio. Dentre os diversos tipos existentes, a célula a combustível com membrana de troca protônica (PEMFC), também chamada de célula a combustível com polímero sólido (SPFC), é a que apresenta melhores características para aplicação em automóveis, tendo como componente principal o conjunto membrana eletrodo (MEA) constituído de uma membrana de troca protônica entre duas camadas catalíticas [4]. O processo de produção de energia elétrica ocorre através da oxidação do combustível no ânodo da camada catalítica (geralmente constituída de platina) que libera elétrons para um circuito externo, enquanto que os prótons migram pela membrana até o cátodo, se combinando com oxigênio e elétrons formando água, conforme o esquema ilustrativo da Figura 1. As semi-reações que ocorrem no cátodo e no ânodo e a equação geral da célula são mostradas a seguir:



A célula a combustível com membrana de troca protônica surgiu na década de 60, sendo resultado de mais de um século de estudos que começaram com William R. Grove, cientista britânico, que em 1839 descobriu o seu princípio de funcionamento através de um aparato denominado de “bateria voltaica gasosa” [5]. Diversos

dispositivos inspirados na bateria voltaica de Grove foram desenvolvidos nos anos subseqüentes resultando em diversos tipos de células a combustível, como mostrado na Tabela 1. Como já comentado, a PEMFC é a que apresenta melhores características para aplicação em automóveis, devido a sua baixa temperatura de operação em comparação com as demais, elevada densidade de potência e facilidade de manuseio [4,5].



**Figura 1.** Esquema representativo da produção de energia elétrica de uma célula a combustível com membrana de troca protônica.

**Tabela 1.** Alguns tipos de células a combustível e suas características

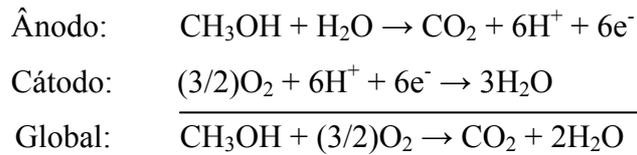
Tipo de Célula a combustível	Eletrólito	Temperatura de operação ( $^{\circ}C$ )	Combustível	Eficiência (%)	Aplicações
PEMFC	Membrana de troca protônica	50-110	Hidrogênio	65	Automóveis
AFC	Solução básica de KOH	60-120	Hidrogênio	35-55	Veículos militares e espaciais
PAFC	Ácido Fosfórico	$\sim 220$	Hidrogênio	50	-
SOFC	Óxidos Sólidos	$\sim 1000$	Hidrocarboneto e Hidrogênio	50	Fontes estacionárias

Além de ter um funcionamento totalmente isento de gases poluentes, a PEMFC apresenta outras vantagens para o ramo automobilístico quando comparadas com os atuais motores de combustão interna (CI), como por exemplo:

1. Maior eficiência. A PEMFC converte até 65% da energia do combustível em energia elétrica, enquanto que os motores CI têm uma eficiência de cerca de 30%.
2. Funcionamento silencioso.
3. Manutenção simples
4. Flexibilidade nos projetos. Os carros com célula a combustível não necessitam de diversos subsistemas hidráulicos e mecânicos presentes em carros com motor de combustão interna, o que confere uma maior flexibilidade nos projetos e permite uma maximização do espaço interno do automóvel [7].

Diante de todas essas vantagens montadoras como Honda, Toyota e General Motors já construíram protótipos e anunciaram planos de comercializar veículos com essa tecnologia entre 2010 e 2020. Em 2005 já havia cerca de 700 veículos movidos a célula a combustível sendo testados em todo o mundo, além de trinta ônibus da empresa DaimlerChrysler trafegando em cidades européias. Entre os incentivos governamentais, destaca-se o programa californiano “Hydrogen Highway” que pretende construir 200 postos de hidrogênio nesse estado para incentivar o desenvolvimento dessa tecnologia [6, 7].

Mas não é apenas no ramo automobilístico que a célula a combustível com membrana de troca protônica tem apresentado resultados promissores. Dispositivos portáteis tais como laptops e telefones celulares também podem funcionar com células a combustível com eletrólito polimérico utilizando o metanol como combustível, sendo chamada de DMFC (do inglês, *direct methanol fuel cell*). As diferenças entre a PEMFC e a DMFC estão no combustível utilizado e no subproduto das reações, sendo que a DMFC emite CO<sub>2</sub>, como mostra a semi-reação que ocorrem no ânodo e a equação geral da célula:



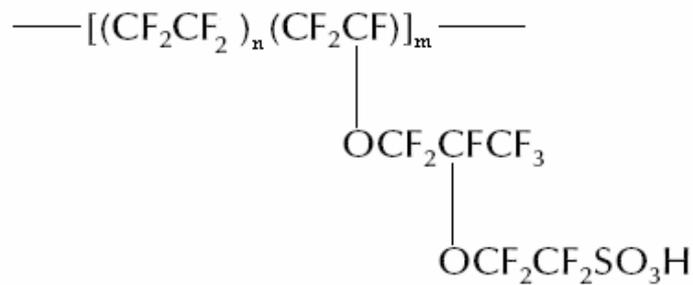
## 2.2. A membrana de troca protônica (PEM)

Um dos obstáculos a serem superados para que essa tecnologia entre no mercado de automóveis está relacionado com a durabilidade, preço e eficiência da membrana polimérica. Para um bom desempenho a membrana precisa ter uma elevada condutividade protônica (na ordem de  $10^{-2}$  S  $\text{cm}^{-1}$ ), estabilidade térmica, química e mecânica e não ser permeável ao combustível. [8, 9]. Além dessas características a membrana precisa reter certa umidade mesmo em temperaturas acima de 100 °C, pois a condutividade protônica depende da quantidade de água absorvida, entre outros fatores, e a utilização de temperaturas elevadas evita a deposição de CO na camada catalítica e favorece as reações de redução e oxidação e a difusão do próton pela membrana [10, 11].<sup>1</sup>

A membrana que vem sendo utilizada nos atuais protótipos é constituída de um polímero perfluorado sulfonado denominado Náfion, cuja estrutura da unidade monomérica é mostrada na Figura 2. O Náfion apresenta uma elevada condução protônica à temperatura ambiente e excelente estabilidade química, térmica e mecânica. Essa combinação de propriedades do Náfion se deve principalmente à boa separação entre os domínios hidrofílicos (constituído pelos grupos sulfônicos e pelas moléculas de água absorvidas) e hidrofóbicos (constituído pela cadeia principal do polímero) [10]. Segundo Kreuer a separação entre os domínios hidrofóbicos e hidrofílicos é essencial para a obtenção de uma membrana de troca protônica, pois permite a formação de canais condutores de prótons numa matriz hidrofóbica, sendo a parte hidrofóbica responsável pela estabilidade mecânica [12, 13].

---

<sup>1</sup> O hidrogênio proveniente da reforma de gases contém traços de monóxido de carbono (CO) que vão se depositando na camada catalítica dificultando a oxidação do hidrogênio. Esse processo se chama de envenenamento.



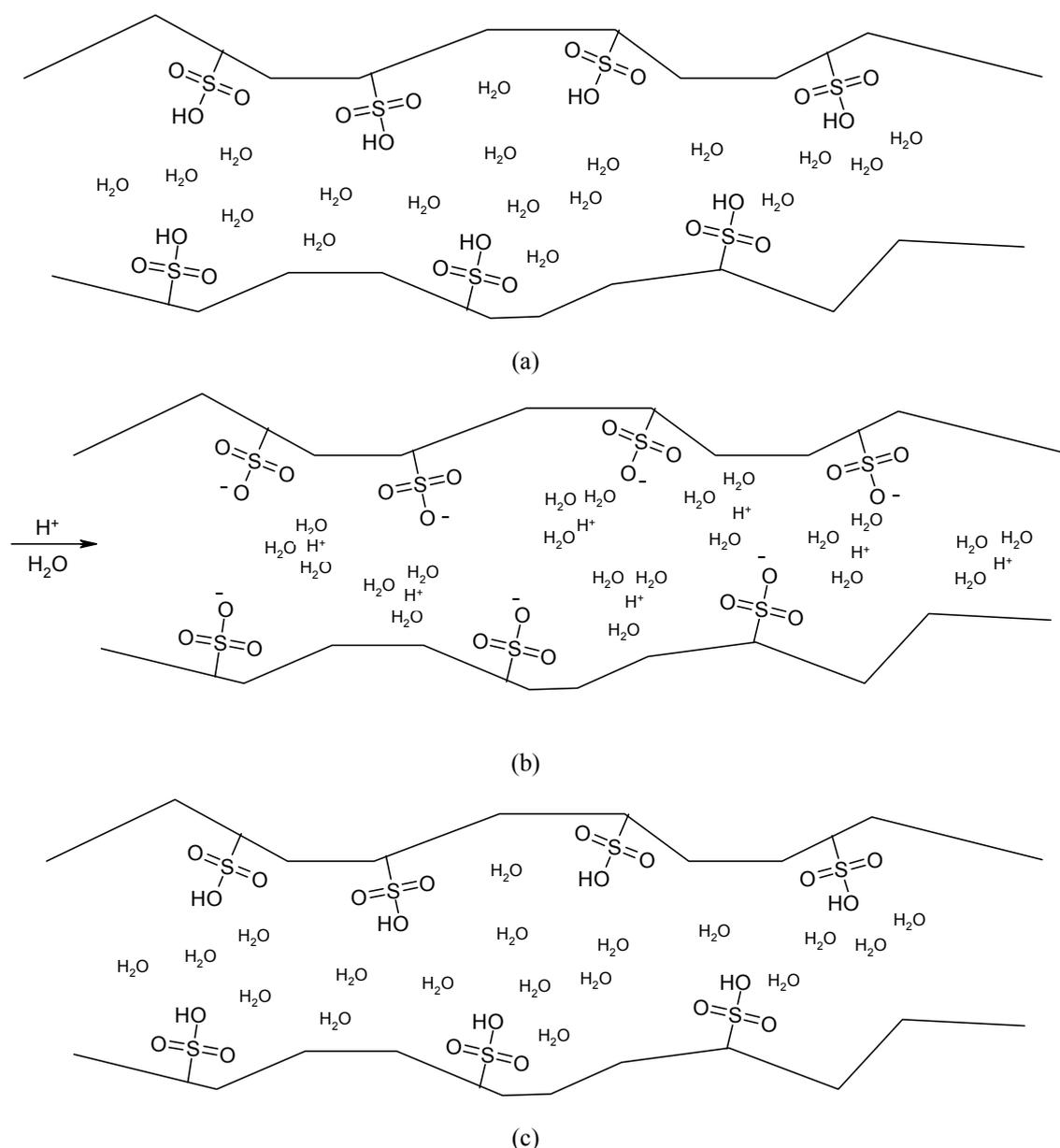
**Figura 2.** Estrutura química da unidade monomérica do Náfion

Apesar de apresentar essas boas propriedades o Náfion desidrata facilmente em temperaturas próximas de 100 °C, o que resulta numa brusca queda na condutividade protônica, e tem um custo muito elevado (US\$ 800/m<sup>2</sup>). Além disso, quando utilizada em DMFC essa membrana apresenta uma elevada permeabilidade ao metanol [9-11]. A preparação de uma membrana que supere o Náfion nas suas deficiências e que tenha um custo acessível é fundamental para a comercialização desta tecnologia, visto que o conjunto membrana eletrodo (MEA) corresponde a 75 % do preço de uma célula a combustível.

### 2.3 A condução protônica na PEM.

A condução protônica da membrana, como já comentado, ocorre nos canais hidrofílicos através de grupos funcionais ácidos e de moléculas de água absorvidas. O mecanismo de condução consiste em um equilíbrio de dissociação entre os grupos ácidos e os prótons provenientes da oxidação do combustível [10,12]. Para que esse mecanismo seja eficiente é necessária uma elevada acidez dos grupos ácidos e uma elevada quantidade de moléculas de água presente na membrana, pois a água atua na estabilização do próton liberado. A Figura 3 mostra um esquema ilustrativo do processo de condução protônica. Os grupos sulfônicos inicialmente não dissociados, Figura 3a, liberam os prótons que são estabilizados pelas moléculas de água e conduzidos para outro grupo sulfônico, Figura 3b. Os prótons provenientes do combustível ligam-se ao grupo SO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Figura 3c, retornando ao início do processo.

As moléculas de água estabilizam o próton liberado pelos grupos ácidos através da formação do dímero  $\text{H}_5\text{O}_2^+$  denominado de íon “Zundel” que fica em equilíbrio com o íon  $\text{H}_9\text{O}_4^+$  denominado “Eigen”. O equilíbrio entre esse dois íons, representado esquematicamente na Figura 4, confere à água uma elevada condutividade protônica e possibilita uma rápida troca de prótons entre os grupos sulfônicos.

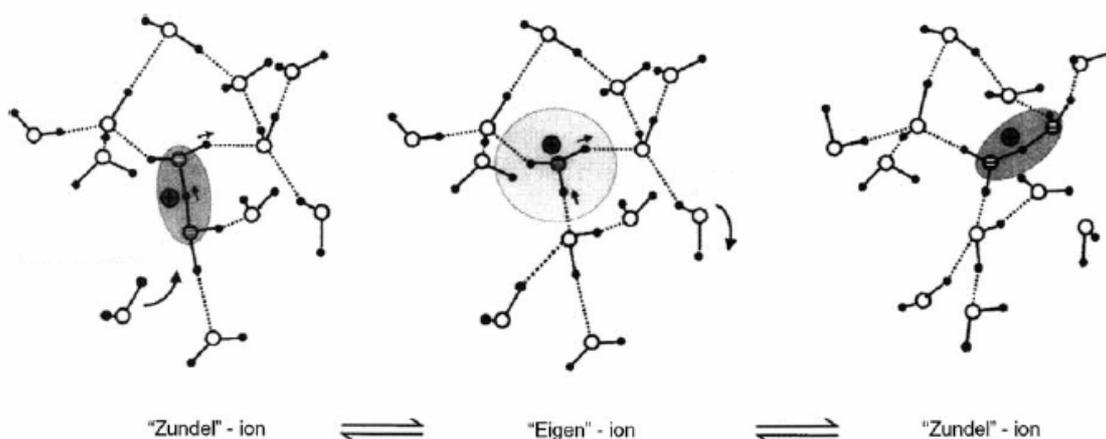


**Figura 3.** Esquema representativo do mecanismo de condução protônica. (a) Os grupos sulfônicos não estão dissociados e não há nenhum próton em excesso. (b) Os grupos sulfônicos liberam o próton que é estabilizado pelas moléculas de água e conduzido para outro grupo sulfônico próximo. A utilização de hidrogênio umidificado impede que a membrana seque no ânodo (c) O próton proveniente do combustível liga-se ao grupo sulfônico ocorrendo a troca de prótons.

Um estudo detalhado sobre a influência da água na condução protônica de membranas é descrito por Kreuer e Agmon [12-14].

No decorrer do processo de condução as moléculas de água migram do ânodo para o cátodo acompanhando o fluxo protônico, um fenômeno chamado de *electro-osmotic drag*. Para evitar que o ânodo seque aumentando a resistência da membrana é necessário utilizar o hidrogênio com certa umidade ou adicionar à célula um dispositivo de umidificação da membrana [10, 11].

Em geral, quanto mais ácido for o grupo funcional responsável pela condução dos prótons, maior será a sua afinidade com a água e a condução protônica. Porém, a afinidade da PEM com a água não pode ser elevada a ponto de ocorrer um excessivo intumescimento resultando na sua solubilização, sendo necessário que a PEM combine uma cadeia principal hidrofóbica que confira estabilidade mecânica e grupos funcionais hidrofílicos que confirmem a condução protônica, assim como ocorre com o Náfion. As pesquisas por membranas substitutas do Náfion têm tentado equacionar absorção de água com estabilidade mecânica e condução protônica elevada, juntamente com um preço acessível.



**Figura 4.** Equilíbrio entre os íons “Zundel” e “Eigen”, responsáveis pela condução protônica da água. Os pontos em preto representam hidrogênios enquanto que as bolas brancas representam oxigênio. A região escura indica as moléculas que formam os dois íons [13,14].

Atualmente existem diversos grupos de pesquisa que trabalham no desenvolvimento de novas membranas para sua aplicação em PEMFC e em DMFC. As abordagens variam de preparação de compósitos à preparação e caracterização de novos polímeros.

## 2.4. Preparação de Compósitos.

Visando solucionar a questão que envolve condução protônica, absorção de água e excessivo intumescimento, diversos compósitos orgânico/inorgânicos têm sido estudados como eletrólitos para células a combustível. Esses compósitos consistem em uma matriz polimérica com determinados aditivos, tais como heteropoliácidos e silicatos, que apresentam maior afinidade com a água e elevada condução protônica, mas que não apresentam propriedades mecânicas para serem usados isoladamente.

Um aditivo que tem apresentado bons resultados é o fosfato de zircônio ( $\alpha$ -ZrP) que adicionado ao Náfion resultou em maiores valores de condução protônica e de retenção de água em elevadas temperaturas [15-16]. Um aumento na condução protônica do Náfion também foi obtido com a adição do ácido fosfatoantimônico e outros heteropoliácidos contendo titânio e cério. Diversos compósitos de Náfion e sílica também são apresentados na literatura, tendo em geral valores de absorção de água maiores que os do Náfion puro [16-19].

A principal desvantagem dessa abordagem está na lixiviação dos aditivos com a utilização da célula, o que torna o tempo de vida útil desses materiais muito curto. Além disso, a adição de fase inorgânica, em alguns casos, pode resultar na diminuição da condução protônica apesar de um aumento na retenção de água, como acontece com os silicatos. Em outros casos, a presença de aditivos metálicos e/ou semi-metálicos resultou no aumento da condução elétrica da membrana, o que pode causar curto circuito no sistema [20].

## 2.5. Síntese e modificação química de polímeros.

As pesquisas voltadas para preparação de novos polímeros para obtenção de PEM, em geral, consistem na síntese de novos polímeros ácidos e sua subsequente caracterização quanto à estabilidade e condução protônica. Um dos pontos mais importantes nessa abordagem é a escolha do grupo ácido, sendo que o grupo sulfônico é o que tem apresentado os melhores resultados. Com relação aos ácidos carboxílicos e aos fosfóricos, os ácidos sulfônicos tem menores valores de pKa (variando entre -6,85 e -6,63) o que lhe proporciona uma maior condução protônica [21]. Devido a isto tanto o Nafion como outras membranas baseadas em polímeros perfluorados (Flemion e XUS)

utilizam grupos sulfônicos ligados à cadeia alquílica ao invés de grupos carboxílicos e fosfóricos [22].

Uma das classes de polímeros que tem sido considerada como futuros substitutos dos polímeros perfluorados são os termoplásticos de alta eficiência sulfonados como poli (éter éter cetona) [PEEK] e o poli (éter sulfona) [PES]. Esses polímeros são poli aromáticos que apresentam excelentes propriedades térmicas e mecânicas, além de serem fáceis de sulfonar, e têm apresentado bons resultados para aplicação em células a combustíveis. A Figura 5 mostra as estruturas monoméricas do PSU, PEEK e PES sulfonados, exemplos desse tipo de polímeros. Esses termoplásticos (classe de polímeros que podem ser moldados pela variação de temperatura) sulfonados apresentam uma estabilidade térmica em torno de 300 °C e são solúveis em solventes orgânicos formando membranas com excelentes propriedades mecânicas, além de apresentarem uma  $T_g$  elevada, característica muito importante para que o polímero mantenha as suas propriedades estruturais [21]<sup>2</sup>.

A maneira mais comum de preparação desses poli aromáticos sulfonados é através da substituição eletrofílica e da polimerização utilizando monômeros previamente sulfonados. Devido ao fato do PEEK não ser solúvel em solventes orgânicos a sua sulfonação é geralmente realizada em ácido sulfúrico 98 %, sendo uma substituição eletrofílica, resultando na adição do grupo sulfônico no segmento hidroquinona. Dependendo da temperatura, elevados graus de sulfonação podem ser atingidos em 2 h de reação, sendo um método rápido e eficiente [20].

