

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA**  
**DEPARTAMENTO DE QUÍMICA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

“CORRELAÇÃO ESTRUTURA *VERSUS* PROPRIEDADES DE  
TRANSPORTE DE GASES EM MEMBRANAS DE  
POLI(ÉTERIMIDA) COM LÍQUIDO IÔNICO”

Priscila Vedovello \*

**Dissertação apresentada  
como parte dos requisitos  
para obtenção do título de  
MESTRE EM QUÍMICA,  
área de concentração:  
FÍSICO - QUÍMICA.**

Orientador: Prof. Dr. Caio Marcio Paranhos da Silva

\*Bolsista FAPESP

São Carlos - SP  
2017

---

Folha de Aprovação

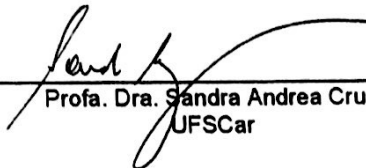
---

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Dissertação de Mestrado da candidata Priscila Vedovello, realizada em 28/09/2017:



---

Prof. Dr. Caio/Marcio Paranhos da Silva  
UFSCar



---

Profa. Dra. Sandra Andrea Cruz  
UFSCar



---

Prof. Dr. Paulo Henrique de Souza Picciani  
UFRJ

## **Dedicatória**

*Dedico este trabalho aos meus pais, Luiz e Neuza, ao meu irmão Paulo e ao meu companheiro Darlan pelo amor e apoio incondicional. Vocês que me apoiaram, me incentivaram a conquistar meus sonhos.*

*"Nada na vida é para ser temido, apenas sim para ser entendido."*

**Marie Curie.**

## **Agradecimentos**

Agradeço a minha família: meus pais Luiz e Neuza, meu irmão Paulo e meu companheiro Darlan, pelo amor, pelo apoio e por sempre estarem ao meu lado a qualquer momento;

Agradeço ao meu orientador Prof. Dr. Caio Marcio Paranhos pelas orientações durante o Mestrado, por todos esses anos de dedicação desde a Iniciação Científica que fez me despertar o interesse pela pesquisa e também pela amizade e paciência;

Ao Prof. Dr. Thiago Venâncio, pela colaboração nas análises de RMN.

Ao Prof. Dr. Edenir, pela contribuição nas análises quimiométricas.

À Dra. Ana Catarina Gomes, pela ajuda com os ensaios de permeação, pelas conversas e por sua amizade;

A CAPES e a FAPESP pela concessão da Bolsa de mestrado;

A todo o grupo do Laboratório de Polímeros (LabPol) da UFSCar, pela amizade, carinho, discussões e conversas;

Pelos conselhos, conversas e varias risadas, agradeço a todos meus amigos. Especialmente, Francine, Mayara e Maycon.

## Lista de abreviaturas

$\alpha$  = seletividade

$\rho$  = densidade ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )

$\mu$  = potencial químico

$\theta$  = tempo de indução para permeação ou “time lag”

$\Delta C_p$  = capacidade calorífica à pressão constante

$a_w$  = atividade (vapor de água)

$\text{Å}$  = ângstrom

$A$  = área de permeação

$\text{AgCl}$  = cloreto de prata

$\text{AgNO}_3$  = nitrato de prata

ASTM = American Standards for Testing of Materials

$b$  = constante de afinidade de Langmuir

Barrer = unidade de medida de permeabilidade ( $\text{cm}^3 \cdot \text{cm} / (\text{s} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{cmHg})$ )  
 $\times 10^{-10}$

$C$  = concentração

$c$  = concentração do permeante ( $\text{cm}^3$  gás (CNTTP)/ $\text{cm}^3$  polímero)

$C_H$  = constante de capacidade de Langmuir

$\text{CDCl}_3$  = clorofórmio deuterado

$\text{CO}_2$  = dióxido de carbono

$D$  = coeficiente de difusão ( $\text{cm}^2/\text{s}$ )

$D_0$  = fator pré-exponencial

DCM = diclorometano

DSC = calorimetria exploratória diferencial

DTGA = derivada da curva de TGA

$\text{D}_2\text{O}$  = água deuterada

$E_D$  = energia de ativação para difusão

$E_i$  = efeito estimado

*far* = fração amorfa rígida

FFV = fração de volume livre

$F_i$  = fator do planejamento fatorial

FTIR = espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier

J = fluxo do permeante

$KPF_6$  = hexafluorofosfato de potássio

$k_d$  = coeficiente de solubilidade de Henry

L = comprimento

LI = líquido iônico

l = espessura

M = massa molar

$M_w$  = massa molar ponderal média

N = fluxo normalizado pela diferença de pressão parcial e pela espessura

N = número total de experimentos

n = número de moles

$O_2$  = oxigênio

P = coeficiente de permeabilidade (Barrer)

p = pressão parcial

$p_1$  = pressão parcial do penetrante anterior a uma membrana

$p_2$  = pressão parcial do penetrante posterior a uma membrana

PEI = poli(éterimida)

PEI/LI 1% = poli(éterimida) com 1% de líquido iônico

PEI/LI 3% = poli(éterimida) com 3% de líquido iônico

PEI/LI 5% = poli(éterimida) com 5% de líquido iônico

PEI/LI 10% = poli(éterimida) com 10% de líquido iônico

PEI/LI 10%TT = poli(éterimida) com 10% de líquido iônico após o tratamento térmico

$Q_t$  = quantidade de permeante que atravessa o material com o tempo

$Q$  = quantidade total de permeante ( $\text{cm}^3$ )

$R$  = constante dos gases

$S$  = coeficiente de solubilidade

$T$  = temperatura

$t$  = tempo

$T_g$  = temperatura de transição vítrea ( $^{\circ}\text{C}$ )

$T_{\text{máx}}$  = temperatura máxima de degradação ( $^{\circ}\text{C}$ )

$T_d$  = temperatura de degradação

TGA = análise termogravimétrica

TMS = tetrametilsilano

RMN = ressonância nuclear magnética nuclear

$V$  = volume

WVT = transporte de vapor de água ( $\text{g}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ )

$z$  = fator de compressibilidade para gases não ideais

[BMMIM]Cl = cloreto de 1-Butil-2,3-dimetilimidazolina

[BMMIM]PF<sub>6</sub> = hexafluorofosfato de 1-Butil-2,3-dimetilimidazolina



## Lista de Tabelas

TABELA 2.1.1 – Diâmetro cinético de moléculas de gases estudados no desenvolvimento de membranas poliméricas (BAKER, 2000). .....	8
TABELA 2.3.1 – Principais propriedades do Poli(éterimida) ULTEM <sup>®</sup> 1010 (SABIC, 2017). .....	24
TABELA 4.4.1 – Densidade dos líquidos puros e do PEI ULTEM <sup>®</sup> 1010. ....	42
TABELA 4.5.1 – Níveis dos fatores do planejamento fatorial 2 <sup>3</sup> .....	49
TABELA 4.5.2 – Planejamento Fatorial 2 <sup>3</sup> para o tratamento térmico da membrana PEI/LI. ....	50
TABELA 5.1.1 – Deslocamentos do <sup>13</sup> C-RMN referentes ao [BMMIM]PF <sub>6</sub> . ....	54
TABELA 5.1.2 – Deslocamentos do <sup>1</sup> H-RMN referentes [BMMIM]PF <sub>6</sub> . ....	54
TABELA 5.3.1 – Principais bandas de absorção para o LI BMMIM]PF <sub>6</sub> . ....	57
TABELA 5.3.2 – Principais atribuições de bandas de absorção para a membrana de PEI ULTEM <sup>®</sup> 1010. ....	58
TABELA 5.4.1 – Valores da Temperatura de Transição Vítrea T <sub>g</sub> e Fração amorfa rígida ( <i>far</i> ) para a série de membranas modificadas com o LI. ....	61
TABELA 5.4.2 – Valores da Temperatura de Transição Vítrea T <sub>g</sub> e Fração amorfa rígida ( <i>far</i> ) para a série de membranas modificadas com o LI após sorção e resorção de CO <sub>2</sub> . ....	63

