

# Interações intermoleculares em blendas de poli(óxido de etileno) e poli(ácido vinil fosfônico).

Robson Pacheco Pereira<sup>1</sup>, Ana Maria Rocco<sup>2</sup>.

1. Grupo de Materiais Condutores e Energia; 2. Grupo de Materiais Condutores e Energia, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ. <amrocco@eq.ufrj.br>.

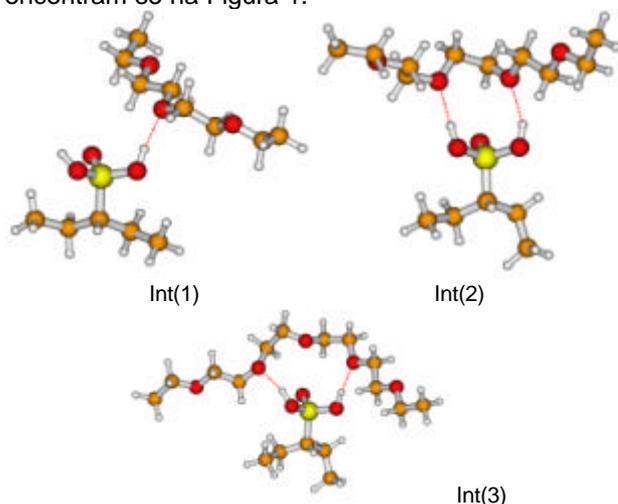
Palavras Chave: modelos moleculares, ligação hidrogênio, cálculo ab initio.

## Introdução

A fabricação de unidades de Células a Combustível (CC) economicamente viáveis depende, dentre outros fatores, do desenvolvimento de membranas com custo mais baixo e propriedades otimizadas. Neste trabalho, são apresentados os modelos de interação intermolecular em blendas formadas por poli(óxido de etileno) (PEO) e poli(ácido vinil fosfônico) (PAVF)<sup>[1]</sup>, sistema a ser aplicado como membrana condutora protônica em CC. O PEO é higroscópico e pode conferir maior retenção de água em membranas PAVF/PEO otimizando as propriedades de transporte protônico. A miscibilidade nesta blenda é fundamental para a sua aplicabilidade.

## Resultados e Discussão

Foram realizados cálculos Hartree-Fock (HF) e DFT em sistemas modelo representativos do PEO e PAVF, utilizando oligômeros de PEO com 3 a 6 unidades de óxido de etileno (EO). Cálculos de otimização de geometria foram realizados com bases 6-31G(d,p). Representações dos sistemas modelo encontram-se na Figura 1.



**Figura 1.** Sistemas modelo otimizados descrevendo a interação entre PEO e PAVF.

Para a descrição das interações entre PEO e PAVF foram propostos sistemas com uma ou duas ligações hidrogênio envolvendo o grupo ácido fosfônico e os grupos éter do PEO. Devido à alta flexibilidade das cadeias de PEO, foram estudados sistemas com até seis unidades de óxido de etileno, visando uma descrição local das interações e de seus efeitos sobre a geometria do sistema.

Na Tabela 1 encontram-se listados parâmetros geométricos otimizados em nível HF/6-31G(d,p).

**Tabela 1.** Parâmetros geométricos selecionados para os sistemas PAVF/PEO e PAVF.

	Int(1)	Int(2)	Int(3)	PAVF
d(OH...O) (Å)	1,8368	1,9867	1,8447	--
d(O-H) (Å)	0,9594	0,9536	0,9565	0.9688
<(O-P-O) (°)	104,242	104,926	105,136	104.522
<(P-O-H) (°)	115,173	111,426	115,287	111.091
<(C-O-C) (°)	116,912	116,906	114,157	113.296*

\* Sistema modelo de PEO com 6 unidades [2].

A partir da Tabela 1, percebe-se que a distância da ligação hidrogênio depende da flexibilidade molecular entre os sítios básicos na cadeia de PEO. A distância OH sofre pouca alteração comparando-se os sistemas estudados, apresentando uma diminuição em relação ao PAVF isolado.

A otimização de geometria de um quarto sistema modelo PEO/PAVF contendo duas unidades EO entre os sítios básicos (éter), deu origem a um sistema similar ao Int(3), evidenciando a influência da flexibilidade da cadeia de PEO na geometria do sistema PEO/PAVF.

Além das alterações geométricas, a estrutura eletrônica também sofre alterações com relação ao número de centros de interação e o número de unidades EO. A densidade eletrônica integrada sobre o átomo de oxigênio do PEO em um sistema (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(EO)<sub>6</sub> é maior que aquela para o sistema PEO/PAVF, mostrando o efeito de deslocalização eletrônica promovido pela interação ácido-base entre os componentes da blenda.

## Conclusões

Como demonstrado a partir dos cálculos teóricos, a miscibilidade de blendas PEO/PAVF ou entre segmentos óxido de etileno e ácido vinil fosfônico deve-se, essencialmente, a interações tipo ligação hidrogênio. Os modelos empregados na descrição do sistema permitem uma interpretação molecular das interações entre os componentes e auxiliam na interpretação de parâmetros observados macroscopicamente.

## Agradecimentos

CNPq/CT-Energ (50.4222/2004-0 e 40.1494/2003-9), FAPERJ (E-26/170.700/2004), Rede de Células a Combustível.

[1] Pereira, RP; Felisberti, MI; Rocco, AM. *Polymer* **2006**, *47*, 1414.

[2] Pereira, RP; Rocco, AM; Bielschowsky, CE. *J.Phys.Chem.B* **2004**, *108*, 12677.