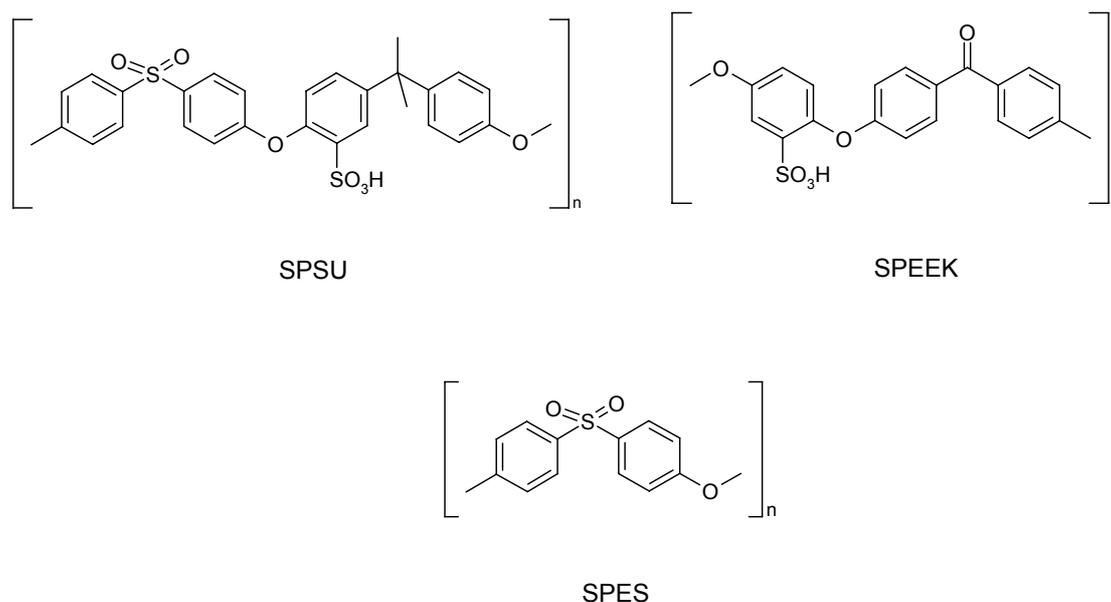
A preparação do SPEEK (PEEK sulfonado) com um grupo sulfônico no segmento benzofenona pode ser realizada através da polimerização condensando-se dialetos de benzofenona sulfonados com a hidroquinona ou bisfenóis, conforme relatado por Gil e Lakshmi [23,24]. Apesar de esse método resultar num composto mais ácido (o grupo sulfônico no segmento de benzofenona tem maior acidez devido ao efeito retirador de elétrons da carbonila) esse método tem a desvantagem de ter um longo tempo de reação e possibilitar reações adversas

Apesar dos bons resultados apresentados pelo SPEEK a sua condução protônica só se compara ao Náfion em elevados graus de sulfonação (quantidade de grupo sulfônico por unidade monomérica) e mesmo assim, é menor que a do polímero

---

<sup>2</sup> Temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) corresponde à temperatura onde as cadeias da parte amorfa do polímero ganham certa mobilidade alterando a taxa de variação de propriedades físicas em função da temperatura.

perfluorado. Elevados graus de sulfonação resultam em canais hidrofílicos grandes demais, podendo ocorrer um excessivo intumescimento e dissolução da membrana, o que limita o desenvolvimento de SPEEK com maior condutividade protônica. Novas membranas para aplicação em células a combustíveis precisam, portanto, conciliar estabilidade mecânica, grau de sulfonação, absorção de água e condução protônica.



**Figura 5.** Estrutura química da unidade monomérica de alguns polímeros que têm sido utilizados como possíveis substitutos do Nafion.

Uma abordagem interessante é a introdução de um segundo grupo menos hidrofílico na cadeia principal do polímero visando diminuir o excessivo intumescimento em elevados graus de sulfonação. A presença de outro grupo no segmento hidroquinona do PEEK pode inclusive induzir à sulfonação no segmento benzofenona, resultando num SPEEK de maior acidez. O grupo nitro, além de desempenhar essas funções, por ser um grupo retirador de elétrons pode aumentar a acidez do grupo sulfônico, sendo de grande interesse no presente estudo.

A nitração do PEEK não é muito comentada na literatura. Kerres relata a preparação do PEEK nitrado através da dissolução do polímero em ácido sulfúrico à temperatura ambiente e posterior adição de ácido nítrico, mesmo método apresentado por Cui [25,26]. À temperatura ambiente a dissolução do PEEK em ácido sulfúrico é

um processo demorado e pode levar à sulfonação do polímero, não sendo adequado para a preparação do PEEK nitrado [NPEEK]. Karcha e colaboradores apresentaram um método semelhante a este, onde o ácido sulfúrico foi substituído pelo ácido metano sulfônico, também sendo um método demorado [27]. A preparação do NPEEK puro pode ser realizada em suspensão numa mistura de ácido nítrico e sulfúrico, como comentado mais adiante neste trabalho, sendo um método rápido e limpo. A vantagem deste método está na preparação e caracterização do PEEK apenas com o grupo nitro em diferentes graus de nitração, podendo ser utilizado na preparação de outros compostos, como o PEEK nitrado e sulfonado [SNPEEK], através uma sulfonação rápida e simples, e do PEEK com o grupo amina [NH<sub>2</sub>PEEK] através de uma reação de redução do grupo nitro.

O NH<sub>2</sub>PEEK, apesar de não ser um polímero ácido, é muito interessante para o desenvolvimento de novas membranas de condução protônica, pois serve como um precursor de polímeros ácidos condutores de prótons. A elevada basicidade do grupo amina no anel de hidroquinona facilita a introdução de outros grupos funcionais ácidos na cadeia principal do PEEK, através de reações com ácidos dicarboxílicos, anidridos entre outros compostos orgânicos. Com a obtenção do NPEEK, o NH<sub>2</sub>PEEK pode ser facilmente preparado por hidrogenação catalítica.

Com relação à questão de excessivo intumescimento e condução protônica, a presença de outro grupo hidrofílico na cadeia principal do PEEK pode resultar num polímero com elevada condução mesmo em baixos graus de sulfonação, evitando assim o excessivo intumescimento provocado pela grande quantidade de grupos sulfônicos. A redução da carbonila do PEEK para a hidroxila resulta na presença de um segundo grupo hidrofílico, que pode inclusive funcionar como um ácido fraco, participando da condução protônica. Assim, pode-se atingir uma elevada condução protônica num menor grau de sulfonação.

Na literatura existem alguns trabalhos que relatam a redução da carbonila na superfície de filmes de PEEK. Henneuse e colaboradores relataram a preparação de diversos derivado do PEEK com carbonila reduzida (PEEK-OH) através de reações na hidroxila na superfície de seus filmes [28, 29]. A preparação do PEEK-OH foi realizada através da imersão de filmes de PEEK numa solução de NaBH<sub>4</sub> em DMSO, num tempo de reação de 3h. A redução da carbonila de toda a cadeia polimérica e não apenas na superfície será apresentada mais adiante neste trabalho. A sulfonação do PEEK com redução da carbonila é muito interessante, visto ser um método ainda inexplorado

podendo resultar em membranas que apresentem elevada condução protônica num grau de sulfonação reduzido.

O estudo das propriedades do PEEK nitrato-sulfonado e do PEEK-OH sulfonado é de grande interesse para o desenvolvimento de novas membranas para aplicação em células a combustível, podendo resultar na obtenção de membranas com propriedades superiores às apresentadas pelo Náfion e outras membranas comerciais. Por outro lado, a preparação do PEEK com o grupo amina resulta num polímero com elevada basicidade, sendo um precursor de novos derivados ácidos do poli(éter éter cetona).

### 3- Objetivos

O objetivo deste trabalho foi modificar quimicamente o poli(éter éter cetona) [PEEK] comercial para obter precursores e polímeros com grupos funcionais que permita sua utilização na preparação de membranas de condução protônica.

#### 3.1 Objetivos específicos:

- Preparar e caracterizar:
  - PEEK nitrado [NPEEK] com diferentes graus de nitração (GN)
  - PEEK com o grupo amina [NH<sub>2</sub>PEEK] com diferentes graus de substituição
  - SNPEEK com diferentes graus de sulfonação (GS) e nitração (GN)
  - PEEK-OH a partir da redução da carbonila do PEEK
  - SPEEK-OH com diferentes graus de sulfonação
- Preparar membranas de SNPEEK e SPEEK-OH e caracterizá-las quanto à condução protônica e absorção de água.

## 4 – Experimental.

### 4.1. Materiais

Poli(éter éter cetona) ou poli(oxi-1,4-fenilenoxi-1,4-fenilenocarbonil-1,4-fenileno) [PEEK 450P] em pó, foi fornecido pela Victrex. Os solventes N,N-dimetil formamida [DMF], dimetilsulfóxido [DMSO], dimetilsulfóxido deuterado [DMSO-d<sup>6</sup>], ácidos sulfúrico, ácido clorídrico e ácido nítrico foram obtidos da Nuclear. Boroidreto de sódio (NaBH<sub>4</sub>) e paládio em carvão ativado (Pd/C 10 %) foram obtidos da Aldrich e Fluka, respectivamente. Todos os reagentes e solventes foram utilizados sem purificação prévia.

### 4.2. Nitração do PEEK

Em um balão foram adicionados 4 g de PEEK em 50 mL de uma solução HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (4:1 v/v). A mistura reacional com o PEEK insolúvel foi mantida sob agitação em diferentes condições de tempo e temperatura, resultando em produtos com graus de nitração distintos. Posteriormente o produto [NPEEK] foi filtrado e lavado várias vezes com água, duas vezes com etanol e acetona, à temperatura ambiente, e posto para secar em uma estufa a 80 °C. Uma segunda purificação foi realizada através da dissolução em DMF e precipitação com solução de HCl 1 mol L<sup>-1</sup>. O polímero precipitado foi filtrado, lavado com água e etanol e seco em uma estufa a 80 °C. O composto purificado apresentou a coloração amarela. Para se avaliar o efeito promotor do FeCl<sub>3</sub>, 1 g deste sal foi adicionado em determinadas reações.

### 4.3. Preparação do NH<sub>2</sub>PEEK

Uma solução contendo aproximadamente 4g de NPEEK e 0,4g do catalisador paládio em carvão ativado (Pd/C 10 %) em 30 mL de DMF foi hidrogenada no aparelho Paar Hydrogenator por 24h. Após esse período a solução foi filtrada em um funil de Büchner com uma camada de celite para a remoção do catalisador, e o produto foi

precipitado com a adição de 10 mL de uma solução de HCl 1 mol L<sup>-1</sup>. O sólido marrom foi filtrado, lavado várias vezes com água destilada e seco em uma estufa a 80 °C.

#### 4.4. Sulfonação do NPEEK

Em 50 mL de ácido sulfúrico (98 %) foram adicionados 2g do NPEEK. A solução foi agitada por 3 h em temperaturas diferentes resultando em produtos com graus de sulfonação distintos. Posteriormente a solução foi vertida em excesso de água destilada ocorrendo à formação de um precipitado branco que foi filtrado, lavado com água destilada até que a água de lavagem atingisse pH 7 e seco numa estufa a 80 °C. O composto seco nitrado-sulfonado [SNPEEK] apresentou a coloração amarela.

#### 4.5. Redução da carbonila do PEEK

Em uma solução de 0,6 g de NaBH<sub>4</sub> em 100 mL de DMSO a 120 °C foram adicionados 4,0 g de PEEK em suspensão. A mistura reacional apresentou uma coloração levemente rosa. Após o tempo de reação de 3 h o produto insolúvel foi filtrado e lavado com água, metanol e etanol e seco numa estufa a 80 °C. O composto seco [PEEK-OH] apresentou a coloração branca

#### 4.6. Sulfonação do PEEK-OH

Em 50 mL de ácido sulfúrico (98 %) a 50 °C foram adicionados 4g do PEEK-OH. A solução foi agitada em diferentes tempos resultando em produtos com graus de sulfonação distintos. Após o tempo determinado a solução foi vertida em excesso de água ocorrendo à formação de um precipitado rosa, que foi filtrado, lavado com água destilada até que a água de lavagem atingisse pH 7 e colocado para secar numa estufa a 80 °C. O produto seco [SPEEK-OH] apresentou a coloração rosa.

#### 4.7. Análise espectroscópica

As análises de infravermelho (FTIR) dos polímeros preparados foram realizadas no espectrofotômetro Bomem, modelo FTL 2000, com 200 leituras numa resolução e  $4\text{ cm}^{-1}$ . As amostras previamente purificadas e secas foram preparadas em pastilhas de KBr.

Análises de ressonância magnética nuclear (RMN) foram feitas no espectrofotômetro Varian AS- 400. Para os SNPEEK e os SPEEK-OH foram preparadas soluções em DMSO- $d^6$ , *ca* 8 %, para as análises de  $^1\text{H}$  RMN e  $^{13}\text{C}$  RMN. O grau de sulfonação pode ser estimado através da razão entre a área do sinal relacionado ao próton vizinho ao grupo sulfônico e a área dos demais picos, no espectro de  $^1\text{H}$  RMN. O PEEK e o PEEK-OH, por serem insolúveis, foram analisados por  $^{13}\text{C}$  RMN no estado sólido.

A estimativa do grau de redução da carbonila no PEEK-OH foi realizada através da espectroscopia de UV-Vis. Soluções diluídas de PEEK-OH em ácido sulfúrico 98 % foram analisadas na faixa de comprimento de onda entre 300 e 600 nm. As duas bandas presentes nessa faixa, uma a 417 nm e outra a 520 nm, correspondem aos grupos carbonila e hidroxila protonados, respectivamente. Utilizando a lei de Lambert-Beer e valores de absorvidade molar descritos na literatura para o PEEK ( $\epsilon = 57\,500\text{ M}^{-1}$ ) e para o PEEK-OH ( $\epsilon = 70\,700\text{ M}^{-1}$ ) em soluções ácidas, o grau de redução foi obtido através da razão da concentração de PEEK-OH pela concentração de PEEK nas amostras [30].

#### 4.8. Análise térmica

A estabilidade térmica dos polímeros preparados foi analisada no aparelho Shimadzu TGA-50 na faixa de temperatura de 25 a 650 °C, a uma taxa de aquecimento de  $10\text{ °C min}^{-1}$ , sob atmosfera de nitrogênio com fluxo de  $50\text{ mL min}^{-1}$ . O grau de substituição dos polímeros preparados foi determinado a partir das curvas de TG considerando-se que toda a perda de massa anterior a 500 °C está relacionada com a saída dos grupos substituintes. Para os SNPEEK, o grau de sulfonação foi determinado pelas seguintes expressões:

$$SD = \left[ \frac{W_l - m_{NO_2}}{81} \right] \times \frac{100}{nPEEK} \quad \text{Equação 1}$$

$$nPEEK = \frac{(100 - W_l)}{288} \quad \text{Equação 2}$$

$$m_{NO_2} = \left[ \frac{(nPEEK)(ND)}{100} \right] \times 46 \quad \text{Equação 3}$$

onde  $W_l$  corresponde à perda de massa antes de 500 °C referente aos grupos nitro e sulfônicos,  $m_{no2}$  corresponde à massa de grupo nitro e  $nPEEK$  corresponde ao número de mols da unidade monomérica do PEEK. Os números 288, 81 e 46 correspondem a massa molar da unidade monomérica do PEEK, do grupo sulfônico e do grupo nitro, respectivamente.

A temperatura de transição vítrea dos polímeros foi determinada a partir das curvas de DSC obtidas no aparelho Shimadzu TGA-50. Foram feitas duas corridas para cada amostra. Na primeira corrida as amostras foram aquecidas de 25 a 250 °C, a uma taxa de aquecimento de 20 °C min<sup>-1</sup> e posteriormente resfriadas a -70 °C com a adição de nitrogênio líquido. Na segunda corrida as amostras foram aquecidas de 25 °C até 250 °C, a uma taxa de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup>. As análises foram realizadas sob atmosfera de nitrogênio.

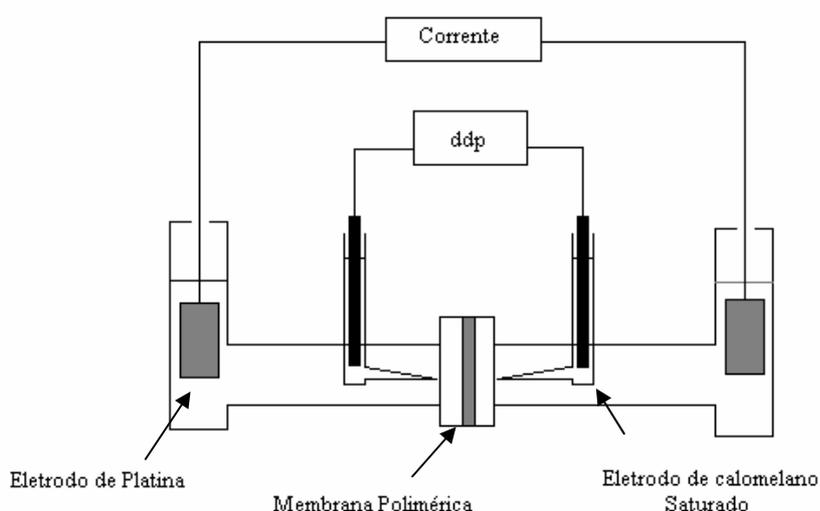
#### 4.9. Preparação das membranas

Inicialmente, foram preparadas soluções *ca* 4 % (m/v) em DMF de amostras dos polímeros. As soluções foram agitadas por um período de 30 min e posteriormente vertidas sobre uma placa de Teflon e mantidas a 60 °C para a evaporação do solvente. As membranas preparadas foram lavadas com água destilada, secas e armazenadas para posterior análises.

#### 4.10. Determinação da condução protônica

As análises de condução protônica foram realizadas como descrito por Slade e colaboradores [31]. Numa cela de vidro, Figura 6, dois eletrodos de platina imersos em solução de ácido sulfúrico  $1 \text{ mol L}^{-1}$  foram conectados a uma fonte de corrente Keithley modelo 6220 onde correntes de 0,1 a 100 mA foram aplicadas. Essa corrente aplicada provoca a eletrólise da água, com formação de hidrogênio no cátodo e de oxigênio no ânodo. Dois eletrodos de calomelano saturado (SCE), colocados a uma mesma distância da membrana usando capilares de Luggin, foram conectados ao eletrômetro Keithley modelo 6517 onde a diferença de potencial foi medida.

A resistência da célula foi determinada a partir das curvas da diferença de potencial pela corrente aplicada de acordo com a lei de ohm. A resistência da membrana pode ser obtida pela diferença da resistência da célula e da resistência do eletrólito, determinada na ausência da membrana. A resistência superficial foi calculada pelo produto da área pela resistência da membrana e a condutividade pela razão da espessura da membrana pela resistência superficial. Amostras de medidas *ca* 3x3 cm das membranas foram hidratadas por imersão em água destilada por um período de 48h antes da realização das medidas.



**Figura 6.** Cela de vidro utilizada nas medidas de condução protônica [32].

#### 4.11. Absorção de água

Amostra das membranas com dimensões *ca.* 3x3 cm, previamente secas em estufa a 80 °C por 72h foram imersas em água destilada por 24h. Após esse período, as membranas foram secas com papel toalha para retirada do excesso de água na superfície e pesadas. A diferença entre as massas iniciais e finais é igual à massa de água absorvida, sendo a porcentagem de absorção de água (A) determinada pela Equação 4.

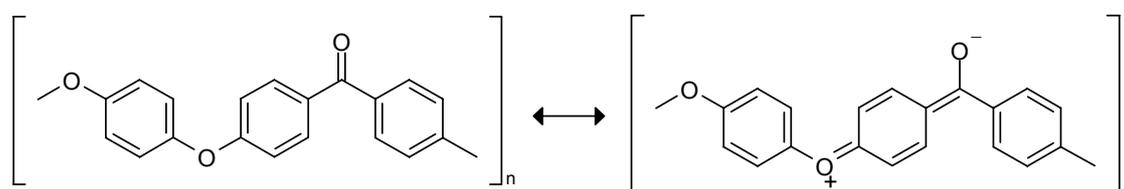
$$A = \left( \frac{m_f - m_i}{m_i} \right) \times 100 \quad \text{Equação 4}$$

Onde  $m_f$  e  $m_i$  representam a massa final e inicial respectivamente.