TABELA 5.4.3 – Valores da Temperatura de Transição Vítrea $T_g$ e capacidade calorífica $\Delta C_p$ para PEI ULTEM <sup>®</sup> 1010 após tratamento térmico. ....	65
TABELA 5.5.1 – Valores obtidos no tratamento termogravimétrico para a série de membranas modificadas com o LI. ....	68
TABELA 5.5.2 – Valores obtidos através da primeira derivada da curva do TGA para a série de membranas modificadas com o LI.....	69
TABELA 5.6.1 – Valores de densidades obtidos pelo método da flotação e valores calculados da FFV.....	71
TABELA 5.6. 2 – Parâmetros do modelo de sorção em modo duplo para sorção de CO <sub>2</sub> à 30°C. ....	74
TABELA 5.6.3 – Parâmetros do modelo de sorção em modo duplo para resorção de CO <sub>2</sub> à 30°C.....	75
TABELA 5.6.4 – Parâmetros do modelo de sorção em modo duplo para sorção e resorção de CO <sub>2</sub> à 30°C da PEI/LI 10% após o tratamento térmico. ....	77
TABELA 5.6.5 – Permeabilidades e seletividade CO <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> das membranas obtidas para pressão de 1atm. ....	80
TABELA 5.6.6 – Coeficiente de Difusão aparente das membranas obtidas para pressão de 1atm. ....	85
TABELA 5.6.7 – Valores de medida de transporte em água, WVT e Permeação para membranas modificadas com LI sem tratamento térmico. ....	87
TABELA 5.6.8 – Valores de medida de transporte em água, WVT e Permeação para membrana PEI/LI 10% após tratamento térmico.....	91

TABELA 5.7.1 – Matriz de planejamento fatorial $2^3$ para o tratamento térmico da PEI/LI 10%.....	92
TABELA 5.7.2 – Coeficientes de contraste para um fatorial $2^3$ . A última coluna contém os valores de permeação obtidos nos ensaios. ....	93
TABELA 5.7.3 – Resultados dos efeitos calculados para o planejamento fatorial $2^3$ da TABELA 5.7.2 para os valores de Permeação e a porcentagem de contribuição de cada efeito . ....	94

## Lista de Figuras

FIGURA 2.1.1 – Principais tipos de membranas. Adaptado de Baker (BAKER, 2000). .....	6
FIGURA 2.1.2 – Processos de Separação por Membranas (HABERT, BORGES E NOBREGA, 2006). .....	7
FIGURA 2.2.1 – Etapas do processo de permeação de gases.....	10
FIGURA 2.2.2 – Ilustração do transporte através de uma membrana densa (HABERT, BORGES E NOBREGA, 2006).....	10
FIGURA 2.2.3 – Ilustração da formação de um salto difusional. ....	11
FIGURA 2.2.4 – Isotermas de Sorção para diferentes sistemas penetrante-polímero (COMYN, 1985). ....	17
FIGURA 2.2.5 – Curva ilustrativa de medidas de permeabilidade pelo método do <i>time lag</i> . Adaptado de Comyn (COMYN, 1985). ....	20
FIGURA 2.3.1 – Representação da unidade estrutural monomérica do Poli(éterimida) –PEI.(SMITH E HASHEMI, 2009) .....	23
FIGURA 2.4.1 – Estruturas de cátions mais comumente utilizados e os possíveis tipos de ânions (KESKIN et al., 2007). ....	26
FIGURA 4.1. 1 – Fluxograma das etapas da investigação. ....	29
FIGURA 4.1.2 – Síntese do LI cloreto de 1-Butil-2,3-dimetilimidazolina - [BMMIM]Cl. ....	31
FIGURA 4.1.3 – Lavagem da fase orgânica após a troca aniônica para obtenção do LI hexafluorofosfato de 1-Butil-2,3-dimetilimidazolina - [BMMIM]PF <sub>6</sub> . ....	32

FIGURA 4.1.4 – a) Preparo das membranas via <i>casting</i> . b) Extensômetro. .....	33
FIGURA 4.4.1 – Esquema da célula de sorção a gases.....	38
FIGURA 4.4.2 – Porta amostra. ....	38
FIGURA 4.4.3 – Isotermas de sorção: a) Henry; b) Langmuir; c) Modo- duplo (TSUJITA, 2003). ....	40
FIGURA 4.4.4 – Sistema para determinação da densidade das membranas: Líquido 1 (n-heptano) e Líquido 2 (tetracloreto de carbono); 2- Bureta, 3 Proveta com tampa. ....	41
FIGURA 4.4.5 – Determinação da densidade das membranas, onde H indica o volume total dos dois líquidos e $h = H/2$ posição da membrana onde o sistema se manteve em equilíbrio.....	42
FIGURA 4.4.6 – Representação esquemática do sistema de permeabilidade a gás. Onde: (A) Cilindro de gás. (B) Reservatório de gás (500 ml). (C) Manômetro. (D) Conjunto de válvulas. (E) Célula de permeação. (F) Transdutor de pressão. (G) Válvula de alívio com disco de ruptura. (H) Reservatório de gás (1000 ml). (I) Bomba de vácuo. (J) Estufa com temperatura controlada. (K) Registrador de pressão. Adaptado de Vidotti (VIDOTTI, 2005).....	44
FIGURA 4.4.7 – Representação esquemática da célula de permeação. (VIDOTTI, 2005).....	44
FIGURA 4.4.8 – Copo de Payne. 1) membrana polimérica; 2) Anéis de vedação de borracha; 3) Anel de alumínio; 4) Tampa do copo de Payne. .	46
FIGURA 4.5.1 – Sistema utilizado para o tratamento térmico. ....	48

FIGURA 5.1.1 – Reação da síntese do cloreto de 1-butil-2,3-dimetilimidazolina – [BMMIM]Cl. ....	51
FIGURA 5.1.2 – Reação da síntese do hexafluorofosfato de 1-butil-2,3-dimetilimidazolina – [BMMIM]PF <sub>6</sub> . ....	51
FIGURA 5.1.3 – Espectro <sup>13</sup> C-RMN do hexafluorofosfato de 1-butil-2,3-dimetilimidazolina. ....	53
FIGURA 5.1.4– Espectro <sup>1</sup> H-RMN do hexafluorofosfato de 1-butil-2,3-dimetilimidazolina. ....	53
FIGURA 5.2.1 – Imagem das membranas obtidas por <i>casting</i> do PEI UTEM® 1010 e PEI contendo diferentes concentrações de LI. ....	55
FIGURA 5.3.1 – Espectro de FTIR obtido para o LI [BMMIM]PF <sub>6</sub> . ....	56
FIGURA 5.3.2 – Espectro de FTIR obtido o PEI ULTEM®1010. ....	58
FIGURA 5.3.3 – Espectro de FTIR-ATR para a membrana de PEI puro, para a série de membranas modificadas com LI e FTIR do LI puro. ....	59
FIGURA 5.3.4 – FTIR-ATR para a membrana de PEI puro e para a série de membranas modificadas com LI após o ensaio de transporte. ....	60
FIGURA 5.4.1 – Curvas de DSC para a série de membranas modificadas com LI. ....	61
FIGURA 5.4.2 – Curvas de DSC para a série de membranas de PEI modificadas com LI após a sorção e resorção de CO <sub>2</sub> . ....	62
FIGURA 5.4.3 – DSC para a série de membranas modificadas com LI após tratamento térmico. ....	64
FIGURA 5.5.1 – Curvas da TGA para série de membranas modificadas com LI. ....	66

FIGURA 5.5.2 – Curvas da DTGA para série de membranas modificadas com LI.....	67
FIGURA 5.6.1 – Fração de volume livre e transição vítrea das membranas de PEI em função da porcentagem de LI. ....	71
FIGURA 5.6.3 – Isotermas de sorção CO <sub>2</sub> da membrana de PEI puro e das membranas de PEI contendo diferentes porcentagens de LI. ....	73
FIGURA 5.6.4 – Isotermas de sorção CO <sub>2</sub> da membrana de PEI puro e das membranas de PEI contendo diferentes porcentagens de LI após a resorção. ....	75
FIGURA 5.6.5 – Isotermas de sorção e resorção de CO <sub>2</sub> para a membrana de PEI contendo 10% de LI após o tratamento térmico. ....	76
FIGURA 5.6.6 – Efeito da permeabilidade ao CO <sub>2</sub> para PEI ULTEM <sup>®</sup> 1010 e para PEI contendo diferentes concentrações de LI. ....	78
FIGURA 5.6.7 – Efeito da permeabilidade ao O <sub>2</sub> para PEI ULTEM <sup>®</sup> 1010 e para PEI contendo diferentes concentrações de LI. ....	78
FIGURA 5.6.8 – Relação entre T <sub>g</sub> e Permeação ao CO <sub>2</sub> em função da porcentagem de LI incorporado. ....	82
FIGURA 5.6.9 – Efeito da permeabilidade ao O <sub>2</sub> e CO <sub>2</sub> para PEI/LI10%TT.....	83
FIGURA 5.6. 10 – Seletividade CO <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> para PEI ULTEM <sup>®</sup> 1010 e para PEI contendo diferentes concentrações de LI. ....	84
FIGURA 5.6.11 – Seletividade CO <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> para PEI/LI10% antes e após o tratamento térmico. ....	84
FIGURA 5.6.12 – Variação da massa de água permeada através da membrana polimérica em função do tempo de ensaio.....	87
FIGURA 5.6.13 – Relação entre T <sub>g</sub> e Permeação ao vapor de água em função da porcentagem de LI incorporado.....	89

FIGURA 5.6.14 – Variação da massa de água permeada através da membrana polimérica (PEI/LI 10% TT) em função do tempo de ensaio após o tratamento térmico..... 90

FIGURA 5.7.1 – Superfície de resposta para a permeação ao vapor de água versus delta de temperatura e tempo. .... 95

FIGURA 5.7.2 – Gráfico de contorno do modelo proposto, onde as circunferências representam os pontos experimentais e a flecha indica o aumento da permeação. .... 96



## RESUMO

### **CORRELAÇÃO                      ESTRUTURA                      VERSUS PROPRIEDADES DE TRANSPORTE DE GASES EM MEMBRANAS DE POLI(ÉTERIMIDA) COM LÍQUIDO IÔNICO**

O aumento da emissão de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) oriunda da queima de combustíveis fósseis contribui diretamente para alteração no meio ambiente. Para a captura pós-combustão de CO<sub>2</sub>, a utilização de membranas poliméricas tem ganhado destaque frente às tecnologias convencionais adotadas. Líquidos iônicos (LIs) possuem elevada capacidade sorativa de CO<sub>2</sub>, o que tem levado ao desenvolvimento de sistemas de captura de CO<sub>2</sub> baseados em LIs suportados em membranas poliméricas. Esta investigação teve como objetivo o desenvolvimento de membranas baseadas em poli(éterimida) (PEI) contendo LI de base imidazólica, visando a análise da correlação estrutura *versus* propriedade de transporte de gases. Desempenhou-se a preparação das membranas de PEI via *casting* com a incorporação do LI. Realizaram-se as caracterizações que visaram estabelecer correlações entre estrutura e propriedades por meio das técnicas de FTIR; DSC; TGA; e foram executadas as técnicas para a determinação das propriedades de transporte a fim de analisar interações locais em sistemas poliméricos, por meio de ensaios de permeação ao vapor de água (WVT); Sorção e Ressorção de CO<sub>2</sub> e Permeação ao O<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>. E verificou-se a influência do tratamento térmico frente a estrutura interna e as propriedades de transporte. Os resultados indicaram que a presença do LI na matriz de PEI altera significativamente as características estruturais e de transporte nas membranas analisadas.

**Palavras-chave:** *Membranas, Líquido Iônico, Poli(éterimida),  
Propriedades de transporte.*

## ABSTRACT

### **CORRELATION: STRUCTURE *VERSUS* GAS TRANSPORT PROPERTIES ON POLYETHERIMIDE WITH IONIC LIQUIDS MEMBRANES**

The increase in the emission of carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) from the burning of fossil fuels contributes directly to changes in the environment. For post-combustion CO<sub>2</sub> capture, the use of polymer membranes has gained prominence over conventional technologies adopted. Ionic liquids (LIs) have a high sorption capacity of CO<sub>2</sub>, which has led to the development of CO<sub>2</sub>-based CO<sub>2</sub> capture systems supported on polymer membranes. This research aimed to the development of membranes based on poly (etherimide) (PEI) containing LI of imidazolic base, aiming at the analysis of the correlation structure *versus* gas transport property. The preparation of the PEI membranes was carried out via casting with the incorporation of LI. Characterizations were developed to establish correlations between structure and properties through FTIR; DSC; TGA; and techniques for the determination of transport properties were performed in order to analyze local interactions in polymer systems by means of water vapor permeation (WVT) tests; CO<sub>2</sub> Sorption and Resorption and O<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> Permeation. Verified the influence of the heat treatment on the internal structure and the transport properties. The results indicated that the presence of IL in the PEI matrix significantly altered the structural and transport characteristics of the membranes analyzed.

**Key words:** *Membranes, Ionic liquid, Poly(etherimide), Transport properties.*

## SUMÁRIO

1- INTRODUÇÃO .....	1
2- REVISÃO DA LITERATURA .....	5
2.1- Membranas poliméricas .....	5
2.2- Propriedade de transporte em membranas poliméricas .....	9
2.3- Poli(éterimida) .....	22
2.4- Líquidos Iônicos .....	24
3- OBJETIVOS .....	28
3.1- Objetivos gerais: .....	28
3.2- Objetivos específicos: .....	28
4- MÉTODOS .....	29
4.1- Síntese do LI hexafluorofosfato de 1-Butil-2,3-dimetilimidazolina - [BMMIM]PF <sub>6</sub> - a partir da troca iônica do cloreto de 1-Butil-2,3-dimetilimidazolina - [BMMIM]Cl. ....	30
4.2- Preparação das membranas poliméricas .....	32
4.3- Caracterização estrutural .....	34
4.4- Análises das propriedades de transporte .....	36
4.5- Planejamento fatorial .....	48
5- RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	51
5.1- Caracterização do LI hexafluorofosfato de 1-butil-2,3-dimetilimidazolina– [BMMIM]PF <sub>6</sub> por Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear - RMN <sup>13</sup> C e <sup>1</sup> H .....	51
5.2- Obtenção das membranas poliméricas .....	55
5.3- Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier com acessório de reflectância total atenuada – FTIR ATR. ....	55
5.4- Calorimetria de varredura exploratória (DSC) .....	60
5.5- Análise termogravimétrica (TGA) .....	66
5.6- Ensaio de transporte .....	70

5.6.1- Determinação da densidade e fração de volume livre (FFV) .....	70
5.6.2- Sorção de dióxido de carbono (CO <sub>2</sub> ) .....	72
5.6.3- Permeação de gases: CO <sub>2</sub> e O <sub>2</sub> .....	77
5.6.4- Permeação ao vapor de água .....	86
5.7- Planejamento fatorial .....	91
6- CONCLUSÕES .....	97
7- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	98
Apêndice A .....	105
Apêndice B .....	108
Apêndice C .....	111
Apêndice D .....	112

## 1- INTRODUÇÃO

Com o aumento substancial da atividade econômica ao nível global nos últimos cinquenta anos, os impactos ambientais antropogênicos sugerem que a sustentabilidade ambiental das futuras gerações no longo prazo está fortemente comprometida. Os primeiros indícios de que o aumento na emissão de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) e de outros gases do efeito estufa poderia alterar significativamente o bioma terrestre, com consequências como o aumento da temperatura, elevação do nível médio dos mares e crescimento da incidência de tempestades e enchentes, foram apresentados em 1992 durante a Conferência das Nações Unidas para o Meio Ambiente e o Desenvolvimento (Rio 92) (IPCC, 1992). Previsões divulgadas pela Agência Internacional de Energia para o ano 2100 mostram que, apesar do crescente esforço por alternativas energéticas, o aumento no consumo de combustíveis fósseis pode levar a um aumento global de 2°C na temperatura e elevar em 3,8 metros o nível médio dos mares, com consequências evidentemente desastrosas para a humanidade (IPCC, 2014; IEA, 2014).

Nos grandes centros urbanos mundiais, a emissão de CO<sub>2</sub> a partir dos motores de combustão interna (veículos particulares e de transporte) vem crescendo de forma exponencial nas últimas décadas, especialmente nos países em desenvolvimento. O caso brasileiro é simbólico. Entre os anos de 2004 a 2014, houve um aumento na frota de automóveis da ordem de 192%, 316% nas motocicletas e 158% para os caminhões (DENATRAN, 2015).

A utilização de técnicas de captura pós-combustão para o CO<sub>2</sub> é largamente empregada em plantas de geração de energia de base fóssil, como em usinas termoelétricas baseadas em gás natural e carvão.