## 5 – Resultados e discussão.

### 5.1. Nitração

O poli(éter éter cetona) [PEEK], como já comentado, é um termoplástico de alta eficiência utilizado em diversas áreas, desde dispositivos elétricos até em naves espaciais. Este material é semicristalino com uma temperatura de transição vítrea de 145 °C e de fusão de 330 °C. A ressonância entre os segmentos benzofenona e hidroquinona, Figura 7, confere ao polímero uma elevada estabilidade térmica, sendo que a sua degradação ocorre apenas em temperaturas próximas de 600 °C.<sup>3</sup>

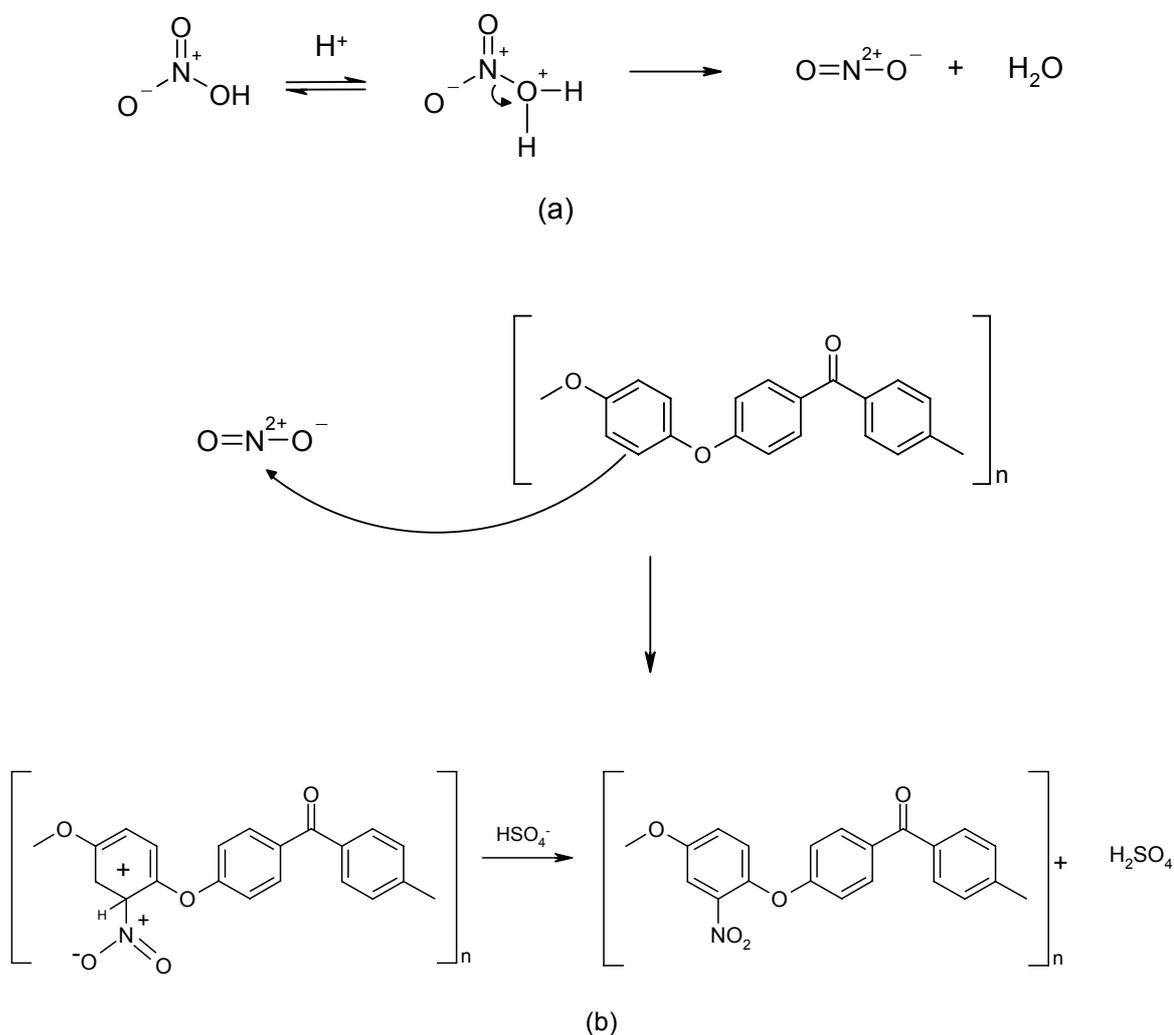


**Figura 7.** Estrutura de ressonância da unidade monomérica do PEEK.

A presença de anéis aromáticos na estrutura do PEEK é uma característica muito relevante para a sua modificação química. Esses anéis, especialmente o anel no segmento hidroquinona, podem atuar como fonte de elétrons em reações de substituição eletrofílica aromática. Esse tipo de reação consiste na substituição de um hidrogênio no anel aromático por um grupo eletrofílico, que pode ser um grupo carregado positivamente ( $\text{SO}_3\text{H}^+$ ,  $\text{NO}_2^+$ ) e até mesmo uma molécula neutra ( $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$ ) que reage com o anel em condições específicas. Essa reação é favorecida quanto maior for a densidade eletrônica do anel. Devido à presença de pares de elétrons livres nos átomos de oxigênio, o anel do segmento hidroquinona é rico em elétrons, enquanto que os anéis no segmento benzofenona são carentes de elétrons devido ao efeito retirador de elétrons da carbonila [32-34].

<sup>3</sup>Alguns trabalhos chamam de PEEK outros polímeros que contêm segmentos diferentes da hidroquinona. Neste trabalho o termo “PEEK” denota exclusivamente o polímero representado na Figura 7

A nitração do PEEK foi realizada através da substituição eletrofílica aromática, adicionando-se o polímero à mistura de  $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$  (4:1). O eletrófilo  $\text{NO}_2^+$  é formado *in situ* através da eliminação de uma molécula de água do ácido nítrico conforme esquema da Figura 8a. O grupo  $\text{NO}_2^+$  reage com a dupla ligação do anel aromático ficando este com uma carga positiva, que é neutralizada com a eliminação do próton, como mostra a Figura 8b [32, 34]. O PEEK não se dissolve nesse meio mais a reação ocorre facilmente em suspensão. As condições das reações e os graus de substituição obtidos são apresentados na Tabela 2.



**Figura 8.** (a) Formação o eletrófilo nitrônio *in situ*. (b) Reação do o anel aromático do segmento hidroquinona com o eletrófilo e formação do NPEEK através da abstração do próton pela ação de uma base (provavelmente  $\text{HSO}_4^-$ )

A Tabela 2 mostra que o grau de nitração (GN) variou de 8 % a 247 %. Graus de nitração acima de 100% indicam a presença de mais de um grupo nitro por unidade monomérica. Resultados semelhantes de GN são relatados na literatura, como no trabalho de Ghosal e colaboradores que relataram a obtenção de PSU nitrado através da reação do polímero com nitrato de amônia e anidrido trifluoracético, obtendo um GN de 200 % [35]. Conningham e colaboradores obtiveram o PES nitrado com GN de 160 % através da reação deste polímero com nitrato de potássio [36].

O sal  $\text{FeCl}_3$  apresentou um efeito promotor na reação, como pode ser visto ao se comparar as reações 6,7 e 8,9, onde a presença desse sal aumentou o grau de nitração em torno de 15%. Elevados GN foram obtidos em tempos de reação curtos, sendo uma reação rápida e limpa, onde o produto foi facilmente filtrado ou decantado do meio reacional. O produto seco apresentou solubilidade em solventes orgânicos como DMF e DMSO em graus de nitração acima de 20%. Ao ser dissolvido em DMF a solução apresentou algumas partículas insolúveis que foram filtradas e analisadas por infravermelho. Essas partículas consistiam de NPEEK em baixos graus de nitração e eventuais impurezas.

**Tabela 2.** Condições das reações de nitração e o grau de nitração dos respectivos produtos

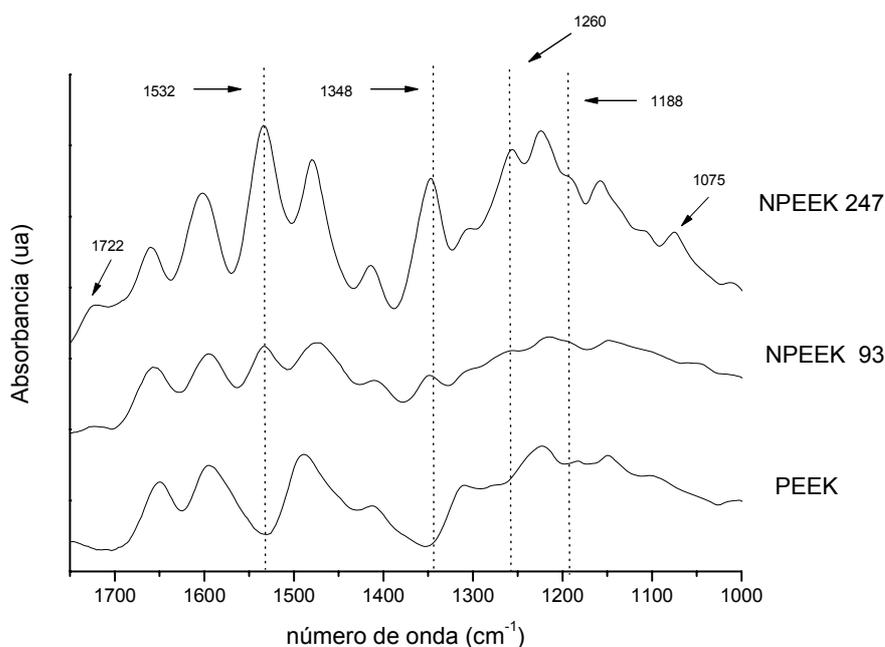
Reação	Temperatura (°C)	Tempo de reação (min)	$\text{FeCl}_3$ *	Grau de nitração ** (%)
1	25	30	X	8
2	25	60		6
3	40	60		23
4	50	30		69
5	50	60		71
6	65	30		81
7	65	30	X	93
8	65	60		93
9	65	60	X	113
10	75	90		247

\* O "X" indica a presença do  $\text{FeCl}_3$ .

\*\* Dados obtidos através das curvas de TG.

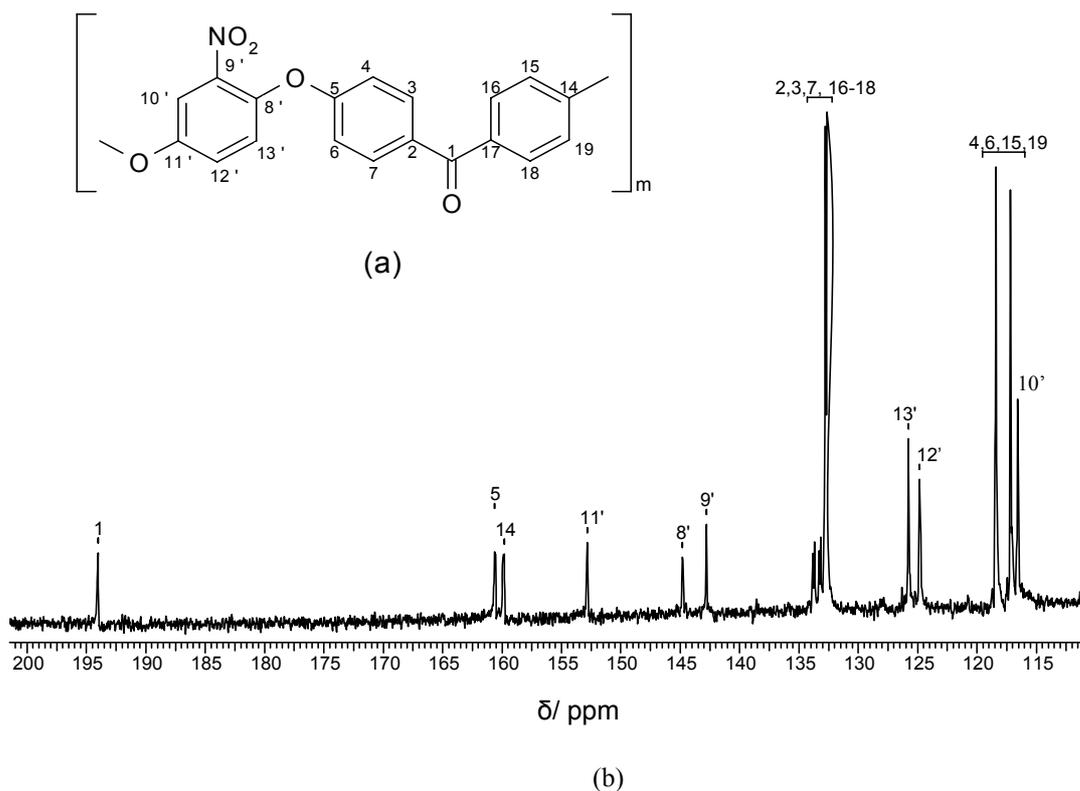
A Figura 9 mostra os espectros de infravermelho do PEEK e de dois produtos da nitração com diferentes GN. As bandas de absorção a  $1532\text{ cm}^{-1}$  e  $1348\text{ cm}^{-1}$  estão relacionadas aos estiramentos assimétricos e simétricos do grupo nitro, respectivamente. A banda de absorção a  $1260\text{ cm}^{-1}$  e o ombro a  $1188\text{ cm}^{-1}$  correspondem ao estiramento da ligação C-N e a deformação angular da ligação Ar-H do anel trissubstituído, respectivamente. No espectro do NPEEK 247 (PEEK com GN 247) aparece uma banda de absorção a  $1722\text{ cm}^{-1}$  relacionada a um estiramento de carbonila. A banda de carbonila do PEEK e dos NPEEK em menores graus de nitração aparece a  $1654\text{ cm}^{-1}$  sendo que esta banda a  $1722\text{ cm}^{-1}$  sugere a nitração no segmento benzofenona. A presença da banda de absorção a  $1075\text{ cm}^{-1}$  relacionada, provavelmente, a outra deformação angular da ligação Ar-H também sugere esta nitração.

A presença de mais uma banda de carbonila no espectro do NPEEK 247, e também com menor intensidade no espectro do NPEEK 93, sugere a nitração no segmento benzofenona, pois a presença de um grupo retirador de elétrons nesse segmento tem forte influência na carbonila. Por outro lado, a presença do grupo nitro no segmento hidroquinona não afeta a banda da carbonila devido à diminuição do efeito indutivo ao longo da cadeia. Esses resultados indicam que quando 90 % do segmento hidroquinona se encontra substituído, a nitração começa a ocorrer também no segmento benzofenona.



**Figura 9.** Espectros de infravermelho do PEEK e do NPEEK 247 e NPEEK 93.

O espectro de  $^{13}\text{C}$  RMN do NPEEK 69 é mostrado na Figura 10. Com a introdução de um grupo nitro no segmento hidroquinona o carbono 9', Figura 10a, aparece em 143 ppm, deslocado 22 ppm em relação ao valor descrito na literatura para o mesmo carbono não nitrado, que é de 121 ppm [37]. Por outro lado, o sinal relacionado ao carbono ligado ao oxigênio e em *orto* ao grupo nitro teve um deslocamento químico para menores valores de ppm, passando de 152 ppm para 145 ppm, devido ao efeito de blindagem provocado pelo grupo nitro. De maneira análoga, o carbono 10' aparece deslocado 5 ppm em relação ao valor descrito na literatura para o mesmo carbono na ausência do grupo nitro, que é de 121 ppm. A presença de apenas um sinal de carbonila, a 194 ppm indica que para valores de GN abaixo de 90 % a nitração ocorre exclusivamente no segmento hidroquinona, o mais rico em elétrons.

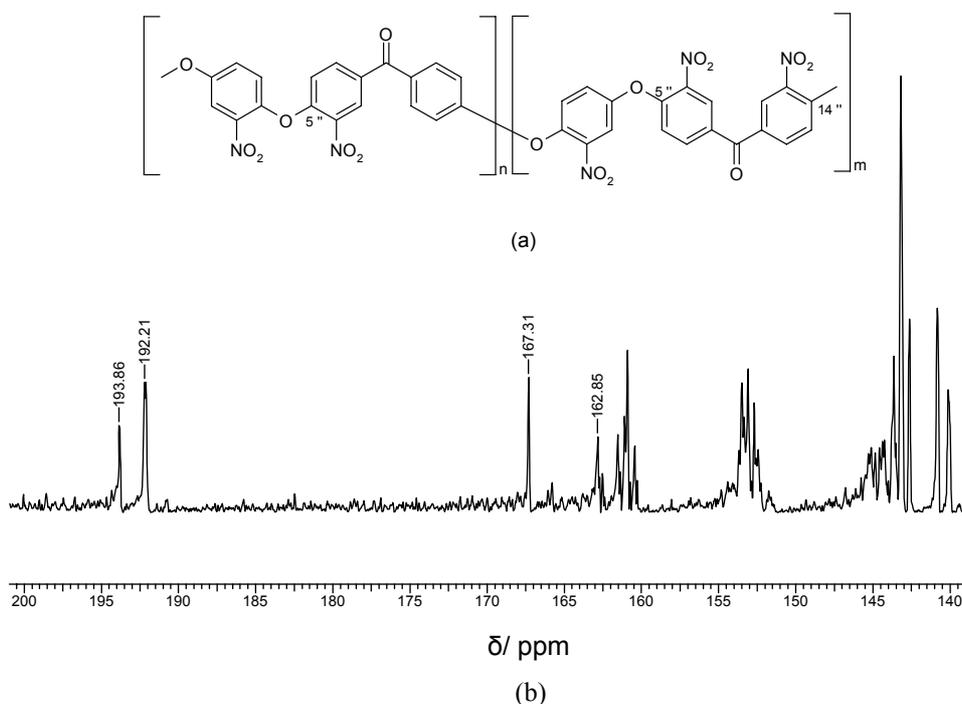


**Figura 10.** Espectro de  $^{13}\text{C}$  RMN do NPEEK 69.

Estes resultados estão de acordo com Xing e colaboradores e Zaidi e colaboradores, que relataram a sulfonação do PEEK, também através de uma substituição eletrofílica aromática, com todos os produtos sulfonados apenas neste

segmento e com sinais semelhantes nos espectros de  $^{13}\text{C}$  RMN [37,38]. Resultados análogos foram apresentados por Naik e colaboradores, que relataram a nitração do copolímero poli(éter éter sulfona)/ poli(éter sulfona) (60/40), de estrutura semelhante ao PEEK, com adição do grupo nitro exclusivamente do segmento hidroquinona em GN menores que 100 [39].

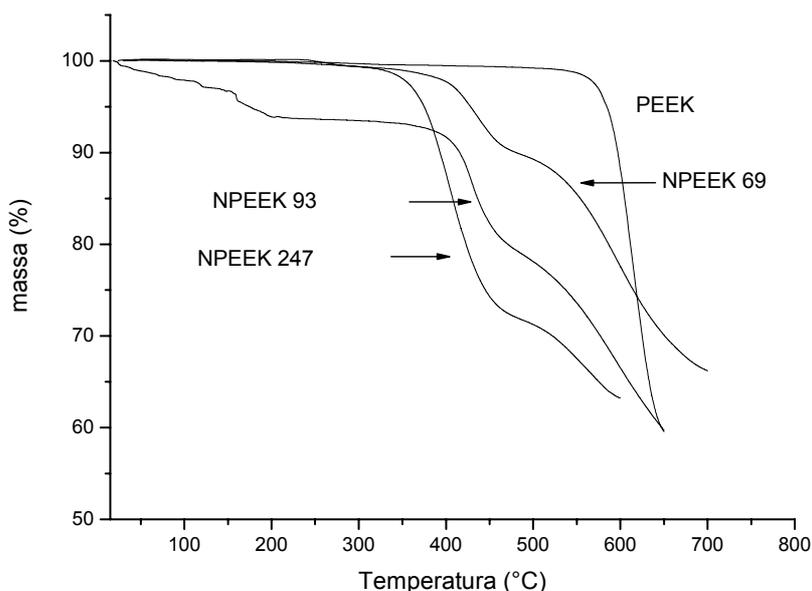
Por outro lado, no espectro de  $^{13}\text{C}$  RMN do NPEEK 247, Figura 11, apareceram dois sinais de carbonila, a 194 ppm e 192 ppm além de um sinal a 167 ppm e outro a 162 ppm que não aparecem no espectro de  $^{13}\text{C}$  RMN do NPEEK 69. Esses sinais estão relacionados aos carbonos 5'' e/ou 14'', Figura 11a, que sofreram um deslocamento químico para maiores valores de ppm em relação aos carbonos 5 e 14, Figura 10, sugerindo a nitração do segmento benzofenona. A presença de outros sinais entre 140 e 160 ppm relacionados a anéis nitrados confirma a nitração deste segmento em concordância com os dados do infravermelho. O sinal da carbonila do segmento benzofenona nitrado aparece em menores valores de ppm devido a blindagem provocada pelo grupo nitro, enquanto que os sinais referentes aos carbonos 5'' e/ou 14'' aparecem em maiores valores de ppm, quando comparados com os mesmos sinais na Figura 10, devido ao aumento da densidade de carga positiva provocada pela presença do grupo nitro em *orto* com a ligação éter.