Entretanto, fora destes ambientes o emprego da técnica ainda é bastante limitado no âmbito do transporte motorizado, principalmente devido aos custos de implementação. Desta forma, o domínio do conhecimento técnico-científico dos processos de captura pós-combustão de CO<sub>2</sub> se torna estratégico para o contexto brasileiro em médio e curto prazo.

Nos últimos anos, o emprego de membranas poliméricas na captura de CO<sub>2</sub> pós-combustão tem ganhado repercussão (ADEWOLE, 2013; D’ALESSANDRO; SMIT; LONG, 2010; DU *et al.*, 2012). A principal motivação para tal atração é o baixo custo do processo por membranas quando comparado às técnicas de absorção, adsorção e separação criogênica (IPCC, 2007; MEISEN; SHUAI, 1997; YANG *et al.*, 2008), comumente empregados. Além disso, membranas poliméricas também apresentam as seguintes vantagens (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006; PANDEY, 2001):

a) Economia energética: os mecanismos envolvidos no desempenho das membranas resultam em mudança de fase dos componentes, o que efetivamente ocorre em outras tecnologias convencionais (absorção, adsorção e separação criogênica). Desta forma, o consumo de energia é bastante reduzido uma vez que os mecanismos em membranas são energeticamente favoráveis;

b) Facilidade de montagem e simplicidade operacional: as unidades operacionais de membranas são modulares e apresentam dimensões físicas menores que os equipamentos convencionais, o que garante um menor custo de projeto. Além disso, os módulos de membranas não requerem intensa mão de obra para a operação, podendo esta ser deslocada para áreas de operações mais críticas;

c) Seletividade: membranas possuem elevada seletividade a vários gases em função das diversas possibilidades de materiais



constituintes da membrana, levando a uma correlação estrutura *versus* propriedade adequada para cada sistema gasoso individual.

Um dos principais desafios do uso de membranas poliméricas na captura de CO<sub>2</sub> é a garantia de elevados fluxos do gás e seletividade frente aos outros gases presentes no ambiente. A seletividade do CO<sub>2</sub> em relação ao O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> e demais gases depende fortemente das interações entre os gases e grupos específicos na membrana polimérica. Já o fluxo do gás é diretamente afetado pela microestrutura e composição interna da membrana (BRUNETTI et al., 2010). Conforme a natureza desta microestrutura, um ou mais diferentes mecanismos de transporte regerão a difusão do gás ao longo da membrana (solução-difusão, difusão Knudsen, adsorção-difusão e peneiramento molecular, por exemplo). Além disso, é amplamente reconhecida a capacidade plastificante do CO<sub>2</sub> sobre a mobilidade molecular em matrizes poliméricas vítreas (BOS et al., 1999; CHIOU, BARLOW E PAUL, 1985). Conseqüentemente, o desempenho das membranas poliméricas frente à captura de CO<sub>2</sub> pode ser significativamente alterado pela própria presença do gás dissolvido na matriz e da natureza química/composicional da membrana. Outro fator relevante é a história de processamento, ou seja, como a forma de obtenção das membranas e suas condições operacionais podem alterar a estrutura da membrana ao longo do tempo, alterando a propriedade de transporte ao gás.

Recentemente, várias investigações mostraram que CO<sub>2</sub> são altamente solúveis em líquidos iônicos (LI's) (BARA et al., 2010; D'ALESSANDRO, SMIT E LONG, 2010; HASIB-UR-RAHMAN, SIAJ E LARACHI, 2010). Logo, vários autores têm contribuído no sentido de se utilizar LI's em sistemas para captura de CO<sub>2</sub>. Dentre as propostas mais numerosas, a impregnação de LI's em matrizes poliméricas porosas, com o objetivo de se obter membranas de transporte facilitado (Myers et al., 2008;

Scovazzo, 2009). Entretanto, a grande maioria das investigações focam na correlação LI (teor e tipo) *versus* propriedade de transporte de CO<sub>2</sub> (sorção, difusão e permeação), ou seja, há poucos trabalhos que investiguem as alterações na matriz polimérica e sua resposta ao transporte do gás quando da presença do LI. Em suma, a maioria das contribuições na área releva ao segundo plano a matriz polimérica (suporte para o LI), não sendo também estudada a influência da história de processamento sobre a capacidade sortiva dos LI's impregnados na matriz polimérica e como esta mesma história altera a interação LI – polímero.

Neste trabalho, membranas poliméricas vítreas foram impregnadas com líquido iônico de base imidazólica. O enfoque foi dado na caracterização das propriedades de transporte de CO<sub>2</sub> frente não somente à presença do LI, mas também das alterações estruturais na matriz polimérica decorrente da presença do LI. Além disso, avaliou-se como a plastificação da matriz polimérica pelo gás é afetada devido à presença dos LI's e de processos cíclicos de sorção-dessorção do CO<sub>2</sub>. Sendo a estrutura interna da matriz polimérica uma variável chave para o entendimento dos processos de transporte, a mesma foi submetida a diferentes tratamentos térmicos a fim de minimizar os defeitos da matriz polimérica e aumentar a sorção ao CO<sub>2</sub>, além de avaliar qual a extensão da capacidade plastificante e sortiva de CO<sub>2</sub> frente às alterações ao nível estrutural do polímero decorrente de diferentes histórias de processamento.

## **2- REVISÃO DA LITERATURA**

### **2.1- Membranas poliméricas**

As membranas poliméricas tornaram-se importantes na tecnologia química, devido suas vantagens e por apresentarem uma ampla gama de aplicações. Por exemplo, em processos de separação, o objetivo é permitir que um componente de uma mistura seja capaz de permear através da membrana livremente, dificultando a permeação de outros componentes.

“De uma maneira geral, uma membrana é uma barreira que separa duas fases e que restringe total ou parcialmente o transporte de uma ou várias espécies químicas presentes nas fases” (HABERT , BORGES E NOBREGA, 2006)

As membranas diferem na composição química e física, são compostas por uma interface discreta e fina que permite a permeação de espécies químicas em contato com ela. A interface pode ser molecularmente homogênea, isto é, completamente uniforme em composição e estrutura ou pode ser heterogênea. A membrana pode conter poros de dimensões finitas ou sua estrutura pode ser constituída em camadas (BAKER, 2000).

Usualmente dois critérios são empregados para caracterizar as membranas, os parâmetros de natureza morfológica e os parâmetros que se referem às suas propriedades de transporte. Sendo assim, as membranas podem ser classificadas em densas ou porosas, podendo ser isotrópicas ou anisotrópicas, isto é, as membranas densas ou porosas podem ou não apresentar as mesmas características morfológicas em sua estrutura. A Figura 2.1.1 apresenta os principais tipos de membranas. (BAKER, 2000; HABERT, BORGES E NOBREGA, 2006).

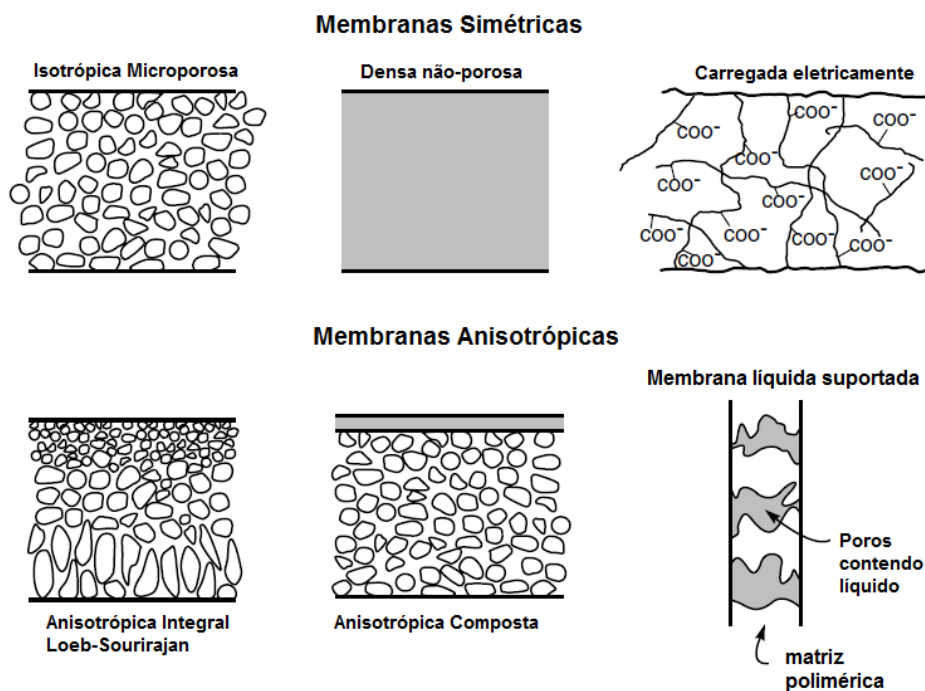


FIGURA 2.1.1 – Principais tipos de membranas. Adaptado de Baker (BAKER, 2000).