**Figura 11.** Espectro de  $^{13}\text{C}$  do NPEEK 247

As curvas termogravimétricas do PEEK, NPEEK 69, NPEEK 93 e NPEEK 247 são mostradas na Figura 12. As amostras de NPEEK apresentaram estabilidade térmica até 350 °C e uma degradação em dois estágios de perda de massa, ao contrário do PEEK, que apresenta apenas um estágio de perda de massa por volta de 550 °C. O grau de nitração (GN) mostrado na Tabela 2 foi calculado considerando-se que toda perda de massa no primeiro estágio está relacionada com a decomposição dos grupos nitro. Essa consideração está de acordo com resultados apresentados na literatura, como o de Roeder, que demonstrou através de infravermelhos dos gases liberados e dos resíduos sólidos que o primeiro estágio de perda de massa de amostras de SPEEK está relacionado com a decomposição dos grupos substituintes [40]. Segundo Xing e colaboradores, o grau de substituição do SPEEK obtido através das curvas de TG resultou em valores que diferiram em apenas 5 % dos valores obtidos por outros métodos [37].

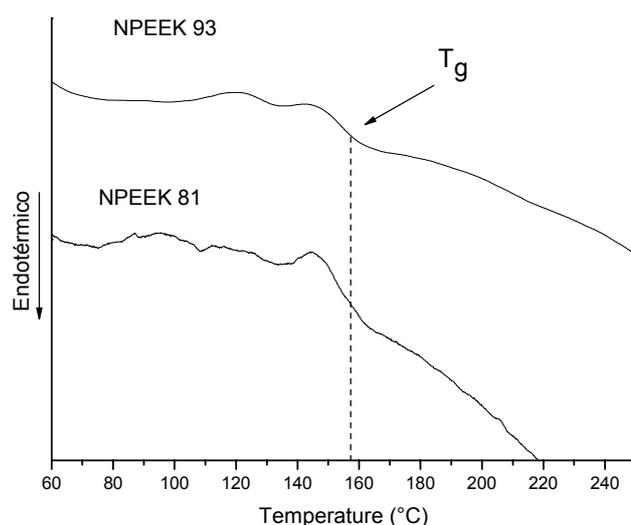
A estimativa do grau de nitração através das curvas de TG é relatada na literatura, como no trabalho de Botvay, que atribuiu o primeiro estágio de perda de massa do PES e PSU nitrados à decomposição dos grupos nitro [41]. Um estudo mais detalhado sobre a estabilidade térmica de poli aromáticos substituídos é apresentado por Molnár e colaboradores. Através da análise dos gases liberados, Molnár concluiu que o primeiro estágio de perda de massa é atribuído, em sua maioria, a eliminação dos grupos substituintes [42].



**Figura 12.** Curvas de decomposição do PEEK, NPEEK 69, NPEEK 93 e NPEEK247.

A curva termogravimétrica da amostra de NPEEK 93, reação 7 da Tabela 2, apresentou outro estágio de perda de massa abaixo de 200 °C, provavelmente relacionado com a eliminação de água coordenada ao FeCl<sub>3</sub>, indicando que este composto pode ficar aderido ao polímero como uma impureza mesmo após o procedimento de purificação. Elevados graus de nitração podem ser obtidos elevando-se a temperatura e o tempo de reação sem a necessidade de utilizar catalisadores.

A temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) do NPEEK é em torno de 157 °C, como mostra a Figura 13, ligeiramente maior que a do PEEK. Esse resultado está de acordo com os de Ghosal e Naik que relataram um pequeno aumento na  $T_g$  do PSU e PES nitrado em comparação com o polímero não substituído em graus de nitração em torno de 100 %. A introdução de um grupo substituinte no anel aromático do PEEK aumenta a sua energia de rotação, o que resulta num aumento da  $T_g$ . A introdução do grupo nitro só provoca um aumento considerável nesta temperatura em GN bem maior que 100 %.



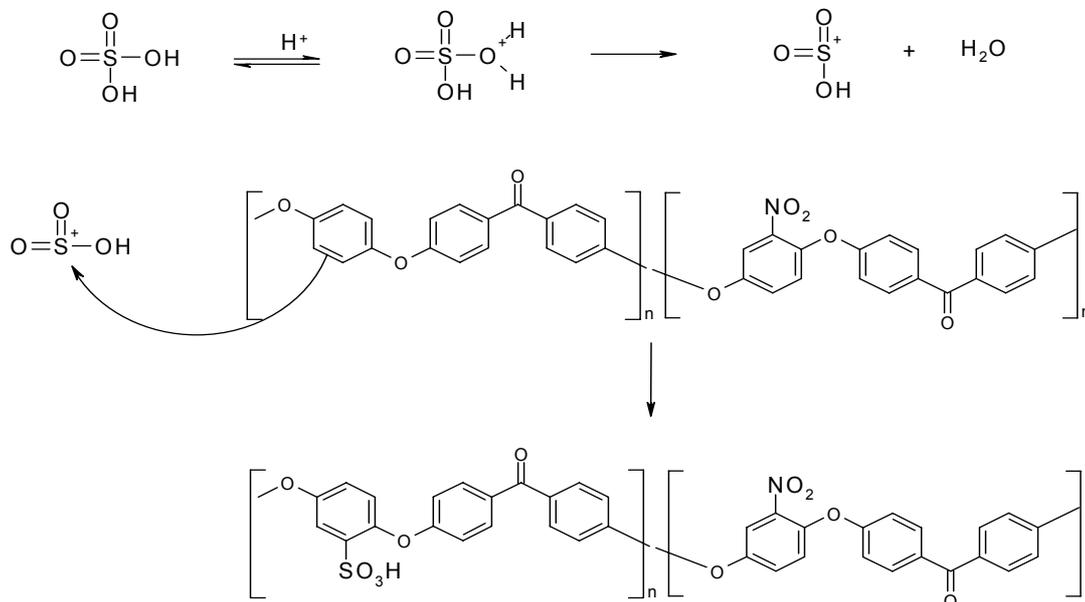
**Figura 13.** Curva de DSC para o NPEEK 93 e NPEEK 81. A temperatura de transição vítrea corresponde ao ponto médio da mudança de linha base

Comparado com os métodos de nitração do PEEK descritos na literatura, o método apresentado neste trabalho é mais rápido e simples, pois não necessita da dissolução do polímero em ácido sulfúrico. Nos trabalhos de Kerres e Cui, o maior grau de nitração atingido foi de 100 % após 13h de reação, considerando o tempo necessário para dissolver o polímero a 0 °C [25, 26]. O método descrito neste trabalho resultou em

polímeros com elevados graus de substituição em apenas 1 h de reação, sendo um método mais prático para a realização desta modificação química.

## 5.2. Sulfonação do composto nitrado

Dois NPEEK, com graus de nitração de 23 % e 81 %, foram utilizados para avaliar o efeito da presença do grupo nitro nas propriedades do PEEK sulfonado. A sulfonação, assim como a nitração, é uma reação de substituição eletrofílica aromática, onde o eletrófilo  $\text{SO}_3\text{H}^+$  é adicionado ao anel aromático ocorrendo a posterior eliminação do próton, como mostra o esquema da Figura 14 [32-34]. A Tabela 3 mostra que o grau de nitração tem uma grande influência na posterior sulfonação. Com um grau de nitração de apenas 23 %, à 60 °C foi obtido um grau de sulfonação de 43 %, maior do que o grau de sulfonação do NPEEK 81 % à 100 °C. Esse resultado mostra que a reação ocorre preferencialmente no segmento hidroquinona mesmo quando este se encontra 81 % substituído.



**Figura 14.** Esquema representativo da sulfonação do NPEEK

Os resultados do grau de sulfonação apresentados na Tabela 3 sugerem que a sulfonação do segmento benzofenona ocorreu apenas para o NPEEK 81, nas reações feitas nas temperaturas de 70 e 100 °C onde o GS somado ao GN resulta num valor maior que 100. O maior grau de sulfonação do segmento benzofenona (GSB) foi de apenas 16 %, reação 7, devido a menor densidade eletrônica nos anéis desse segmento em comparação com o anel de hidroquinona. Esse resultado mostra que a reação de nitração ocorre mais facilmente que a de sulfonação, visto que o grau de nitração do segmento de benzofenona foi maior que 100 % para o NPEEK 247. Este resultado está de acordo com a literatura, que comenta que a reação de sulfonação é mais lenta por ser reversível [32-34].

A Figura 15 mostra os espectros de infravermelho dos produtos das reações 3, 4, 6 e 7 da Tabela 3. A Figura 15a, relacionada a amostras de SNPEEK GN 81, mostra o aumento da intensidade da banda a  $1219\text{ cm}^{-1}$  com o aumento do GS em relação à banda da carbonila ( $1654\text{ cm}^{-1}$ ). Esta banda está relacionada ao grupo sulfônico. A  $1080\text{ cm}^{-1}$  aparece outra banda de absorção relacionada ao estiramento simétrico da ligação oxigênio enxofre.

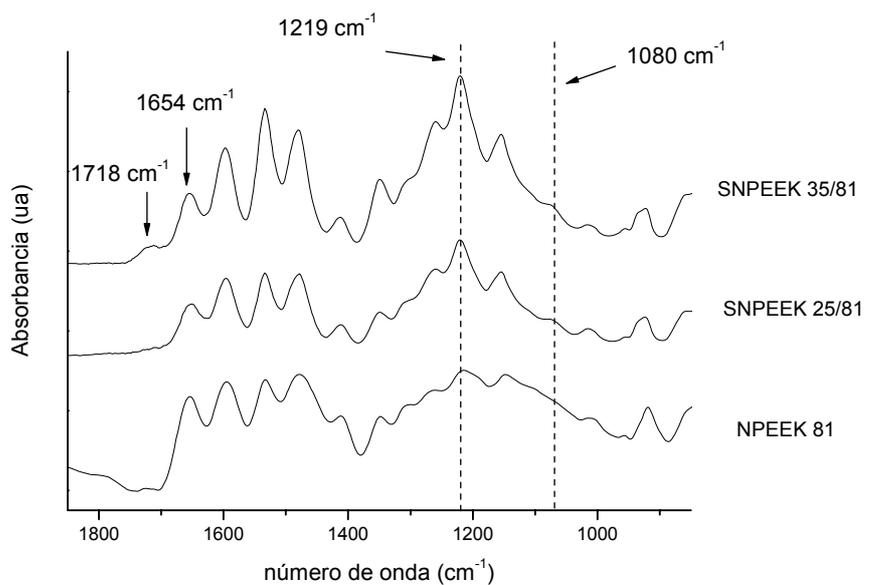
**Tabela 3.** Temperatura de reação e grau de sulfonação dos polímeros sulfonados.

Reação	Grau de nitração (GN)	Temperature (°C)	Grau de sulfonação(GS)		GSB*
			TG	<sup>1</sup> H RMN	
1	NPEEK 23	60	43	65	0
2		70	53	68	0
3		80	58	61	0
4		100	72	75	0
5	NPEEK 81	60	17	-	0
6		70	25	-	6
7		100	35	-	16

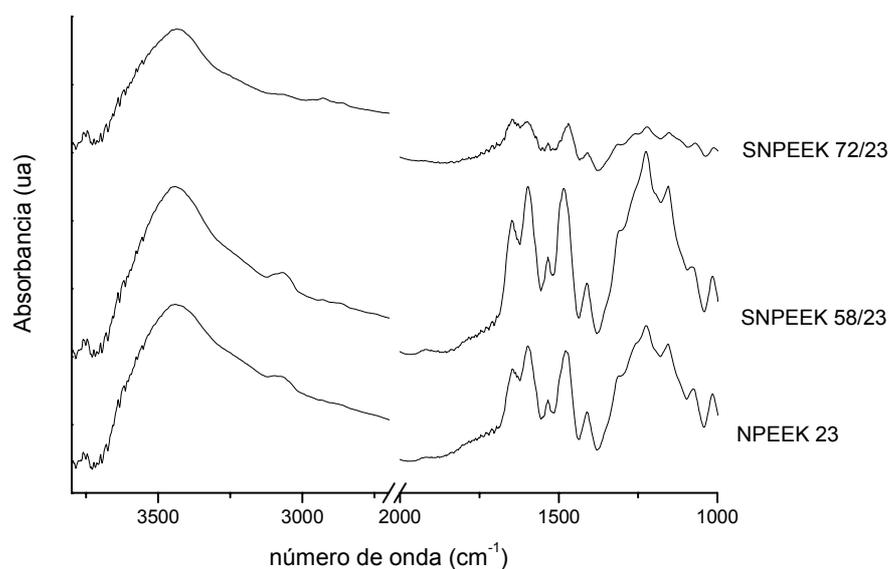
\* Grau de sulfonação do segmento benzofenona = (GN + GS) -100

A fraca banda de absorção a  $1718\text{ cm}^{-1}$  que aparece apenas no espectro do NPEEK 81 com GS 35 % (denotado por SNPEEK 35/81) está provavelmente relacionada com o estiramento da carbonila do segmento benzofenona sulfonado, de maneira análoga a comentada nos resultados da nitração. A presença de um grupo substituinte no segmento de hidroquinona não chega a influenciar a banda da carbonila, enquanto que a presença de substituintes no segmento benzofenona tem influência direta neste sinal.

A Figura 15b mostra um aumento na intensidade da banda de absorção a  $3440\text{ cm}^{-1}$  relacionada ao estiramento da ligação O-H. No espectro do NPEEK 23 esta banda está provavelmente relacionada à presença de água absorvida pelo material enquanto que nos demais espectros, SNPEEK 72/23 e SNPEEK 58/23, essa banda está relacionado à hidroxila do grupo sulfônico e com o aumento de água absorvida provocado pelo aumento do GS



(a)



(b)

**Figura 15.** Espectros de infravermelho dos PEEK nitrados-sulfonados. (a) Grau de nitração de 81 %. (b) grau de nitração de 23 %.

Comparando as bandas de absorção a  $1532\text{ cm}^{-1}$  e  $1348\text{ cm}^{-1}$  na Figura 15b com as mesmas bandas na Figure 15a, a menor intensidade é decorrente do menor grau de nitração. Não há nenhuma banda de absorção indicando a sulfonação do segmento benzofenona para os SNPEEK com ND 23.

A Figura 16a mostra o espectro de  $^{13}\text{C}$  RMN para o SNPEEK 72/23. Os sinais presentes nesse espectro são os mesmos sinais do NPEEK, Figura 10, e dos SPEEK descritos na literatura, indicando que o material formado é um copolímero de NPEEK e SPEEK [37, 38]<sup>4</sup>. A presença de apenas um sinal de carbonila confirma esse fato, indicando que não houve substituição no segmento benzofenona.

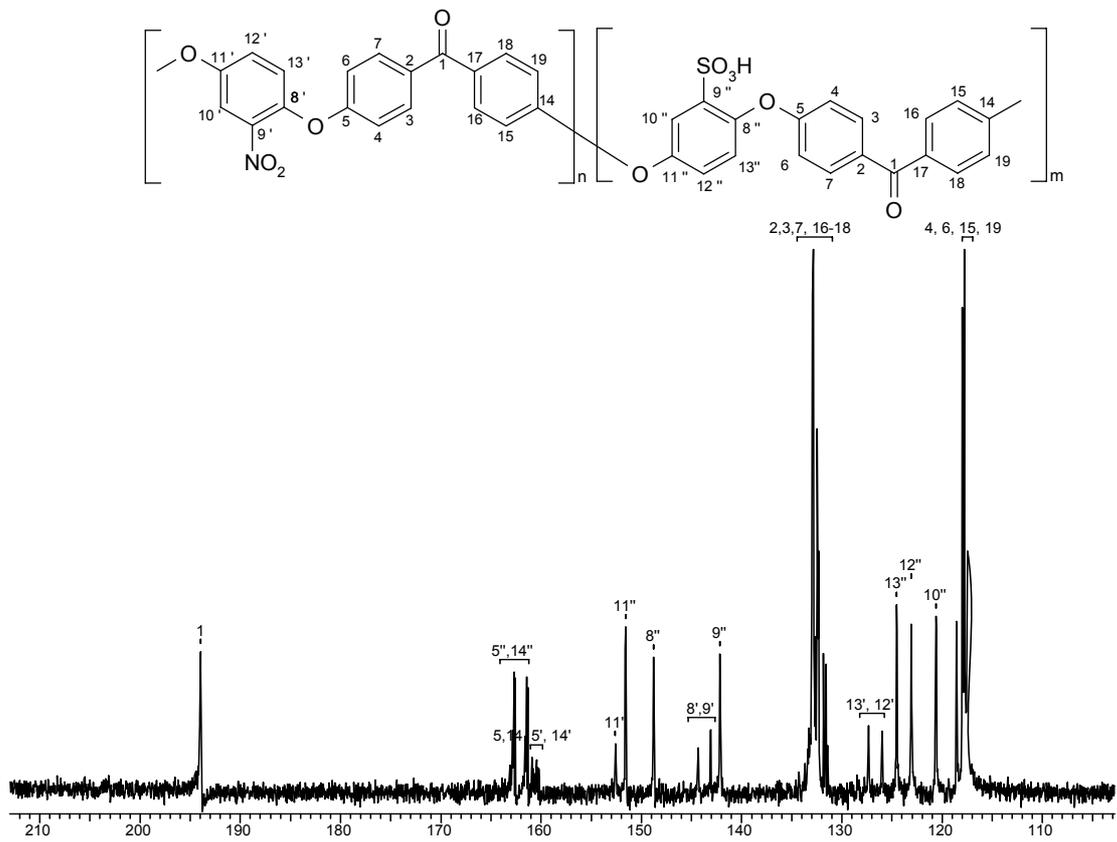
Por outro lado, no espectro de  $^{13}\text{C}$  NMR do SNPEEK 35/81, Figura 16b, aparecem dois sinais de carbonila, a 194 ppm e 192 ppm, e um sinal a 167 ppm relacionado ao carbono 5'' confirmando a sulfonação do segmento de benzofenona. O sinal a 137 ppm está provavelmente relacionado ao carbono entre o grupo sulfônico e a carbonila do segmento benzofenona sulfonado, que sofre um deslocamento de 5 ppm devido ao aumento de densidade de carga positiva.

Os resultados de  $^{13}\text{C}$  RMN para os NPEEK e SNPEEK mostram que o sinal da carbonila e dos carbonos ligados ao oxigênio no segmento benzofenona podem ser usados para a determinação da posição de substituição. Apesar do grau de substituição do segmento benzofenona ter sido pequeno para o SNPEEK, valor máximo de 16%, esse resultado é muito promissor, visto que os trabalhos semelhantes relatados na literatura não comentam a substituição neste segmento [25, 26].

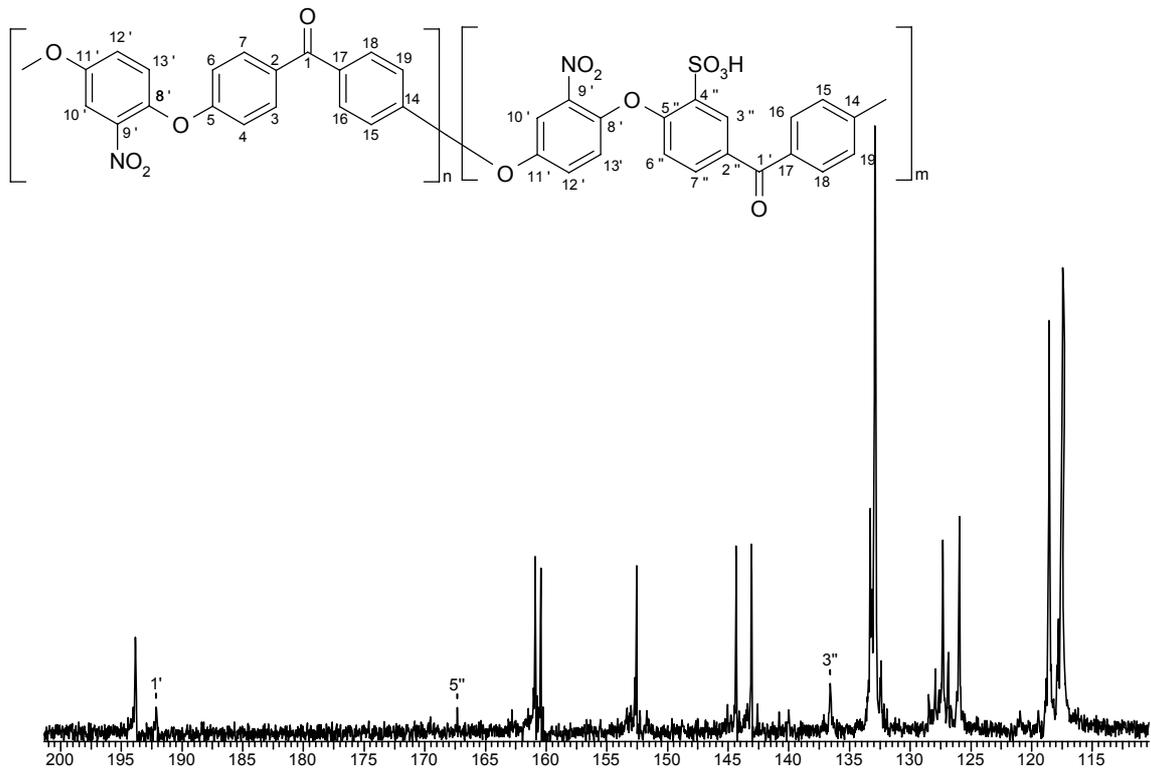
Os espectros de  $^1\text{H}$  RMN do SNPEEK 43/23, SNPEEK 58/23 e SNPEEK 72/23 são mostrados na Figura 17. O grau de sulfonação foi obtido através desses espectros pela relação entre a área do sinal relacionado ao hidrogênio vizinho ao grupo sulfônico e a área dos demais sinais. Os resultados estão na Tabela 3. Tanto o sinal do hidrogênio vizinho ao grupo sulfônico como sinais referentes ao segmento nitrado aparecem entre 7,4 e 7,6 ppm, ocorrendo uma interferência dos sinais referentes aos hidrogênios do segmento nitrado na área do sinal do hidrogênio vizinho ao grupo sulfônico, e conseqüentemente, na obtenção do GS. No entanto essa influência se torna desprezível quando GS é bem maior que o GN.