As membranas porosas são caracterizadas pela distribuição de tamanho de poros, apresentando maior destaque a morfologia de porosidade superficial e espessura. Para membranas densas, os parâmetros mais relevantes são as propriedades físico-químicas, como a espessura do filme polimérico e as substâncias a serem separadas. Tratando-se de membranas compostas às características do suporte poroso também são relevantes (HABERT, BORGES E NOBREGA, 2006; VIETH, 1991).

As propriedades de transporte como permeabilidade e a capacidade seletiva de uma membrana são parâmetros característicos no processo de separação por membranas. Para ocorrer o transporte de um penetrante através da membrana, deve haver uma força motriz atuando sobre ela, isto é, um gradiente de potencial químico ( $\Delta\mu$ ) que pode ser expresso em termos do gradiente de pressão ( $\Delta p$ ), de concentração ( $\Delta C$ ), e/ou gradiente de potencial elétrico ( $\Delta E$ ). O transporte pode ocorrer tanto por mecanismo convectivo como por difusão dependendo do tipo de força

motriz empregada e da morfologia da membrana. A morfologia ainda define os princípios em que se baseiam a capacidade seletiva, a Figura 2.1.2 apresenta a conceituação básica para os processos de separação por membranas (HABERT, BORGES E NOBREGA, 2006).

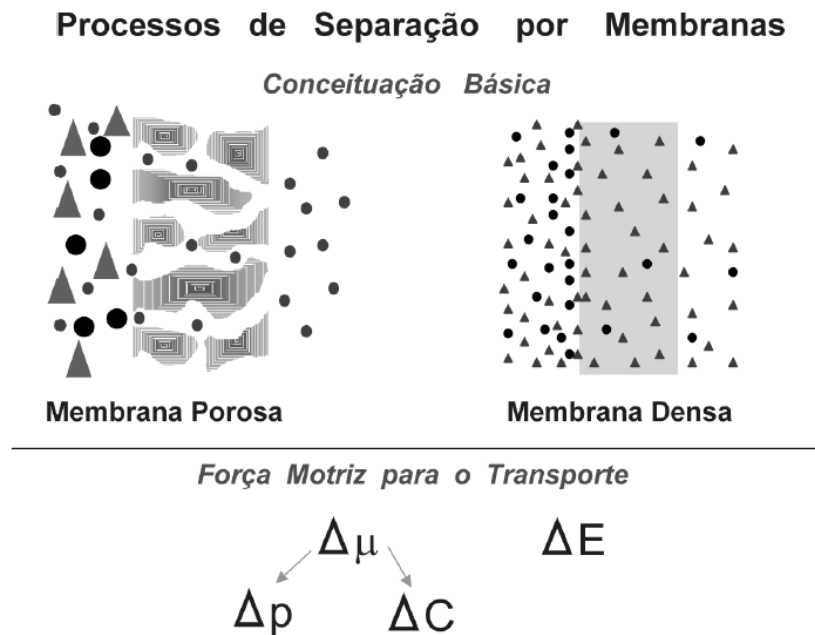


FIGURA 2.1.2 – Processos de Separação por Membranas (HABERT, BORGES E NOBREGA, 2006).

Em processos que empregam membranas porosas, a capacidade seletiva está relacionada com o tamanho das espécies presentes e o tamanho dos poros da membrana. Para as membranas porosas o transporte das espécies através da membrana pode ocorrer tanto por processos convectivos quanto difusivos. A capacidade seletiva em processos que utilizam membranas densas depende da difusão das espécies através da membrana e da afinidade das diferentes espécies com o material da membrana, sendo a primeira etapa de natureza cinética e a outra etapa de natureza termodinâmica (HABERT, BORGES E NOBREGA, 2006; VIETH, 1991).

As principais membranas utilizadas para separação de gases são formadas por polímeros no estado vítreo, devido sua rigidez, resistência térmica, propriedades mecânicas e a eficiência de separação quando comparado a materiais elastoméricos. Em polímeros vítreos, há uma redução da permeabilidade com o aumento do tamanho do permeante e pequenas moléculas permeiam preferencialmente. Em materiais elastoméricos, há um aumento na permeabilidade com o aumento do tamanho do permeante e as moléculas maiores permeiam preferencialmente (BAKER, 2000).

Portanto em polímeros vítreos, considerando uma mistura binária, o gás de maior diâmetro deve ser retido pela membrana enquanto o gás de menor diâmetro atravessa a membrana. Para efeito de comparação entre os tamanhos dos diferentes gases se utiliza o diâmetro cinético. A Tabela 2.1.1 mostra o diâmetro cinético dos gases mais estudados em pesquisas com membranas poliméricas (BAKER, 2000).

TABELA 2.1.1 – Diâmetro cinético de moléculas de gases estudados no desenvolvimento de membranas poliméricas (BAKER, 2000).

Molécula de gás	Diâmetro cinético (Å)
CO <sub>2</sub>	3,30
O <sub>2</sub>	3,46
N <sub>2</sub>	3,64
CH <sub>4</sub>	3,80
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	4,30

Como a seletividade depende da mobilidade segmental de um polímero, para um material elastomérico, o movimento Browniano enfraquece as interações moleculares e reduz a capacidade de distinguir

moléculas que apresentam similaridade no diâmetro cinético, por exemplo, na separação de  $O_2$  e  $N_2$ . Logo, polímeros vítreos são mais viáveis para separação de gases. (HABERT, BORGES E NOBREGA, 2006; VIETH, 1991).

Apesar de ser uma propriedade intrínseca do material, a permeabilidade de um polímero para um determinado gás não é constante, podendo ser influenciada por diferentes fatores, tais como: temperatura, história térmica do polímero, sua cristalinidade, tipo de gás e as condições experimentais utilizadas. Gases permanentes são considerados inertes quando se encontram distantes das suas condições críticas de temperatura e pressão, não afetando a mobilidade segmental do polímero. No caso do  $CO_2$ , este pode interagir fortemente com o polímero que constitui a membrana, conhecido como fenômeno de inchamento, alterando a mobilidade segmental e, como consequência, suas propriedades de transporte (HABERT, BORGES E NOBREGA, 2006; VIETH, 1991).

## **2.2- Propriedade de transporte em membranas poliméricas**

O transporte de um gás ou vapor através de uma membrana homogênea, na ausência de defeitos pode ser descrito por um mecanismo solução-difusão, em que o permeante dissolve na membrana polimérica, difunde através da membrana sob um gradiente de concentração e desorve ou evapora da superfície para o lado de menor pressão parcial. (HABERT, BORGES E NOBREGA, 2006; VIETH, 1991).

O processo de permeação total pelos gases e vapores através da membrana consiste em três distintos processos: sorção, difusão e desorção, que está representado de Figura 2.2.1.

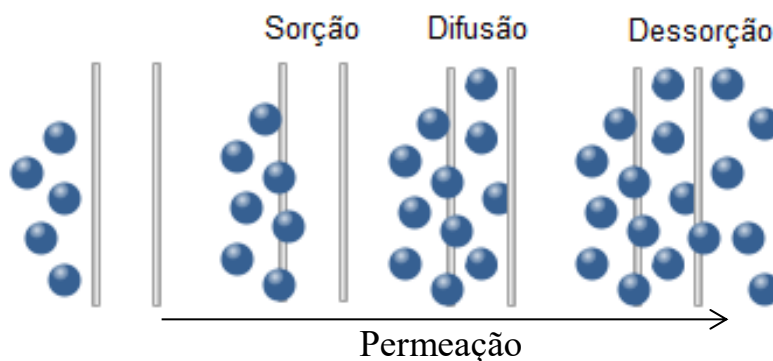


FIGURA 2.2.1 – Etapas do processo de permeação de gases.

A difusão e a sorção são fatores que intervêm na permeação. A difusão é influenciada pela composição química do polímero e do penetrante. Portanto a mobilidade das cadeias poliméricas, graus de reticulação, cristalinidade do material polimérico, atrações intermoleculares e a geometria do penetrante afetam a difusão. Alterações na difusividade resultam em alterações na permeação, enquanto que as alterações no coeficiente de solubidade não afetam consideravelmente a permeabilidade, visto que tais alterações são pequenas, pois geralmente a solubilidade de gases em polímeros é muito baixa. A Figura 2.2.2 representa esquematicamente o mecanismo de transporte para membranas densas.



FIGURA 2.2.2 – Ilustração do transporte através de uma membrana densa (HABERT, BORGES E NOBREGA, 2006).



### 2.2.1- Difusão

A difusão é um parâmetro cinético que indica a capacidade de um penetrante mover-se entre os segmentos das cadeias poliméricas. Este processo ocorre por meio dos saltos difusionais, que consiste no rompimento de algumas interações entre os segmentos das cadeias poliméricas adjacentes, na qual um espaço transiente suficientemente grande é gerado. Sendo necessária a utilização da maior parte da energia de ativação para abertura deste espaço transiente, permitindo desta forma a passagem do penetrante. A Figura 2.2.3. ilustra o mecanismo de um salto difusional do penetrante em um polímero.

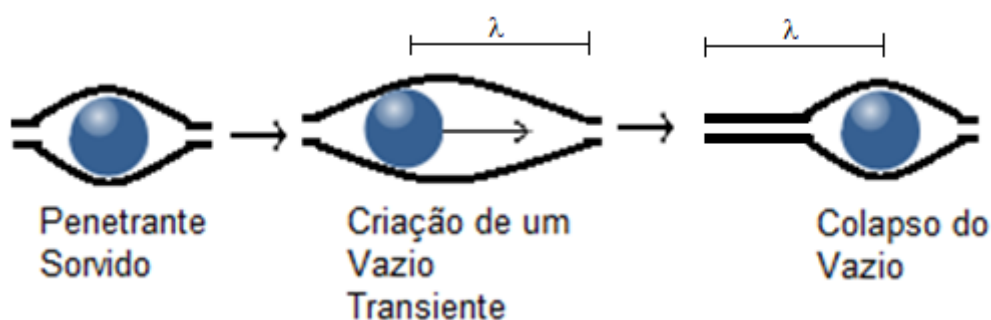


FIGURA 2.2.3 – Ilustração da formação de um salto difusional.

Portanto, a difusão é dependente da concentração de vazios transientes para que ocorra o salto difusional, que por sua vez é afetado pelas características intrínsecas de mobilidade do polímero e do penetrante.

As características de mobilidade são afetadas por diferentes fatores, tais como a geometria do penetrante, pois quanto maior o tamanho molecular do penetrante, menor será o coeficiente de difusão, além da concentração e forças de interação, pois vazios de diferentes volumes podem ser continuamente produzidos e destruídos na matriz polimérica.

Assim como as oscilações na temperatura, que podem levar a alterações no coeficiente de difusão, pois o processo de difusão de um gás através da membrana polimérica é função da energia de ativação necessária para a ocorrência de um salto difusional, que pode ser definido por meio de uma equação tipo Arrhenius (Eq. 2.2.1) (VIETH,1991):

$$D = D_0 e^{-E_D/RT} \quad \text{Eq. 2.2.1}$$

onde D é o coeficiente de difusão,  $D_0$  é um fator pré-exponencial,  $E_D$  é a energia de ativação para a difusão, R é a constante universal dos gases perfeitos e T é a temperatura.

A difusão do penetrante através do polímero no estado estacionário pode ser relacionado com o gradiente de concentração, portanto o fluxo de um gás unidirecional pode ser descrito pela primeira lei de Fick (VIETH, 1991):

$$J = -D \frac{\partial c}{\partial x} \quad \text{Eq. 2.2.2}$$

onde J é o fluxo de certo componente através de um plano perpendicular à direção da difusão,  $(\partial c / \partial x)$  é o gradiente de concentração e a constante de proporcionalidade D é o coeficiente de difusão. O sinal negativo indica que a difusão ocorre espontaneamente na direção da diminuição de concentração.

Para gases permanentes, ou seja, que à temperatura ambiente estão bem acima das suas temperaturas críticas, a solubilidade destes gases na membrana polimérica é muito diluída de modo que as interações são insignificantes e D é uma constante independente da concentração (VIETH, 1991).

Contudo, para vapores ou líquidos que podem ser dissolvidos pela membrana polimérica em quantidades mais elevadas, esta consideração não é válida. O aumento da quantidade de pequenas moléculas altera o ambiente molecular promovendo maior mobilidade dos segmentos das macromoléculas. Esta condição é denominada de plastificação, resultando em uma maior difusão da molécula de penetrante, aumentando desta forma  $D$ .

A segunda lei de Fick controla o estado transiente no processo de difusão de um penetrante através do polímero. Esta lei leva em consideração o fato de que  $D$  pode ser descrito em função da concentração do penetrante. Considerando o balanço de massa em um elemento de volume (VIETH, 1991):

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left[ \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right] \quad \text{Eq. 2.2.3}$$

Uma vez que a difusão é unidimensional, ou seja, se o gradiente de concentração é dado apenas ao longo do eixo  $x$ :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad \text{Eq. 2.2.4}$$

A expressão acima é a forma usual da segunda Lei de Fick, na ausência de não homogeneidade estrutural ou anisotropia (VIETH, 1991). Sistemas em que a difusão pode ser descrita por meio das relações matemáticas acima, pode-se dizer que seguem um comportamento Fickiano.

### 2.2.2- Sorção

A sorção é um parâmetro termodinâmico que descreve a penetração e a dispersão de um penetrante na membrana polimérica. O mecanismo de sorção abrange os fenômenos de adsorção, absorção, incorporação em microvazios, além da formação de aglomerados entre as moléculas do penetrante. (COMYN, 1985; KOROS, 1989).

O mecanismo de solubilidade do penetrante em uma membrana polimérica depende principalmente da atividade do penetrante e se o polímero encontra-se no estado vítreo ou elastomérico. Polímeros no estado elastomérico apresentam maior mobilidade segmental e curtos tempos de relaxação, isto é, atinge-se rapidamente um novo estado de equilíbrio. Para polímeros no estado vítreo, as cadeias estão mais rígidas, apresentando tempos de relaxação mais longos. Portanto, podem ser considerados em estado de não-equilíbrio (HABERT, BORGES E NOBREGA, 2006).

A solubilidade dos gases à pressões baixas e moderadas em polímeros elastoméricos é seguida pela Lei de Henry, em que as isotermas de sorção apresentam uma relação linear entre a concentração do gás no polímero ( $C_D$ ) e a pressão parcial ( $p$ ):

$$C_D = K_D \cdot p \quad \text{Eq. 2.2.5}$$

onde  $K_D$  é o coeficiente de sorção.

Este tipo de comportamento de solução ideal apresenta uma baixa solubilidade dos gases permeantes na membrana polimérica, devido às fracas interações polímero-penetrante.

Em polímeros vítreos a isoterma de sorção é do tipo não-linear, não seguindo a lei de Henry. Esse comportamento é atribuído aos tempos de relaxação longos dos movimentos segmentais no estado vítreo (COMYN, 1985), ou seja, na presença do penetrante os movimentos das cadeias poliméricas não são suficientemente rápidos para responder às mudanças em suas condições, não permitindo que as conformações das cadeias atinjam um estado de equilíbrio termodinâmico, propiciando o surgimento de minúsculos vazios entre os segmentos das cadeias. Isso resulta em volume adicional não relaxado, o que faz com que o volume específico de um polímero vítreo seja maior do que o de um polímero elastomérico na mesma temperatura. A sorção de penetrantes a partir desse volume congelado em excesso nos polímeros vítreos é usualmente descritas pelo modelo de sorção em modo duplo (COMYN, 1985; OURIQUES, 2004).