---

<sup>4</sup> Copolímero é um polímero constituído de duas ou mais unidades monoméricas diferentes, que podem estar distribuídas em blocos (AA-BB) ou aleatoriamente (A-B-A-A-B)



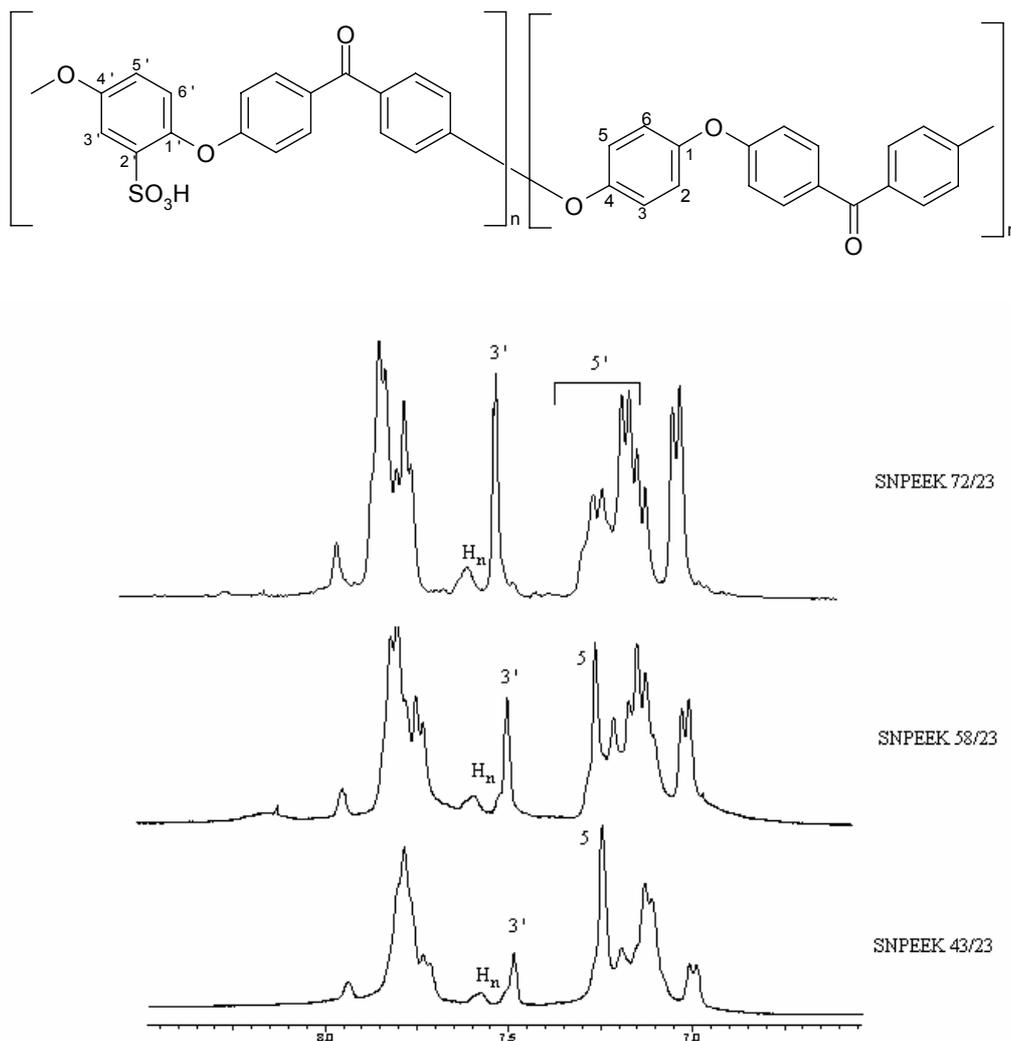
(a)



(b)

**Figura 16.** Espectro de  $^{13}\text{C}$  RMN do (a) SNPEEK 72/23 e (b) SNPEEK 35/81. Os números sem (') correspondem ao PEEK não substituído. Os sinais não numerados na Figura b corresponde aos mesmos sinais numerados na Figura 16a.

Os valores de GS obtidos por  $^1\text{H}$  RMN para o SNPEEK 72/23 e SNPEEK 58/23 foram de 75 % e 61 %, respectivamente, em concordância com os valores obtidos pela análise das curvas de TG. Entretanto, os valores de GS obtido por  $^1\text{H}$  RMN para o SNPEEK 53/23 e para o SNPEEK 43/23 foi de 65 % e 68 % respectivamente, bem superior aos valores obtidos por TG, devido à influência dos sinais referentes aos hidrogênios do segmento nitrado.



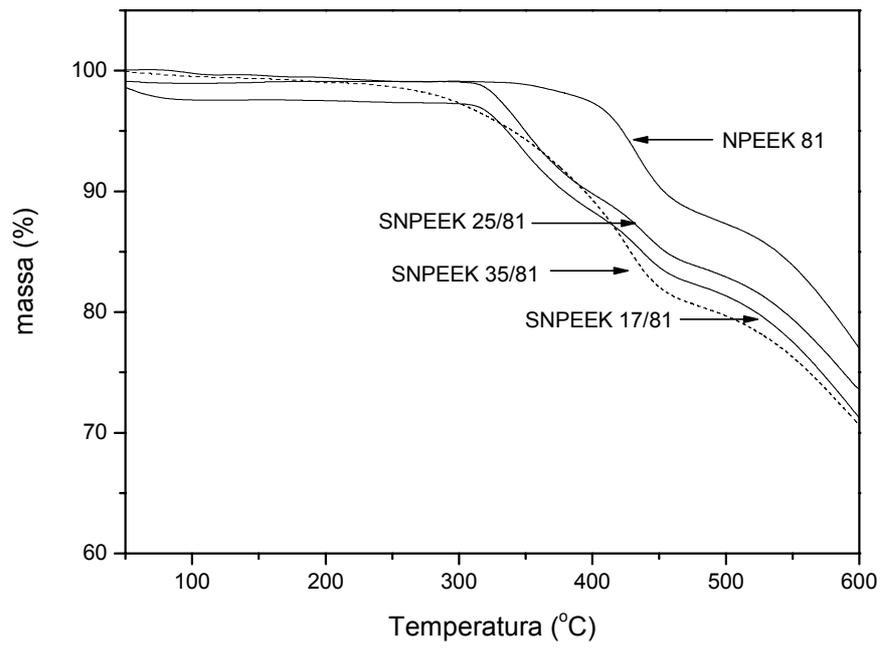
**Figura 17.** Espectro de  $^1\text{H}$  RMN para o SNPEEK 43/23, SNPEEK 58/23 e SNPEEK 72/23. O “ $\text{H}_n$ ” indica sinais referentes ao anel nitrado.

A introdução do grupo sulfônico no segmento hidroquinona provocou um deslocamento de 0,25 ppm no hidrogênio vizinho ao grupo sulfônico, que passou de 7,25 para 7,50. A Figura 17 mostra que a intensidade do sinal a 7,5 aumenta com o grau de sulfonação em relação ao sinal a 7,25, referente aos hidrogênios do segmento não

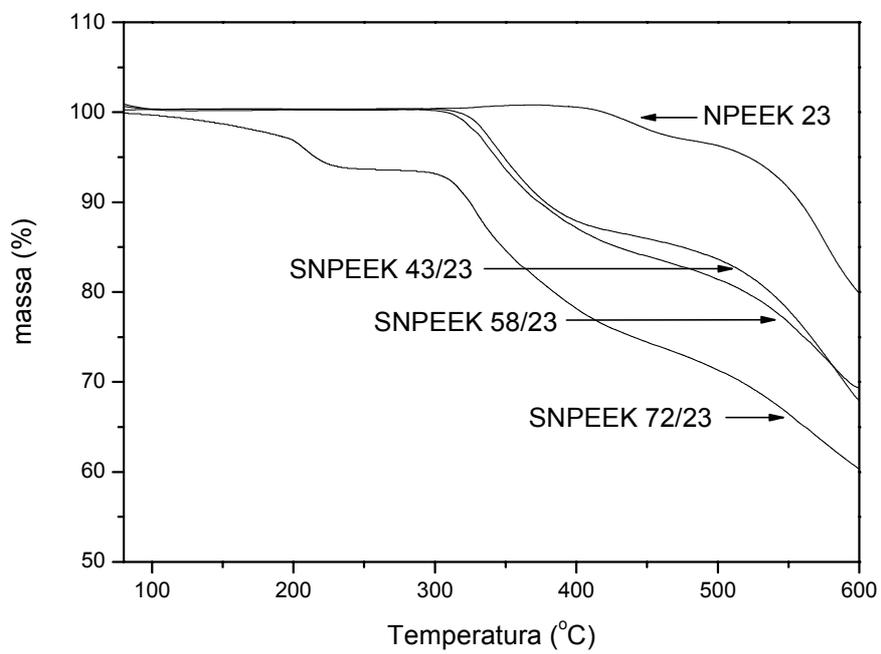
sulfonado. Em elevados graus de substituição este sinal vira dois dubletos, um a 7,25 e outro a 7,15 ppm, devido a interações do hidrogênio 5' com os hidrogênios 3' e 6'. [38]

A Figura 18 mostra as curvas termogravimétricas dos SNPEEK das reações 5, 6, 7, 1, 3 e 4 da Tabela 3, e do NPEEK 81 e NPEEK 23. A estabilidade térmica dos compostos diminui com o aumento do grau de sulfonação, como era esperado. Os SNPEEK apresentam três estágios de perda de massa, sendo que o primeiro ocorre na faixa entre 300 °C até 400 °C e está relacionado a decomposição dos grupos sulfônicos [40, 41]. O segundo estágio, entre 400 °C e 470 °C está relacionado com a decomposição dos grupos nitro e o estágio de perda de massa acima de 470 °C está relacionado com a decomposição da cadeia principal do polímero [40-42]. O grupo sulfônico se decompõe antes que os grupos nitro devido a sua menor energia de ligação com o anel aromático [42].

Para o SNPEEK 17/81 e SNPEEK 25/81, Figura 18a, a decomposição dos grupos sulfônicos começa em torno de 300 °C enquanto que para o SNPEEK 35/81 a decomposição dos grupos sulfônicos começa em torno de 250 °C. Isso pode estar relacionado com a decomposição dos grupos sulfônicos ligados ao segmento de benzofenona, que se decompõem em menores temperaturas devido a menor energia de ligação entre o grupo sulfônico e o anel aromático deste segmento. Na curva termogravimétrica correspondente ao SNPEEK 72/23, Figura 18b, a perda de massa entre 100 e 200°C esta provavelmente relacionada com a eliminação de água.



(a)

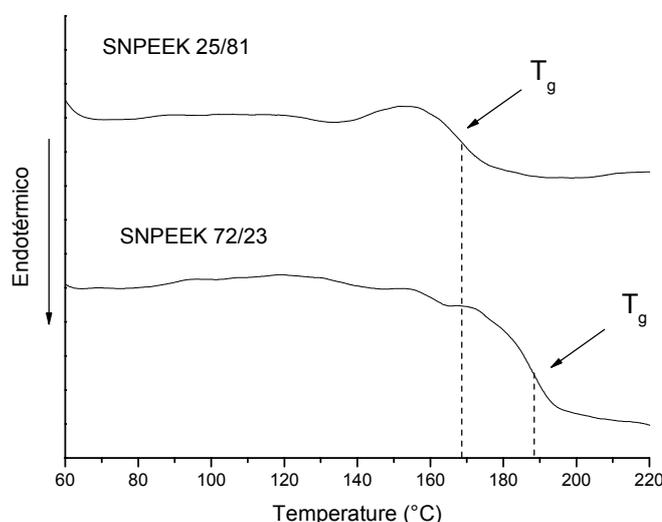


(b)

**Figura 18.** Curvas termogravimétricas dos (a) SNPEEK GN 81 e (b) SNPEEK GN 23

A  $T_g$  dos SNPEEK aumenta com o GS, como mostra as curvas de DSC na Figura 19. Para o SNPEEK 25/81 a  $T_g$  é de 169 °C, em torno de 20 graus acima da  $T_g$  do NPEEK, enquanto que a  $T_g$  do SNPEEK 72/23 é de 188 °C. Isso ocorre devido às fortes interações entre os grupos sulfônicos de cadeias adjacentes, que enrijecem a cadeia polimérica, consequentemente aumentando a  $T_g$ . A estabilidade térmica e a temperatura de transição vítrea dos SNPEEK preparados são adequadas para aplicação em células a combustíveis, que operam em temperaturas em torno de 100 °C.

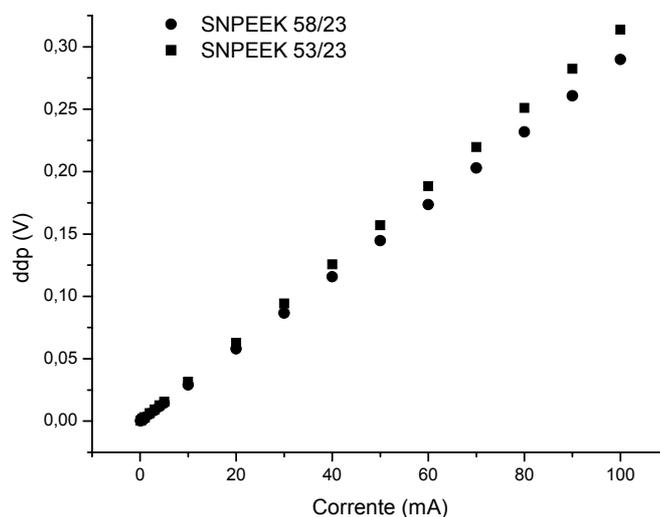
Amostras de SNPEEK, assim como o NPEEK, apresentaram solubilidade em DMF e DMSO. Dependendo da umidade podem apresentar a cor amarela ou amarelo claro. A estabilidade mecânica de membranas preparadas por evaporação do solvente depende do grau de nitração e sulfonação. Com valores de GN muito elevados as membranas são quebradiças devido ao aumento da energia coesiva entre as cadeias poliméricas [41]. Por outro lado, em elevados valores de GS as membranas são solúveis em água o que não é adequado para aplicação em células a combustíveis. Membranas com boa estabilidade mecânica foram obtidas para SNPEEK 53/23 e SNPEEK 58/23.



**Figura 19.** Curvas de DSC para o SNPEEK 25/81 e SNPEEK 72/23

A Figura 20 mostra as curvas de diferença de potencial por corrente aplicada para as membranas de SNPEEK 53/23 e SNPEEK 58/23, que apresentam um comportamento ôhmico ao longo de toda a faixa de corrente aplicada. Os valores de condução protônica para essas membranas preparadas são mostrados na Tabela 4. Com um grau de sulfonação de 53 % a condução protônica foi de  $1,74 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$  valor este

muito bom quando comparado com o SPEEK GS 79, pois mostra que mesmo num menor grau de sulfonação a condução do SNPEEK foi maior. Isso ocorre por que a presença do grupo nitro aumenta a acidez do grupo sulfônico quando os dois grupos estão próximos espacialmente.



**Figura 20.** Curvas de tensão versus corrente para as membranas de SNPEEK 58/23 e SNPEEK 53/23

Essa maior condução protônica também está associada à maior absorção de água das membranas de SNPEEK em comparação com o SPEEK. Os dados apresentados na Tabela 4 mostram que, num grau de sulfonação de 58 % a absorção de água do SNPEEK foi maior que a do SPEEK com grau de sulfonação de 79 %. Este fato, além de estar relacionado com a maior acidez dos grupos sulfônicos, pode ter relação com uma mudança estrutural do polímero, como a formação de poros, o que favorecem a absorção de água.

**Tabela 4.** Resultados da análise de condução protônica para os SNPEEK

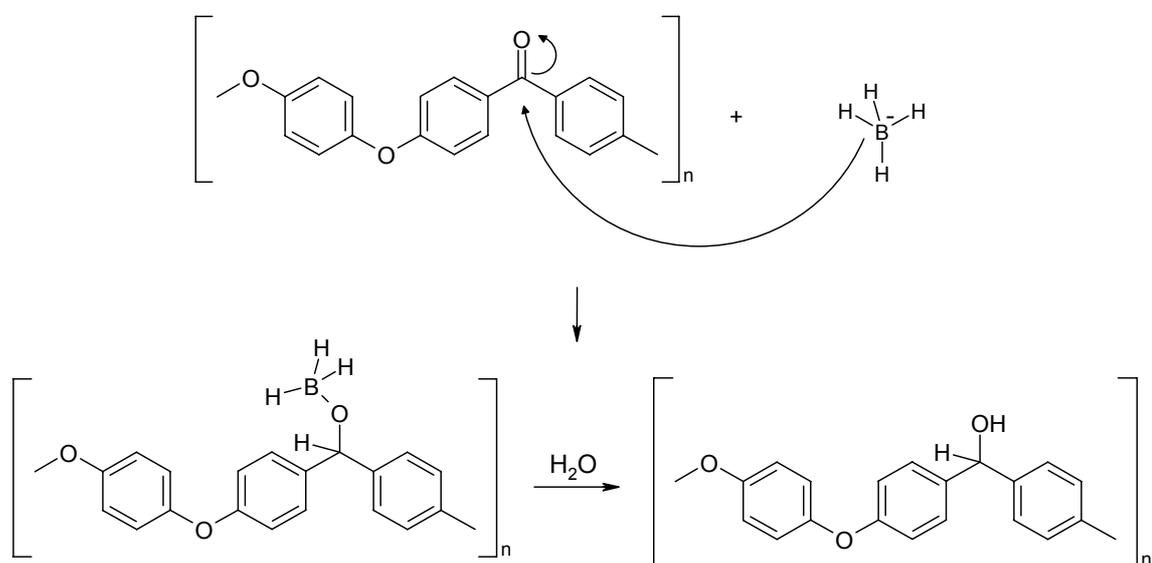
Entrada	Membrana	Condutividade (S cm <sup>-1</sup> )	Absorção de água (%)
1	SNPEEK 53/23	$1,74 \times 10^{-2}$	23
2	SNPEEK 58/23	$7,67 \times 10^{-3}$	34
3	Nafion 115 *	$1,3 \times 10^{-1}$	-
4	SPEEK 79 **	$1,6 \times 10^{-2}$	23

\* ref [32], \*\* ref [38]

Os resultados de condução protônica obtidos são menores do que os apresentados pelo Náfion, mas mostram a influência positiva da presença do grupo nitro na condução protônica e absorção de água do PEEK sulfonado.

### 5.3. Redução da carbonila.

O PEEK com a carbonila reduzida foi preparado pela reação do polímero com  $\text{NaBH}_4$ . Nesta reação, ocorre uma transferência de hidreto do  $\text{NaBH}_4$  para o carbono carbonílico, resultando na quebra da ligação  $\text{C}=\text{O}$  e na formação de um complexo entre o  $\text{PEEK-O}^-$  e o  $\text{BH}_3$ , que posteriormente é hidrolisado conforme ilustrado no esquema da Figura 21. A redução da carbonila transforma o segmento benzofenona no segmento benzidrol (difenilcarbinol). O polímero não se dissolve nesse meio, sendo que a reação ocorre em suspensão. O produto  $\text{PEEK-OH}$  também não se dissolve em DMSO no grau de redução obtido, o que faz da sua obtenção e purificação um trabalho simples.