O modelo de sorção em modo duplo postula que as moléculas de penetrante se dissolvem em dois ambientes moleculares da matriz vítrea: uma dissolução dentro da matriz polimérica que é descrita pela lei de Henry e um preenchimento de microvazios que foram congelados abaixo da temperatura da  $T_g$  (COMYN, 1985; VIETH, 1991). A concentração ( $C_H$ ) de penetrante envolvida no preenchimento dos microvazios pode ser representada pela equação de Langmuir:

$$C_H = \frac{c'_H b p}{1 + b p} \quad \text{Eq.2.2.6}$$

onde  $C'_H$  é a constante de capacidade de Langmuir ou constante de saturação dos vazios ( $\text{cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^3.\text{pol}$ ),  $p$  a pressão (atm) e  $b$  é a constante de afinidade de Langmuir, que mede a interação penetrante/microvazios ( $\text{atm}^{-1}$ ). Admitindo que as duas regiões estejam em equilíbrio,

a concentração total sorvida é dada pelo somatório da contribuição da lei de Henry ( $C_D$ ) e da contribuição do preenchimento dos microvazios de Langmuir ( $C_H$ ):

$$C = C_D + C_H = K_D \cdot p + \frac{c_H b p}{1 + b p} \quad \text{Eq.2.2.7}$$

onde  $C$  é a concentração sorvida ( $\text{cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^3\text{pol}$ );  $k_D$  é o coeficiente de solubilidade da Lei de Henry ( $\text{cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^3.\text{pol}.\text{atm}$ ).

A Figura 2.2.4 apresenta diferentes curvas de isotermas de sorção em polímeros. A isoterma do tipo I segue a lei de Henry, onde o coeficiente de solubilidade é uma constante. Na isoterma do tipo II representa a isoterma de Langmuir, na qual em baixas pressões ocorre a formação de pares polímero-penetrante. Em altas pressões esta tendência diminui, pois o número de sítios ocupados fica saturado.

Isotermas do tipo III representam a preferência para formação de pares penetrante-penetrante ou aglomerados. Uma explicação física para este comportamento é que as primeiras moléculas sorvidas tendem a diminuir a tensão da estrutura polimérica localmente tornando mais fácil para que as moléculas subsequentes entrem na estrutura. Isto implica na plastificação do polímero. Isotermas do tipo III são observadas quando um penetrante é um solvente forte ou um agente que cause inchamento do polímero.

Já as isotermas do tipo IV são o resultado da combinação das isotermas do tipo II em baixas pressões e do tipo III em altas pressões. Esse tipo de isoterma é verificado em polímeros hidrofílicos. Moléculas de água interagem com pontos específicos da matriz polimérica (sítios polares) em baixas pressões, seguindo a isoterma de Langmuir. Em altas pressões, é

predominante o efeito da aglomeração das moléculas e da plastificação, promovendo um aumento na concentração de penetrantes sorvidos.

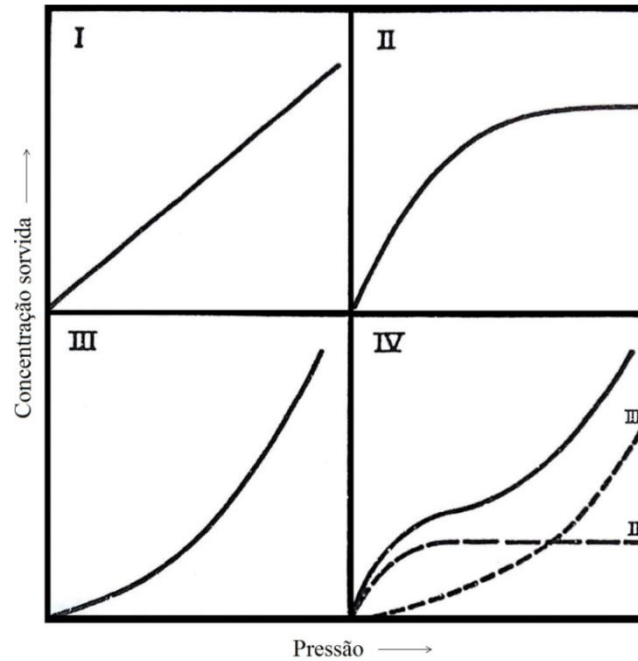


FIGURA 2.2.4 – Isothermas de Sorção para diferentes sistemas penetrante-polímero (COMYN, 1985).

### 2.2.3- Permeação

Permeação é o processo pelo qual moléculas de penetrantes atravessam a membrana polimérica, e é caracterizada pelo coeficiente de permeabilidade ( $P$ ). A permeabilidade pode ser representada matematicamente como um produto do coeficiente da solubilidade ( $k_D$ ) e difusividade ( $D$ ), do penetrante na membrana polimérica:

$$P = K_D \cdot D \quad \text{Eq. 2.2.8}$$

Em um experimento após atingir o estado estacionário, considerando-se uma membrana polimérica de espessura ( $\ell$ ), integrando a Equação (2.2.2) de  $x= 0$  a  $x= \ell$ , admitindo que o material siga a lei de Henry, Equação (2.2.5) e assumindo que  $D$  é independente da concentração, tem-se:

$$J = \frac{K_D D}{\ell} (p_1 - p_2) \quad \text{Eq. 2.2.9}$$

onde  $p_1$  e  $p_2$  são as pressões parciais na superfície da membrana polimérica sendo diferentes os lados de alta e baixa pressão da membrana polimérica, respectivamente.

Substituindo a Equação (2.2.8) na Equação (2.2.9), obtém-se:

$$J = \frac{P}{\ell} \Delta p \quad \text{Eq. 2.2.10}$$

Por meio desta equação é possível observar que o fluxo de um penetrante através de uma membrana é proporcional à diferença de pressão através da membrana e inversamente proporcional a espessura da membrana. Rearranjando, tem-se:

$$P = \frac{J\ell}{\Delta p} \quad \text{Eq. 2.2.11}$$

Em situações em que a Lei de Henry, Equação (2.2.5) não é seguida, ou seja,  $C$  não é proporcional a  $p$ , a constante de proporcionalidade pode ser designada como um coeficiente de solubilidade ( $S$ ) genérico que tem valores distintos a cada pressão.



$$C = S.p \quad \text{Eq. 2.2.12}$$

Portanto, o coeficiente de permeabilidade (P) de um gás através de um polímero pode ser descrito dos coeficientes de solubilidade (S) e difusão (D).

$$P = S.D \quad \text{Eq. 2.2.13}$$

Resolvendo a segunda lei de Fick, Equação (2.2.4) para o caso de uma membrana polimérica, no qual  $c_1 \gg c_2 \approx 0$ , isto é, a quantidade de penetrante que atravessa a membrana com o tempo ( $Q_t$ ), partindo de um reservatório de alta pressão e desorvendo em uma região de baixa pressão, em que o gradiente de concentração ainda não é constante (fluxo transiente) é:

$$Q_t = \frac{Dc_1}{\ell} \left[ t - \frac{\ell^2}{6D} \right] - \frac{2\ell c_1}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n^2} \exp \frac{-Dn^2\pi^2 t}{\ell^2} \quad \text{Eq. 2.2.14}$$

onde,  $c_1$  é a concentração no reservatório superior (*upstream*).

Quando o estado estacionário é atingido,  $t$  torna-se grande o suficiente de forma a tornar o termo exponencial pequeno, podendo ser desprezados. Portanto, a Equação (2.2.14) pode ser descrita como:

$$Q_t = \frac{Dc_1}{\ell} \left[ t - \frac{\ell^2}{6D} \right] \quad \text{Eq. 2.2.15}$$