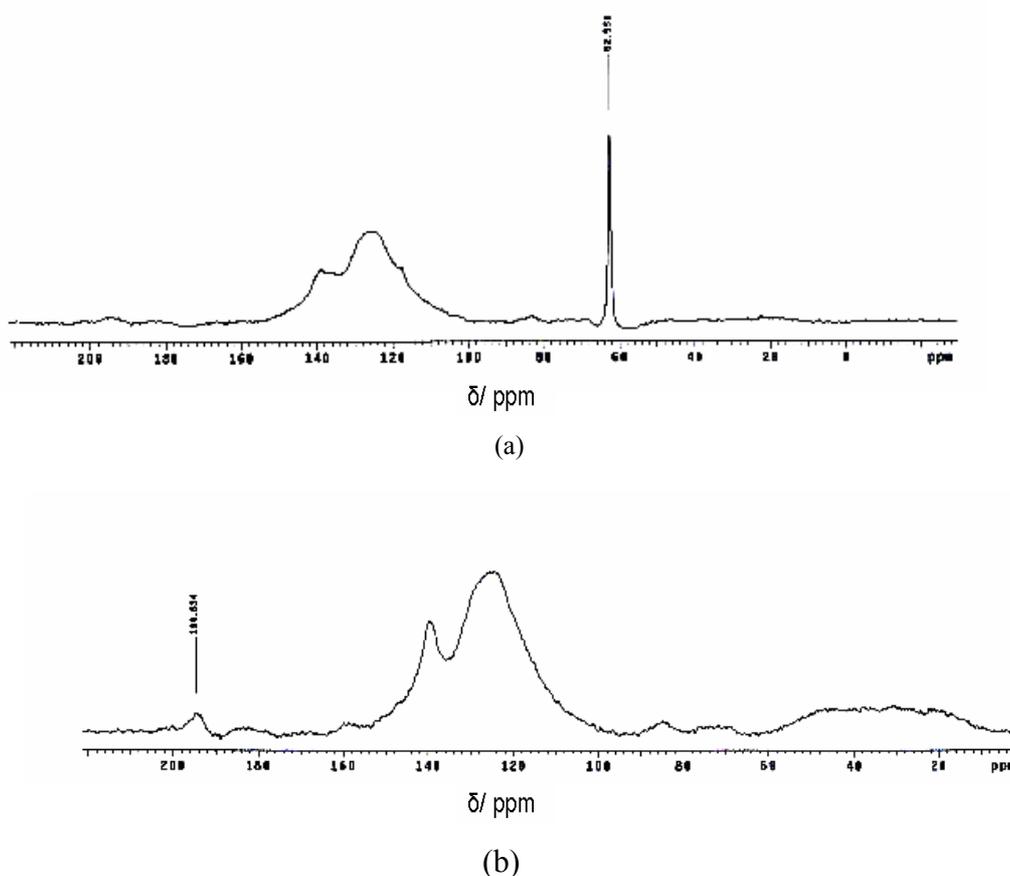


**Figura 21.** Esquema representativo da redução da carbonila do PEEK.

A Figura 22 mostra o espectro de  $^{13}\text{C}$  RMN do PEEK e do PEEK-OH obtido pela análise de amostras sólidas dos materiais. Espectros de  $^{13}\text{C}$  RMN de amostras sólidas têm uma menor definição dos sinais que os espectros de soluções devido à

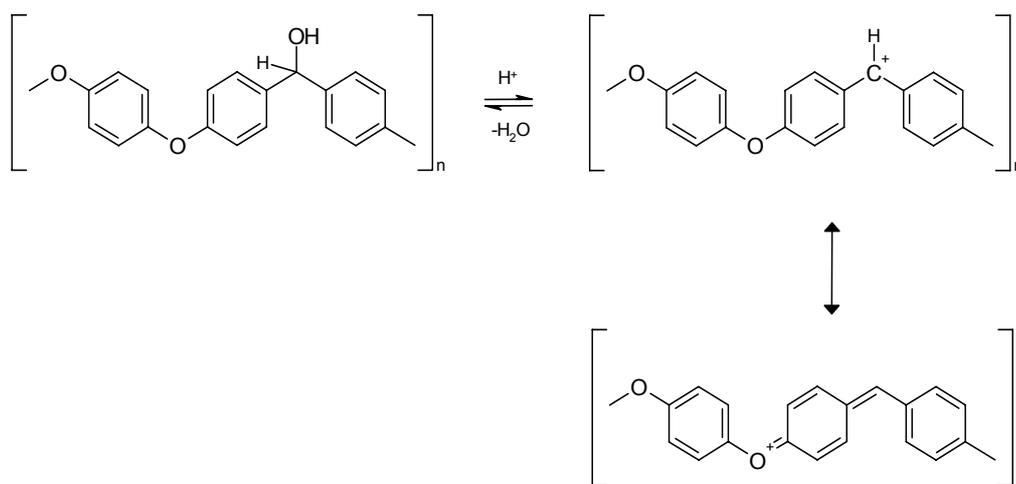
ausência de movimentação das moléculas, o que resulta em um sinal para cada orientação diferente do núcleo em relação ao vetor do campo magnético externo. Em soluções, o constante movimento molecular resulta num único sinal para cada núcleo, que corresponde à resultante de todas as orientações. As análises de  $^{13}\text{C}$  RMN do PEEK e PEEK-OH foram realizadas no estado sólido devido a insolubilidade desses compostos em solventes deuterados comuns. No espectro do PEEK-OH, Figura 22a, o carbono ligado à hidroxila resulta num sinal a 62 ppm. Por outro lado, no espectro do PEEK, Figura 22b, o carbono carbonílico aparece a 194 ppm, e não há nenhum sinal na região entre 60 e 70 ppm.

O grau de redução da carbonila pode ser determinado através da espectrometria na região do UV-Vis, utilizando o ácido sulfúrico como solvente. Soluções de PEEK em ácido sulfúrico apresentam uma coloração alaranjada devido à absorção do grupo  $\text{C}=\text{OH}^+$  (oxigênio carbonílico protonado) a 420 nm, enquanto que soluções de PEEK-OH em ácido sulfúrico apresentam coloração vermelha devido à formação de carbocátion, como mostra a Figura 23, que absorve fortemente a 520 nm [30, 43].



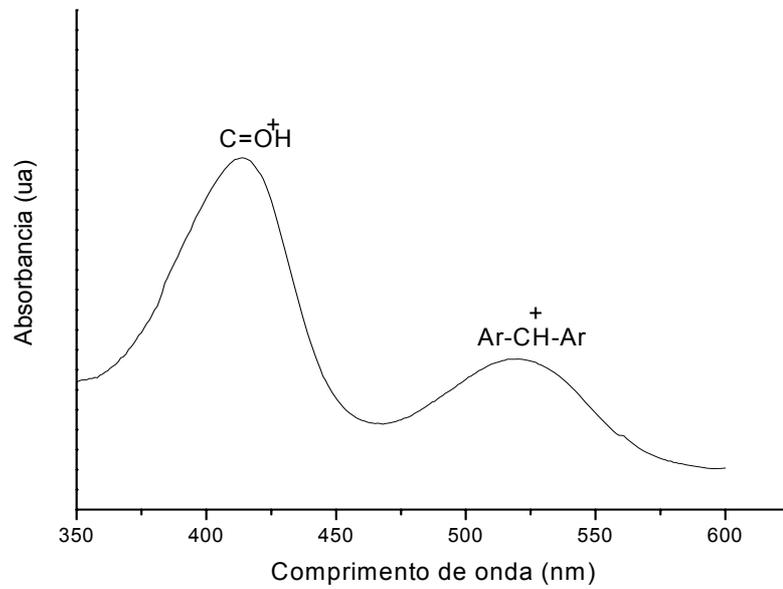
**Figura 22.** Espectro de  $^{13}\text{C}$  RMN de amostras sólidas do (a) PEEK-OH e (b) PEEK.

Utilizando valores de “ε” da literatura, a concentração de unidades de PEEK e PEEK-OH foram determinadas utilizando a lei de Lambert-Beer a partir da curva mostrada na Figura 24, e o grau de redução foi obtido pela razão da concentração de PEEK-OH pela do PEEK. O resultado obtido foi um grau de redução de 20%. Segundo Noiset e colaboradores, num tempo de reação de 72 h, nas mesmas condições, o grau de redução obtido pela mesma análise foi de 100%, ocorrendo a dissolução do produto em DMSO [30].



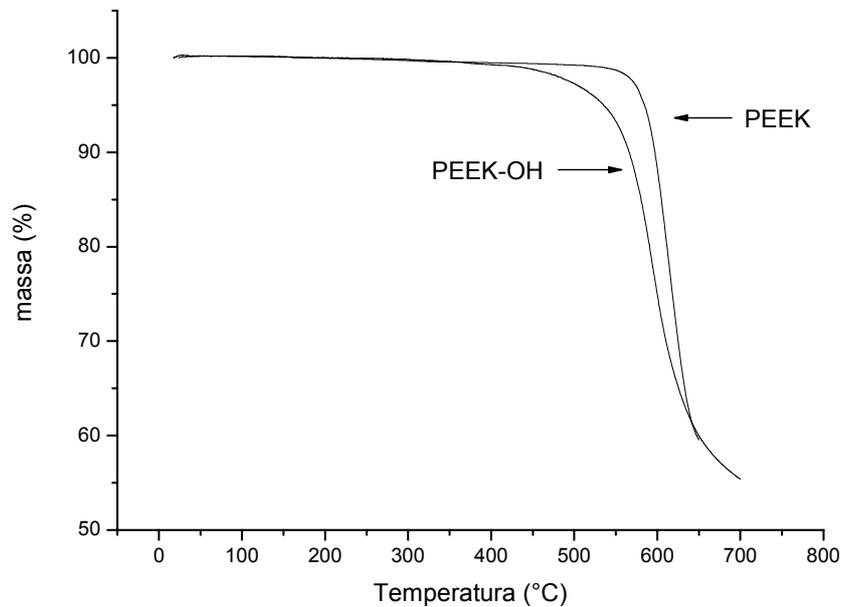
**Figura 23.** Equilíbrio entre o PEEK-OH e o carbocátion, presente em soluções fortemente ácidas de PEEK-OH

O PEEK-OH com 20 % das carbonilas reduzidas apresentou uma menor estabilidade térmica que o PEEK, como mostra a Figura 25. A decomposição do PEEK-OH iniciou a 430 °C em torno de 100 °C antes que a do PEEK. Essa menor estabilidade térmica pode ser atribuída à diminuição do efeito de ressonância ao longo da cadeia polimérica, provocado pela redução da carbonila.



**Figura 24.** Espectro de UV-Vis para o PEEK-OH

Em graus de redução elevados a estabilidade térmica deve diminuir ainda mais enquanto que a absorção de água deve aumentar excessivamente, sendo o grau de 20 % adequado para a aplicação desejada.



**Figura 25.** Curvas termogravimétricas do PEEK e do PEEK-OH

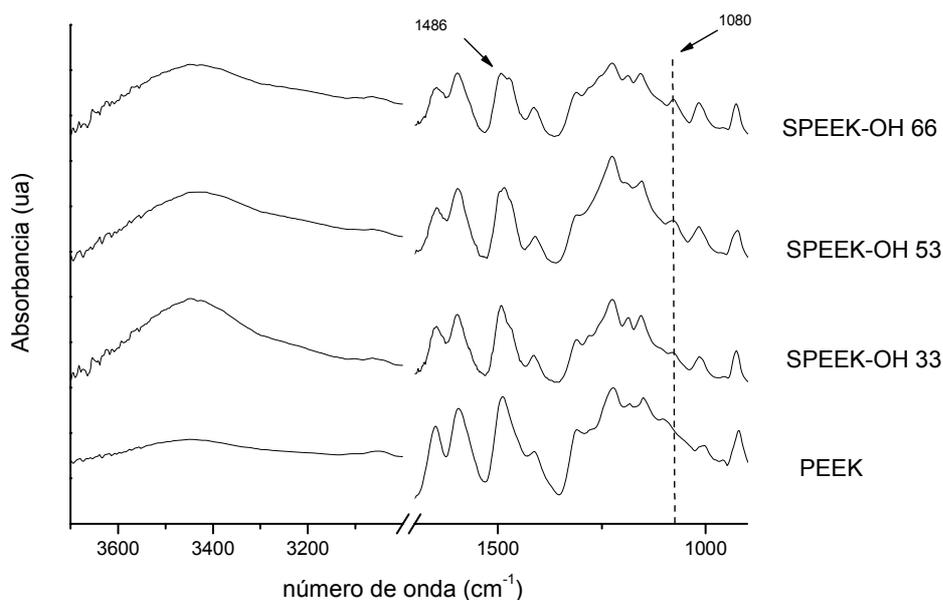
#### 5.4. Sulfonação do PEEK-OH

O PEEK-OH pode ser facilmente sulfonado através da dissolução do polímero em ácido sulfúrico e posterior agitação em determinados intervalos de tempos e temperaturas. O mecanismo de sulfonação é o mesmo apresentado na Figura 14. Devido ao equilíbrio mostrado na Figura 23, a sulfonação do PEEK-OH é mais lenta que a sulfonação do PEEK. Como mostra a Tabela 5, num tempo de reação de 3 h a 50 °C o GS foi de apenas 66 %, enquanto que a literatura relata graus de sulfonação maiores que 90 % para a sulfonação do PEEK na mesma temperatura [20]. Isso se deve a presença de uma carga positiva no oxigênio do segmento hidroquinona o que diminui a densidade de elétrons no anel deste segmento.

A Figura 26 mostra o espectro de infravermelho dos polímeros preparados. O aumento da banda a  $3450\text{ cm}^{-1}$  é devido ao aumento da presença de água no polímero e ao estiramento da ligação O-H do grupo sulfônico e do carbinol. A  $1486\text{ cm}^{-1}$  há uma banda de absorção relacionada ao estiramento C-C de anel aromático que se divide em duas com o aumento de GS. Isso ocorre em decorrência da presença grupo sulfônico neste anel, que altera as energias de ligação entre os carbonos que passam vibrar em diferentes comprimentos de onda. A banda a  $1080\text{ cm}^{-1}$ , como já comentado, está relacionada ao estiramento simétrico do grupo O=S=O.

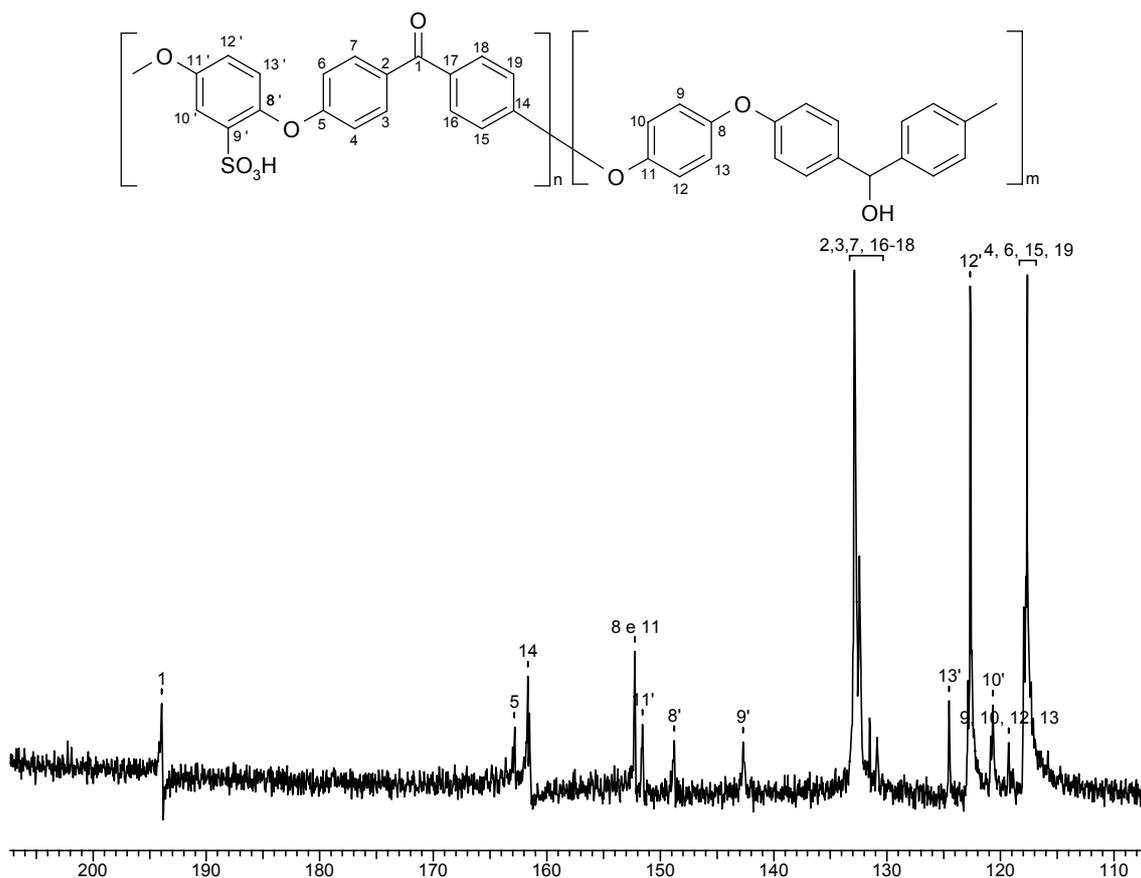
**Tabela 5.** Condições e resultados da sulfonação do PEEK-OH.

Reação	Tempo (min)	GS(%)
1	120	33
2	150	53
3	180	66



**Figura 26.** Espectros de infravermelho do PEEK e dos produtos da sulfonação do PEEK-OH

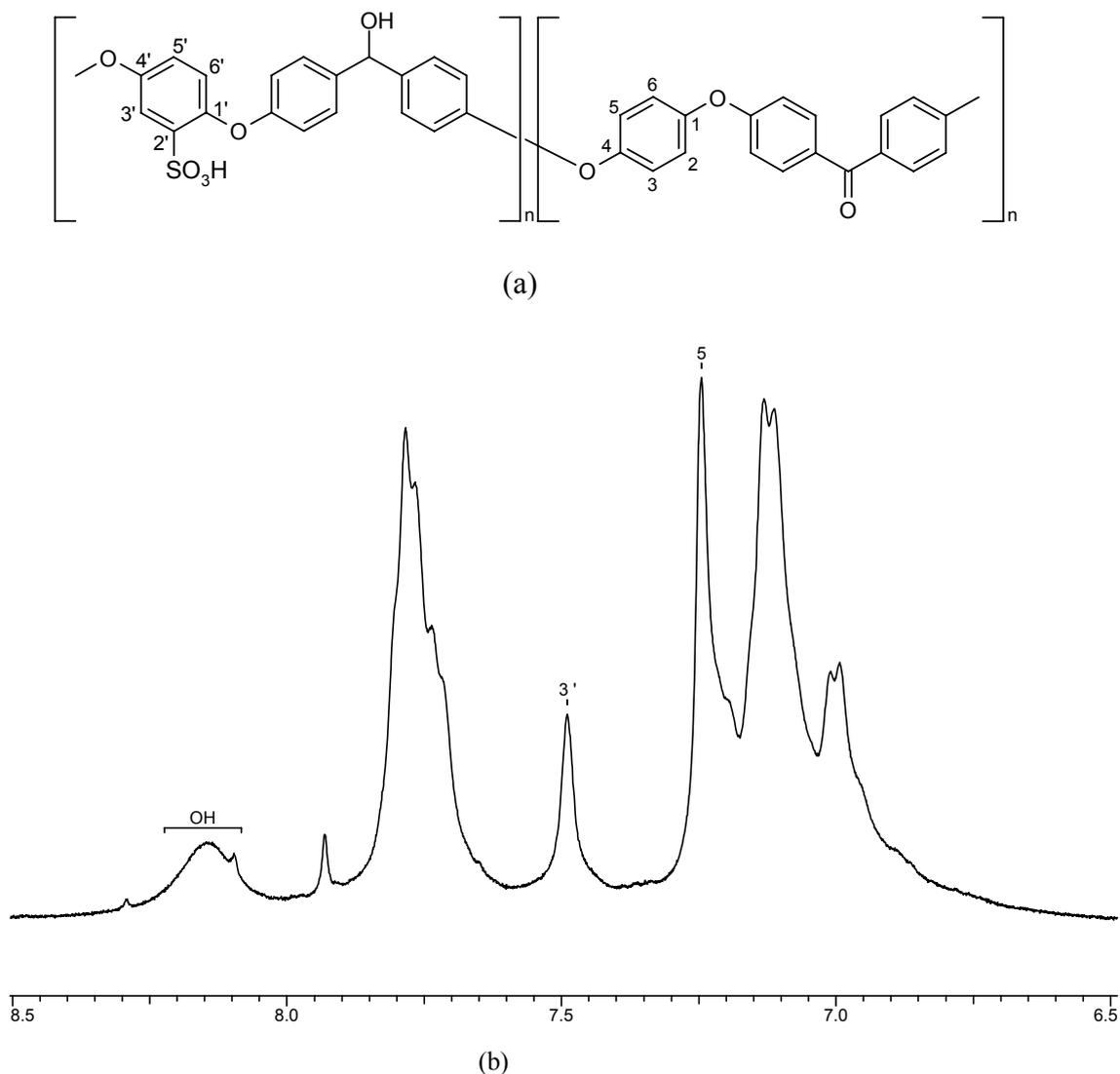
O espectro de  $^{13}\text{C}$  RMN do SPEEK-OH 66 é mostrado na Figura 27. Os sinais desse espectro são os mesmos que os dos SPEEK relatados na literatura e que os sinais da Figura 16 relacionados ao segmento sulfonado. Devido ao baixo grau de sulfonação, a 152 ppm e a 119 ppm aparecem os sinais referentes aos carbonos do segmento hidroquinona não sulfonado. Os sinais referentes aos carbonos do segmento benzidrol não aparece devido à baixa sensibilidade desta análise na concentração da amostra. Devido à baixa solubilidade do SPEEK-OH em  $\text{DMSO-}d_6$  as soluções preparadas para a análise de RMN foram mais diluídas, dificultando a detecção do carbono ligado à hidroxila. Como apenas 20% das carbonilas foram reduzidas, em 194 ppm aparece um sinal do carbono carbonílico.



**Figura 27.** Espectro de  $^{13}\text{C}$  RMN do SPEEK-OH 66

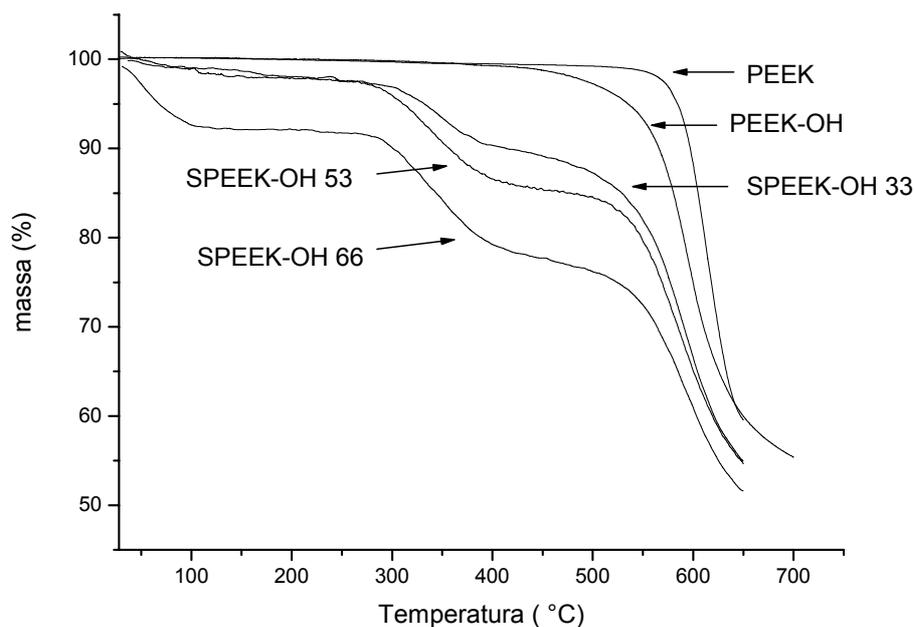
A semelhança deste espectro com o do PEEK sulfonado indica que o polímero preparado é provavelmente o indicado na Figura 28a.

A Figura 28b Mostra o espectro de  $^1\text{H}$  RMN para o SPEEK-OH 66. Os sinais desse espectro são semelhantes aos sinais dos espectros do SNPEEK apresentados na Figura 17. Em 7,25 ppm aparece os sinais relacionados ao segmento hidroquinona não sulfonado, enquanto que em 7,5 ppm aparece o sinal do hidrogênio vizinho ao grupo sulfônico. O grau de sulfonação calculado a partir da relação entre as áreas dos sinais foi de 64 % em concordância com o valor obtido através das curvas de TG. A 8,15 ppm aparece outro sinal, provavelmente relacionado ao hidrogênio ligado ao oxigênio no segmento benzidrol.



**Figura 28.** (a) Estrutura do polímero preparado. (b) Espectro de  $^1\text{H}$  RMN para o SPEEK-OH 66

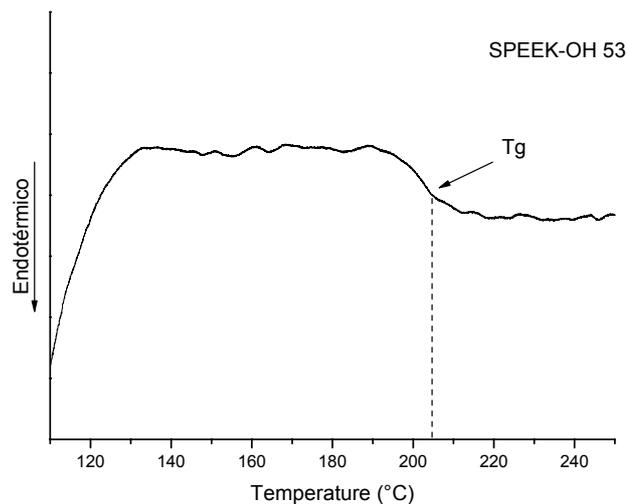
As curvas termogravimétricas do PEEK, PEEK-OH e dos SPEEK-OH são mostradas na Figura 29. Assim como o NPEEK e o SPEEK, o SPEEK-OH apresenta uma decomposição em dois estágios de perda de massa, sendo que o primeiro estágio, que se inicia a 300 °C está relacionado com a decomposição dos grupos sulfônicos. A perda de massa antes dos 100 °C presente em todos os SPEEK-OH e de maneira mais intensa no SPEEK-OH 66 está relacionado com perda de moléculas de água. A estabilidade térmica do PEEK diminui com inserção de grupos funcionais na sua cadeia principal, porém, a estabilidade térmica dos SPEEK-OH é suficiente para sua aplicação como membranas de condução protônica. O grau de sulfonação apresentado na Tabela 5 foi obtido através das curvas termogravimétricas considerando que a perda de massa no primeiro estágio de decomposição se deve a saída dos grupos sulfônicos.



**Figura 29.** Curvas termogravimétricas do PEEK, PEEK-OH e dos SPEEK-OH em diferentes GS.

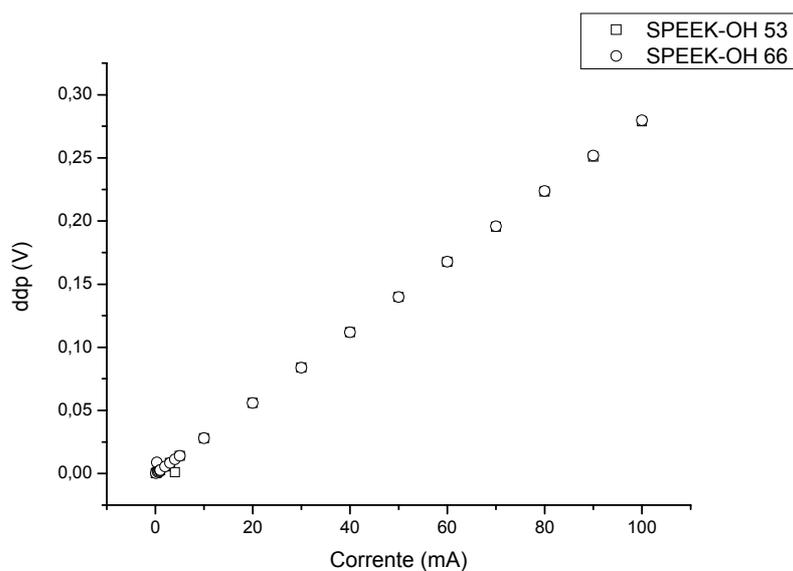
A Figura 30 mostra a curva de DSC para o SPEEK-OH 53. A  $T_g$  dos SPEEK fica em torno de 205 °C, aproximadamente 50 °C acima da temperatura de transição vítrea do PEEK, devido a já comentada interação entre os grupos sulfônicos de cadeias adjacentes.

O SPEEK-OH quando lavado com água e seco em estufa apresentou a coloração rosa escuro. Ao ser exposto à umidade sua cor ficava mais clara, enquanto que membranas de SPEEK-OH preparadas por dissolução em DMF tem a cor bege claro. Essa variação de coloração deve estar relacionada mudança de estrutura, conforme ilustrado na Figura 23. A solubilidade do SPEEK-OH em DMF e DMSO nos graus de sulfonação atingidos é razoável, precisando de tempo e temperatura para se preparar uma solução 2 % m/v. Isso se deve ao baixo GS, sendo que o SPEEK-OH 33 não se dissolveu em nenhum solvente.



**Figura 30** Curva de DSC para o SPEEK-OH 53

Membranas do SPEEK-OH 53 e SPEEK-OH 66 foram preparadas e analisadas quanto à condução protônica e absorção de água. A Figura 31 mostra as curvas de tensão versus corrente aplicada, onde se pode ver que as membranas apresentaram um comportamento ôhmico ao longo de toda a faixa de corrente aplicada. Os valores de condução protônica são mostrados na Tabela 6.



**Figura 29.** Curvas de tensão versus corrente para as membranas de SPEEK-OH 53 e SPEEK-OH 66

O SPEEK-OH 53 apresentou uma condução ligeiramente maior que o SPEEK-OH 66, provavelmente devido a características estruturais. Os valores obtidos estão próximos ao do SPEEK 79, mostrado na entrada 5 da Tabela 4, sendo um resultado promissor. Os valores de absorção de água foram menores que o do SPEEK e que os SNPEEK, como mostra a Tabela 6, sendo um resultado inesperado, pois a redução da carbonila para hidroxila deixa o polímero mais hidrofílico, o que resultaria numa maior absorção de água. Esse resultado pode estar relacionado com características estruturais dessas membranas.

**Tabela 6.** Resultados da condução protônica para o SPEEK-OH

Membrana	Condução (S cm <sup>-1</sup> )	Absorção de água (%)
SPEEK-OH 53	7,93 X 10 <sup>-3</sup>	14
SPEEK-OH 66	5,13 X 10 <sup>-3</sup>	15

A preparação do SPEEK-OH e sua caracterização quanto a condução protônica não são abordados na literatura. Os resultados são promissores e servem para direcionar futuras pesquisas com esse material, como o desenvolvimento de SPEEK-OH em diferentes graus de redução e sulfonação.

## 5.2. Preparação do NH<sub>2</sub>PEEK

As modificações químicas do PEEK apresentadas até então consistem em substituições eletrofilicas aromáticas, com exceção da redução da carbonila. A grande maioria de derivados do PEEK descritos na literatura é preparada através desse tipo de reação ou através da polimerização utilizando monômeros já funcionalizados. A preparação do PEEK com o grupo amina no segmento de hidroquinona é de grande importância nesse contexto, pois possibilita a preparação de outros derivados do PEEK através de reações envolvendo o grupo amina.

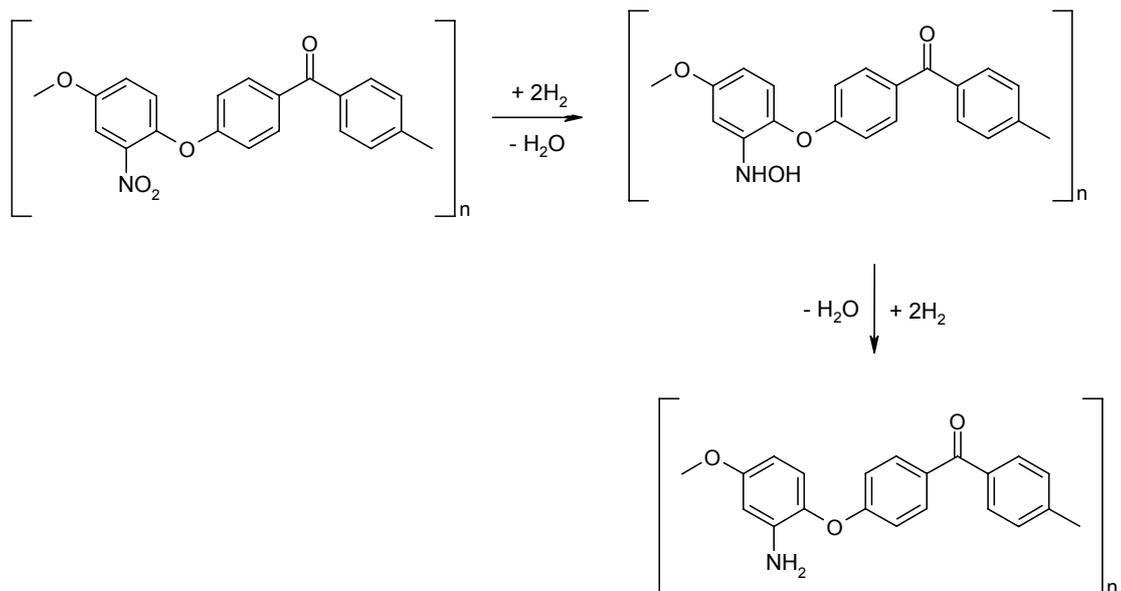
Os NPEEK com graus de nitração iguais a 69 % e 83 %, reações 4 e 6 da Tabela 2, foram utilizados para a preparação do NH<sub>2</sub>PEEK. Dentre os diversos métodos apresentados na literatura para a redução do grupo nitro para o grupo amina, a hidrogenação catalítica é o mais simples, pois o produto pode ser facilmente obtido através da filtração do catalisador e evaporação do solvente. Quando o solvente tem um

ponto de ebulição muito elevado, que é o caso do DMF, o produto pode ser facilmente obtido por precipitação através da adição de não solvente.

A preparação do PEEK e de outros poli aromáticos com o grupo amina é descrita por Cui e Kerres [25, 26]. Cui preparou o poli (éter sulfona) [PES] com o grupo  $-NH_2$  no segmento diarilsulfona, através da reação do composto nitrado com  $Na_2S_2O_4$  em solução de DMF a  $120\text{ }^\circ\text{C}$  sob atmosfera de nitrogênio [26]. Kerres preparou o PEEK sulfonado e aminado por esse mesmo método, na temperatura de  $150\text{ }^\circ\text{C}$  [25]. A desvantagem desses métodos descritos na literatura está na necessidade de elevadas temperaturas e de atmosfera inerte, enquanto que a hidrogenação catalítica pode ser realizada a temperatura ambiente sem a utilização de outros gases além do hidrogênio.

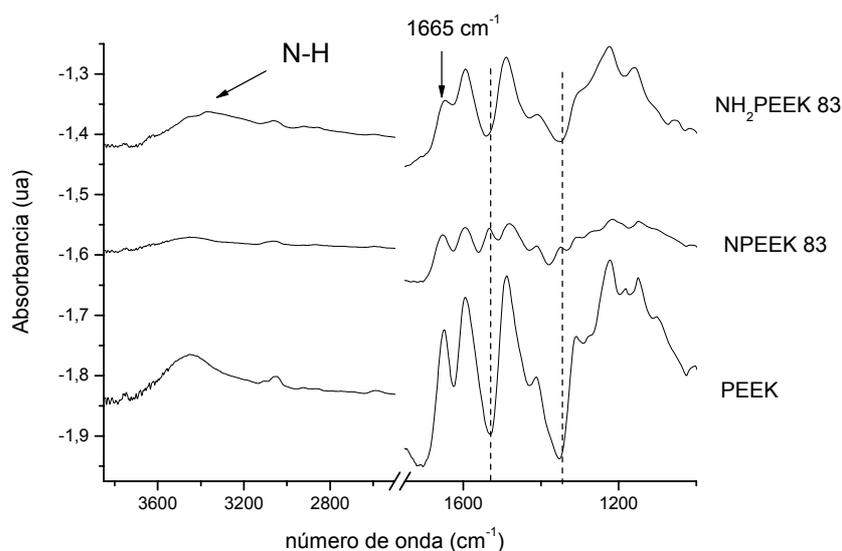
O mecanismo de redução do grupo nitro para o grupo amina não é muito claro. Neri e colaboradores apresentam um estudo sobre a hidrogenação catalítica do 2,4 dinitrotolueno utilizando 5% Pd/C como catalisador, onde detectaram a presença do intermediário 4-hidroxilamino, 2-nitro tolueno [44]. Em outros trabalhos, a presença de intermediários contendo o grupo hidroxilamino também foi detectada [45,46]. Baseado nesses resultados, um possível seqüência de reação para a redução do NPEEK para o  $NH_2PEEK$  é proposto na Figura 32.

A Figura 33 mostra os espectros de infravermelho para o PEEK, NPEEK 83 e  $NH_2PEEK$  83. As bandas de absorção a  $1532\text{ cm}^{-1}$  e  $1348\text{ cm}^{-1}$  relacionadas aos estiramentos simétrico e assimétrico do grupo nitro não aparecem no espectro do  $NH_2PEEK$  83, enquanto que a  $3365\text{ cm}^{-1}$  aparece uma banda de absorção relacionada ao estiramento da ligação N-H. A total ausência de bandas relacionadas ao grupo nitro indica que o grau de grupo amina por unidade monomérica é igual ao GN do correspondente NPEEK.



**Figura 30.** Possível seqüência de reação da redução do grupo nitro para o grupo amina

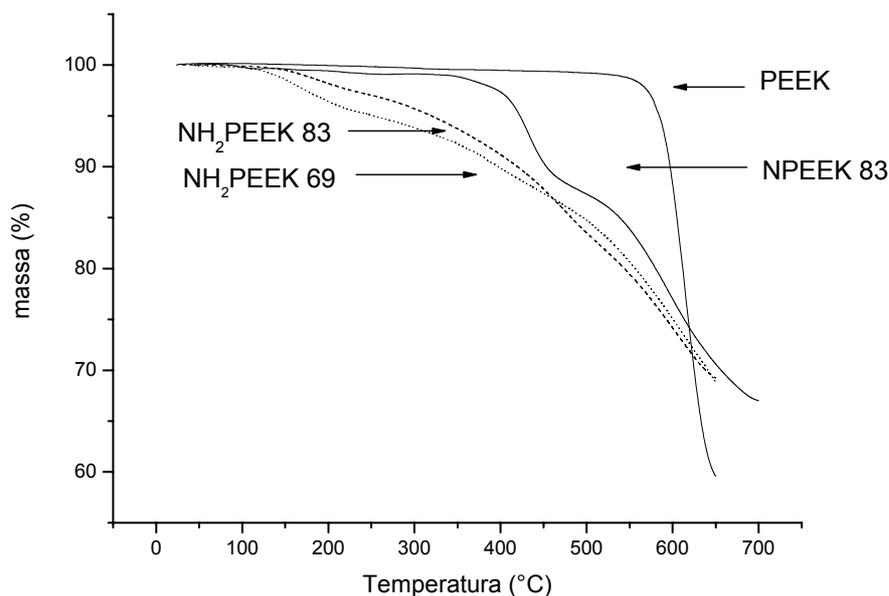
Alguns trabalhos na literatura comentam que a carbonila da benzofenona pode ser reduzida por hidrogenação catalítica para a hidroxila (benzidrol) e até mesmo para o metileno (difenilmetano) [47-49]. A presença da banda de absorção da carbonila a  $1665\text{ cm}^{-1}$  no espectro do  $\text{NH}_2\text{PEEK}$  mostra que essa reação não ocorreu, sendo que o composto formado é o apresentado na Figura 32.



**Figura 31.** Espectros de infravermelho do PEEK, NPEEK 83 e  $\text{NH}_2\text{PEEK 83}$

As curvas termogravimétricas do NH<sub>2</sub>PEEK 69, NH<sub>2</sub>PEEK 83, NH<sub>2</sub>PEEK 69 e PEEK são mostrados na Figura 34. A estabilidade química dos NH<sub>2</sub>PEEK é bem menor que as do NPEEK e PEEK. Tanto o NH<sub>2</sub>PEEK 83 como o NH<sub>2</sub>PEEK 69 apresentam uma pequena perda de massa entre 140 e 210°C, provavelmente relacionada a evaporação de DMF impregnado no material. Acima desta temperatura os polímeros com o grupo amina apresentam uma contínua perda de massa. Essa menor estabilidade térmica deve estar relacionada com a elevada basicidade do grupo amina no segmento hidroquinona, que pode reagir com a carbonila e com o carbono ligado ao oxigênio da ligação éter no segmento benzofenona, facilitando o processo de decomposição da cadeia polimérica.

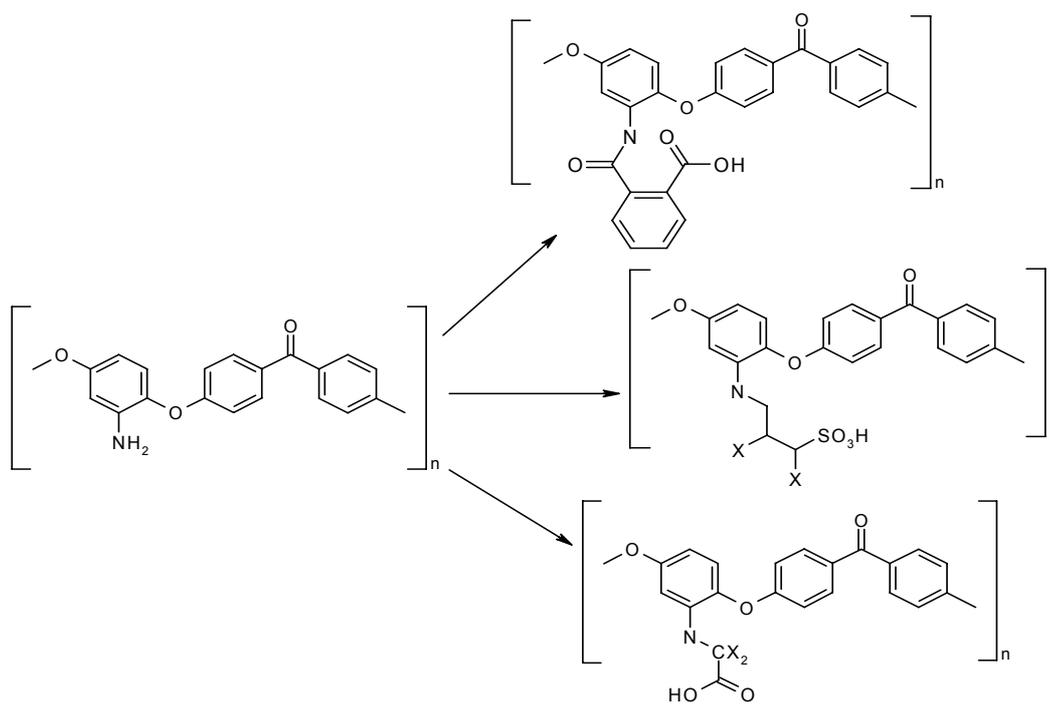
O NH<sub>2</sub>PEEK é um polímero de coloração marrom escuro, que se dissolveu na mistura reacional. No entanto, o polímero seco não se dissolveu neste solvente mesmo com aquecimento e agitação, o que dificultou a preparação de seus derivados e a sua caracterização por RMN. É possível que essa insolubilidade do composto seco esteja relacionada à formação de ligações cruzadas durante o processo de secagem, sendo necessários estudos posteriores para o esclarecimento desse fato.



**Figura 32.** Curvas termogravimétricas para o PEEK, NPEEK83, NH<sub>2</sub>PEEK 69 e NH<sub>2</sub>PEEK 83

Por ter um caráter básico o NH<sub>2</sub>PEEK possibilita a formação de derivados ácidos do PEEK através de outras reações que a substituição eletrofílica aromática. A Figura 35 mostra alguns dos compostos que podem ser preparados utilizando o

NH<sub>2</sub>PEEK, o que mostra a versatilidade deste polímero como precursor de novos materiais condutores de prótons.



**Figura 33.** Exemplos de novos polímeros ácidos que podem ser preparados através do NH<sub>2</sub>PEEK. Nesta Figura, “X” representa um halogênio

## 6 – Conclusões

A preparação do PEEK nitrado (NPEEK) em diferentes graus de nitração pode ser facilmente realizada através da reação do polímero com uma mistura de  $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$  (4:1) variando-se o tempo e a temperatura de reação. A nitração ocorre preferencialmente no segmento hidroquinona, sendo que a nitração no segmento benzofenona foi alcançada em elevadas temperaturas e tempo de reação. O NPEEK é um composto amarelo bastante solúvel em DMSO e DMF principalmente em elevados graus de nitração. Sua degradação térmica acontece acima de  $400\text{ }^\circ\text{C}$  e sua temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) fica em torno de  $154\text{ }^\circ\text{C}$ .

O grau de nitração do NPEEK tem grande influência na posterior sulfonação, sendo que o maior grau de sulfonação obtido foi de 72% para o NPEEK 23. A sulfonação ocorreu no segmento de benzofenona apenas quando 81% dos segmentos de hidroquinona já se encontravam substituídos, sendo que o maior grau de sulfonação no segmento benzofenona foi de 16%. O SNPEEK apresentou estabilidade térmica acima de  $250\text{ }^\circ\text{C}$  e uma  $T_g$  em torno de  $165\text{ }^\circ\text{C}$ , o que permite a sua utilização de suas membranas em células a combustível em altas temperaturas. O SNPEEK dissolve-se em DMF e DMSO, formando filmes com boa estabilidade mecânica dependendo de GN e GS. A condução protônica para membranas de SNPEEK 53/23 e SNPEEK 58/23 ficaram na ordem de  $10^{-2}\text{ S cm}^{-1}$  um resultado muito bom quando comparado com valores apresentados na literatura para o SPEEK e o Náfion, e apresentou valores de absorção de água acima de 20% .

A redução da carbonila do PEEK para hidroxila resulta no PEEK-OH. Nas condições utilizadas neste trabalho o grau de redução obtido foi de 20%, sendo que a estabilidade térmica do PEEK-OH diminui com a redução. Em soluções fortemente ácidas o PEEK-OH fica em equilíbrio com a formação de um carbocátion, o que permitiu a determinação do grau de redução por espectroscopia UV.

A sulfonação do PEEK-OH resultou no SPEEK-OH, um polímero de coloração rosa escuro. Nos valores de GS obtidos esse polímero apresentou uma solubilidade razoável em DMF e DMSO, precisando de tempo e temperatura para formar uma solução 2% m/v nesses solventes. A análise de  $^{13}\text{C}$  RMN revelou a sulfonação ocorreu exclusivamente no segmento de hidroquinona. O SPEEK-OH apresentou uma estabilidade térmica até  $300\text{ }^\circ\text{C}$  e uma  $T_g$  em torno de  $200\text{ }^\circ\text{C}$ . Membranas de SPEEK-OH 53 e SPEEK-OH 66 apresentaram uma condução protônica na ordem de  $10^{-3}\text{ S cm}^{-1}$  sendo um resultado promissor para aplicação em células combustíveis. Os valores de

absorção de água foram menores que os apresentados pelo SNPEEK e o SPEEK, provavelmente devido a características estruturais das membranas.

A hidrogenação catalítica do NPEEK resultou no  $\text{NH}_2\text{PEEK}$  com o mesmo grau de substituição que o material de partida. O PEEK com o grupo amina apresentou uma estabilidade térmica menor que as dos outros polímeros preparados devido ao seu elevado caráter básico. Por outro lado, essa elevada basicidade faz um  $\text{NH}_2\text{PEEK}$  um promissor precursor de novos polímeros ácidos derivados do PEEK.

Os resultados obtidos quanto à estabilidade térmica, condução protônica e absorção de água das membranas de SNPEEK e SPEEK-OH foram promissores para aplicação em células a combustível, sendo que essas membranas podem ser testadas posteriormente em protótipos para a avaliação do seu desempenho.

## 7 - Trabalhos aceitos para publicação e submetidos

Trabalhos aceitos e submetidos:

- “Preparation and Characterization of Poly (ether ether ketone) derivatives”  
Journal of the Brazilian Chemical Society, Vol 19, n 1, p 111-116. **2008.**

Neste trabalho é abordada a preparação do NPEEK, PEEK-OH e do NH<sub>2</sub>-PEEK (PEEK com o grupo amina no segmento hidroquinona).

- “Poly(ether ether ketone) derivatives: synthetic route and characterization of nitrate and sulfonated polymers” submetido à publicação.

Neste trabalho foi abordada a preparação e caracterização dos SNPEEK e das membranas com características de condução protônica.

Trabalhos apresentados em Congressos:

- XI International Macromolecular Colloquium: Preparation and Characterization of a Proton Conducting, Hydrophilic Polymer For Fuel Cell Applications.
- 5 Brazilian MRS Meeting: Synthesis of Precursors of Proton Conducting Polymers, Florianópolis, Brazil, October 2006.
- VI Congresso Íbero-Americano em Ciências e Tecnologia de Membranas: Preparação e Caracterização de um Polímero Condutor de Próton para Aplicação como Membranas em Células a Combustível.

## 8 – Referências Bibliográficas.

- 1- SOCOLOW R. H.; PACALA, S. W. , Um plano para Manter o Carbono sob Controle, *Scientific American, Edição especial Brasil*, Ano 5- n 53, 2006 p 30-37.
- 2 – KAMMEN D. M., A hora e a vez da energia renovável, *Scientific American, Edição especial Brasil*, Ano 5- n 53, 2006, p 52-59.
- 3 – ROSAS L. P., Os desafios energéticos brasileiros, *Scientific American, Edição especial Brasil*, Ano 5- n 53, 2006, p 90-93.
- 4 – HOOGERS G., *Fuel cell technology Handbook*, CRC Press, 2003, Capítulo 1, p 13-17.
- 5 – CHEN E., *Fuel cell technology Handbook*, CRC Press, 2003, Capítulo 2, p 18-57.
- 6 – OGDEN J., Economia movida a Hidrogênio, *Scientific American, Edição especial Brasil*, Ano 5- n 53, 2006 p 72-79.
- 7 – ASHELEY S., Na estrada dos carros a Hidrogênio, *Scientific American Brasil*, Ano 3- n 35, 2005, p 84-91.
- 8 - KOBAYASHI T.; RIKUKAWA M.; SANUI K.; OGATA N; Proton-conducting polymers derived from poly(ether ether ketone) and poly(4-phenoxybenzoyl-1,4-phenylene), *Solid state Ionics*, 106, (3-4), 1998, 219-225.
- 9- JANNASCH P., Recent developments in high-temperature proton conducting polymer electrolyte membranes, *Current Opinion in Colloid and interface Science*, 8, 2003, p 96-102.
- 10 – HOGARTH W.H.J.; COSTA J.C.D.; LU G.Q.M, Solid acid membranes for high temperature (>140 °C) proton exchange membrane fuel cells, *Journal of power Sources*, 142, (1-2), 2005, 223-237.
- 11 – ALBERTI G., CASCIOLA M., MASSINELLI L., BAUER B., Polymeric proton conducting membranes for medium temperature fuel cells (110 -160), *Journal of Membrane Science*, 185, 2001, 73-81.
- 12 – KREUER K.D., On the development of proton conducting polymer membranes for hydrogen and methanol fuel cell, *Journal of Membrane Science*, 185, 2001, p 29-39.
- 13 – KREUER K.D., On the complexity of proton conduction phenomena, *Solid State Ionics*, 136-137, 2000, p 149-160.

- 14 – AGMON N., The Grotthuss mechanism. *Chemical Physics Letters*, 244, 1995, 456-462.
- 15 – COSTAMAGNA P., YANG C., BOCARSLY A.B., SRINIVASAN S., Nafion<sup>®</sup> 115/zirconium phosphate composite membranes for operation of PEMFCs above 100 °C, *Electrochimica Acta*, 47, (7),2002, p 1023-1033.
- 16 – YANG C., COSTAMAGNA P., SRINIVASAN S., BENZIGER J., BOCARSLY A.B., Approaches and technical challenges to high temperature operation of proton exchange membrane fuel cells, *Journal of Power Sources*, 103, 2001, p 1-9
- 17 – STEIN E.W., CLEARFIELD A., SUBRAMANIAN M.A., Conductivity of group IV metal sulfophosphonates and a new class of interstratified metal amine-sulfophosphonates, *Solid State Ionics*, 83, (1-2),1996, p 113-124.
- 18 – ALBERTI G., CASCIOLA M., CONSTATINO U., PERAIO A., MONTONERI E., Protonic conductivity of layered zirconium phosphonates containing –SO<sub>3</sub>H groups. I. Preparation and characterization of a mixed zirconium phosphonate of composition  $Zr(O_3PR)_{0.73}(O_3PR')_{1.27}\cdot nH_2O$ , with  $R=-C_6H_4-SO_3H$  and  $R' = -CH_2-OH$ , *Solid State Ionics*, 50,(3-4), 1992, p 315-322.
- 19- MIYAKE N., WAINRIGHT J.S., SAVINNEL R.F., Evaluation of a sol-gel derived Nafion/Silica hybrid membrane for proton electrolyte membrane fuel cell applications-I. Proton conductivity and water content. *Journal of Electrochemical Society*, 148, 2001, A898-A904.
- 20 – CONCEIÇÃO T., Obtenção e Caracterização de Membranas Híbridas PEEK/Silano para Utilização em Células a Combustível, Trabalho de conclusão de curso, UFSC, 2005.
- 21- IOJOIU C., CHABERT F., MARÉCHAL M., KISSI N.E., GUINET J., SANCHEZ J.Y., From polymer chemistry to membrane elaboration. A global approach of fuel cell polymeric electrolytes, *Journal of Power sources*, 153, 2006, p 198-209.
- 22- NEBURCHILOV V., MARTIN J., WANG H., ZHANG J., A review of polymer electrolyte membranes for direct methanol fuel cells, *Journal of Power Sources*, 169(2), 2007, p 221-238.
- 23 – GIL M., XIANGLING Ji., XIANFENG Li, HUI Na, HAMPSEY J.E., YUNFENG L., Direct synthesis of sulfonated aromatic poly(ether ether ketone) proton exchange membranes for fuel cell applications, *Journal of Membrane Science*, 234 2004, p 75–81.

- 24 - LAKSHMI R.T.S., MEIER-HAACK J., SCHLENSTEDT K., VOGEL C., CHOUDHARY V., VARMA I.K., Sulphonated poly(ether ether ketone) copolymers: Synthesis, characterisation and membrane properties, *Journal of Membrane Science*, 261, 2005, p 27–35.
- 25 - KEREES J. U.S. Patent 6509441, 2003.
- 26 – CUI W., U.S. Patent 6878803, 2005
- 27 - KARCHA R. J., PORTER R. S., Preparation and characterization of nitrated poly(aryl ether ketone), *Journal of macromolecular science. Pure and applied chemistry*, 32, (5), 1995, p 957-967.
- 28 – HENNEUSE C., GORET B., MARCHAND-BRYNAERT J., Surface carboxylation of PEEK film by selective wet-chemistry, *Polymer*, 39, (4), 1998, p 835-844.
- 29 – HENNEUSE-BOXUS C., BOXUS T., DULIÈRE E., PRINGALLE C., TESOLIN L., ADRIAENSEN Y., MARCHAND-BRYNAERT J., Surface amination of PEEK film by selective wet-chemistry, *Polymer*, 39, (22), 1998, p 5359-5369
- 30 – NOISET O., HENNEUSE C., SCHNEIDER Y. J., MARCHAND-BRYNAERT J., Surface Reduction of Poly(aryl ether ether ketone) Film: UV Spectrophotometric, <sup>3</sup>H Radiochemical, and X-ray Photoelectron Spectroscopic Assays of the Hydroxyl Functions, *Macromolecules*, 30, (3), 1997, p 540-548.
- 31 - SLADE S., CAMPBELL S.A., RALPH T.R., WALSH F.C., ionic Conductivity of an Extruded Nafion 1100 EW Series of Membranes, *Journal of Electrochemical Society*. 149 (12) , 2002, A1556-A1564.
- 32 – McMURRY J. Organic Chemistry, Capítulos 15 e 16, p 494-573, Tradução da 6ª.Edição.
- 33 – BRESLOW R., Mecanismo de Reações Orgânicas, Capítulo 5, p 82-91, EDART-São Paulo, 1968,
- 34 – INGOLD C.K., Structure and mechanism in Organic Chemistry, Cap 6, p 269-302, Cornell University Press, Ithaca, New York, 1953.
- 35 – GHOSAL K., CHERN R.T., FREEMAN B.D., SAVARIAR R., The effect of aryl nitration on gas sorption and permeation in polysulfone, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 33 (4), 1995, p 657-666.
- 36 - CONNINGHAM P., ROACH R.J., ROSE J.B., McGRAIL P.T., Synthesis of poly (phenylene ether sulphone)s containing aminated chain units, *Polymer*, 33(18), 1992, p 3951- 3956.

- 37- XING P., ROBERTSON G.P., GUIVER M.D., MIKHAILENKO S.D., WANG K., KALIAGUINE S. Synthesis and characterization of sulfonated poly(ether ether ketone) for proton exchange membranes, *Journal of Membrane Science*, 229 (2004) 95–106.
- 38- ZAIDI S.M.J., MIKHAILENKO S.D., ROBERTSON G.P, GUIVER M.D., KALIAGUINE S., Proton conducting composite membranes from polyether ether ketone and heteropolyacids for fuel cell applications, *Journal of Membrane Science*, 173, 2000, P 17–34.
- 39 - NAIK H.A., PARSONS A.W., McGRAIL P.T., MACKENZIE P.D., Chemical modification of polyarylene ether/sulphone polymers: preparation and properties of materials aminated on the main chain, *Polymer*, 32(1), 1991, 140-145.
- 40- ROEDER J.J., Obtenção e Avaliação das Propriedades Físico-Químicas de Membranas Poliméricas SPEEK-PANI de Condução Mista, Cap 3, p 40-66, Tese de Doutorado, UFSC, 2005
- 41 – BOTVAY A., MÁTHÉ A., PÖPPL L., Nitration of polyethersulfone by ammonium nitrate and trifluoroacetic anhydride, *Polymer* 40, 1999, p 4965-4970.
- 42 – MOLNÁR G., BOTVAY A., PÖPPL L., TORKOS K., BOROSSAY J., MÁTHÉ A., TÖRÖK T., Thermal degradation of chemically modified polysulfones, *Polymer Degradation and Stability*, 89, 2005, p 410-417.
- 43 – WELCH C., SMITH H.A., The Properties of Benzhydrol in Sulfuric Acid Solution, *Journal of the American Chemical Society*, 72, (10), 1950, p 4748-4750.
- 44 - NERI G., MUSOLINO M.G., MILONE C., VISCO A. M., Di MARIO A., Mechanism of 2,4- dinitrotoluene hydrogenation over Pd/C, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 95, 1995, p 235-241
- 45 - NERI G., MUSOLINO M.G., ROTONDO E., GALVAGNO S., Catalytic hydrogenation of 2,4\_dinitrotoluene over a Pd/C catalyst: identification of 2-c hydroxyaminoi -4-nitrotoluene ( 2HA4NT) as reaction intermediate, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 111 ,1996, p 257-260.
- 46 – BARONE G., DUCA D., Hydrogenation of 2,4-Dinitro-toluene on Pd/C Catalysts: Computational. Study on the Influence of the Molecular Adsorption Modes and of Steric. Hindrance and Metal Dispersion on the Reaction Mechanism , *Journal of Catalysis*, 211, 2002, p 296–307 .

- 47 - TAKESHI O., MASATOSHI K., HIDEYUKI I., TOHRU Y., RYOJI N., Selective Hydrogenation of Benzophenones to Benzhydrols. Asymmetric Synthesis of Unsymmetrical Diarylmethanols. *Organic Letters*, 2 (5), 2002, p 659-662.
- 48 – CIRTIU C. M., BRISACH-WITTMAYER A., MÉNARD H., Comparative study of catalytic and electrocatalytic hydrogenation of benzophenone, *Catalysis Communications*, 8, 2007, p 751–754.
- 49 – BEJBLOVÁ M., ZÁMOSTNÝ P., CERVENÝ L., CEJKA J., Hydrodeoxygenation of benzophenone on Pd catalysts, *Applied Catalysis A: General*, 296, 2005, p. 169–175.