As condições de contorno iniciais são uma membrana polimérica inicialmente isenta do penetrante (gás), que o equilíbrio tenha sido atingido na face da superfície de entrada do penetrante e que a concentração na face da superfície de saída do penetrante seja zero ( $c_2 = 0$ ). Nestas condições, o intercepto do prolongamento da região linear da curva

de  $Q$  versus  $t$  (Figura 2.2.5) com o eixo do tempo é representado pela Equação 2.2.16, sendo denominado como tempo de indução, ou *time lag* ( $\theta$ ):

$$\theta = \frac{\ell^2}{6D} \quad \text{Eq. 2.2.16}$$

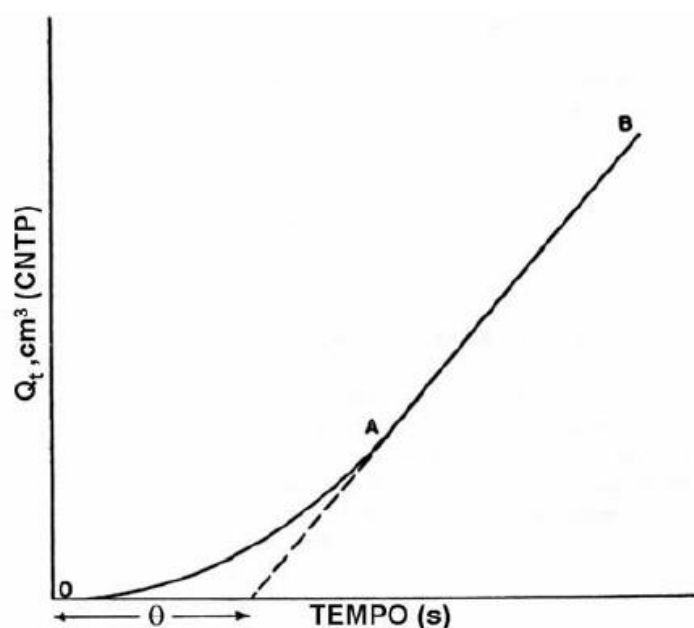


FIGURA 2.2.5 – Curva ilustrativa de medidas de permeabilidade pelo método do *time lag*. Adaptado de Comyn (COMYN, 1985).

A partir de  $\theta$ ,  $D$  pode ser calculado. Através da inclinação da curva  $Q \times t$  (região linear) pode-se determinar o fluxo no estado estacionário ( $J$ ) que poder ser diretamente relacionado com a permeabilidade ( $P$ ), Equação (2.2.11). Conhecendo os valores de  $P$  e  $D$ , o coeficiente de solubilidade ( $K_D$ ) pode ser calculado de forma direta a partir da Equação (2.2.8).

## 2.2.4- Seletividade em membranas poliméricas

O fator de separação ou permeseletividade ( $\alpha_{A/B}$ ), entre dois penetrantes A e B, é importante para sistemas de separação de membrana.

A permeseletividade no transporte através da membrana pode ser representada com a razão entre os coeficientes de permeabilidade dos componentes A e B. As permeabilidades dos componentes puros geralmente podem ser usadas como boas estimativas das permeabilidades dos gases mistos, sendo denominado de seletividade ideal. Que é obtida através da medida da permeabilidade dos gases separadamente. Isto implica que o valor obtido não considera a competição entre as moléculas dos diferentes gases no processo de sorção (KOROS, 1989).

$$\alpha_{A/B} = \frac{P_A}{P_B} \quad \text{Eq. 2.2.13}$$

onde A representa o gás mais permeável e B o gás menos permeável.

A partir da Equação 2.2.9 e 2.2.13 pode se obter a relação entre a seletividade ideal e os coeficientes de difusão dos gases e as suas solubilidades na membrana polimérica (KOROS, 1989).

$$\alpha_{A/B} = \frac{D_A S_A}{D_B S_B} \quad \text{Eq. 2.2.14}$$

Desta forma a permeseletividade em polímeros é uma função da capacidade de separar pares de gases por meio do processo da difusão e sorção. Sendo que o processo de separação em membranas poliméricas dá-se através do processo de difusão, ou seja, a razão  $D_A/D_B$  é maior que a razão  $S_A/S_B$ .

A obtenção da seletividade real envolve a utilização de uma mistura gasosa 50/50 na alimentação do sistema de permeação, que deverá estar acoplado a um cromatógrafo gasoso para determinação da concentração dos gases após o processo de separação. Dependendo dos gases estudados podem ser observadas diferenças entre a seletividade ideal e a seletividade real como uma consequência do processo de sorção (KOROS, 1989).

### **2.3- Poli(éterimida)**

Poli(éterimida) - PEI é um termoplástico de engenharia amorfo sintetizado por meio de uma reação de policondensação entre dianidridos e diaminas. A sua introdução no mercado foi em 1982 pela General Electric Co. com o nome comercial de ULTEM<sup>®</sup>.

Termoplásticos de engenharia são polímeros que apresentam elevado módulo de elasticidade à temperaturas relativamente altas; facilidade de processamento em equipamentos convencionais; alta resistência ao impacto, entre outras características.

O PEI é baseado nas unidades repetitivas das ligações éter e imida (Figura 2.3.1). A unidade imida promove ao material alta resistência ao calor, alta rigidez, devido à estabilidade da ligação imida. Enquanto que as ligações éter entre os anéis fenílicos propiciam a flexibilidade da cadeia, permitindo o processamento do polímero e boas características de fluxo (SMITH E HASHEMI, 2009).

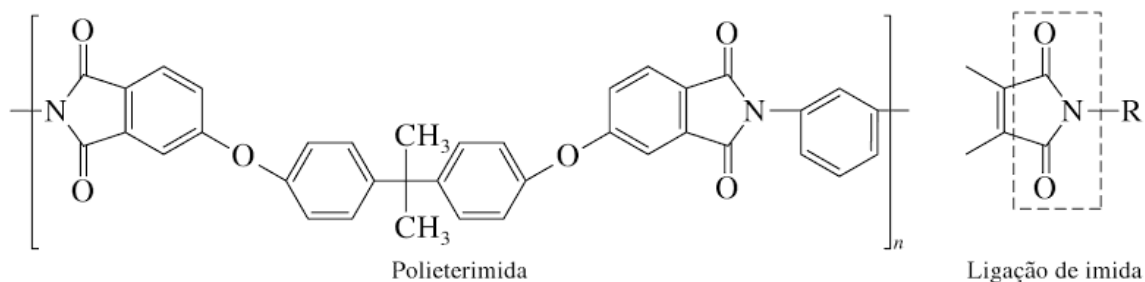


FIGURA 2.3.1 – Representação da unidade estrutural monomérica do Poli(éterimida) –PEI.(SMITH E HASHEMI, 2009)

A empresa Sabic, disponibiliza no mercado o PEI com diferentes formulações proporcionando diferentes propriedades. Essas formulações obtidas a partir do PEI, chamados de *grades*, são identificados com diferentes codificações. A título de exemplo, o PEI produzido pela Sabic pertencente às séries 1000 e 2000 é um material sem fibra de vidro, utilizado em aplicações gerais, materiais das séries 3000 e 4000 contém fibra de vidro em sua composição, enquanto que para a série 5000 possuem alta resistência química. Há diversas séries produzidas para atender distintas aplicações (SABIC, 2017).

Neste estudo foi utilizado o PEI ULTEM® 1010. A temperatura de transição vítrea do PEI-ULTEM® 1010 está em torno de 217°C e sua massa molar ponderal média ( $M_w$ ) é de aproximadamente 48000 g.mol<sup>-1</sup> (SABIC, 2017). A Tabela 2.3.1 lista algumas das suas principais propriedades.

TABELA 2.3.1 – Principais propriedades do Poli(éterimida) ULTEM<sup>®</sup>1010 (SABIC, 2017).

Propriedades	Valores	Unidade	Norma
<b>Física</b>			
Densidade	1,27	g.cm <sup>3</sup>	ASTM D 792
Absorção de água, 24 horas	0,25	%	ASTM D 570
<b>Mecânicas</b>			
Resistência à tração	1,10.10 <sup>+08</sup>	Pa	ASTM D 638
Elongação na ruptura	60	%	ASTM D 638
Módulo de tensão	3,58.10 <sup>+09</sup>	Pa	ASTM D 638
Intensidade de flexão	1,65.10 <sup>+08</sup>	Pa	ASTM D 790
Módulo de flexão	3,51.10 <sup>+09</sup>	Pa	ASTM D 790
Resistência ao impacto, Izod	29,41	J.m <sup>-1</sup>	ASTM D 256
Rigidez, Rockwell M	109	-	ASTM D 785
<b>Térmicas</b>			
Transição Vítrea	217	°C	-
Condutividade térmica	5,25.10 <sup>-04</sup>	cal.°C <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup>	ASTM C 177
Coefficiente de expansão térmica	5,58.10 <sup>-05</sup>	°C <sup>-1</sup>	ASTM E 831
Índice de oxigênio	44	%	ASTM D 2863

O PEI apresenta alta estabilidade térmica, química, mecânica e boas propriedades para formação de filmes, sendo muito utilizado no processamento de membranas (AHMAD, OLATUNJI E JAWAD, 2017).

## 2.4- Líquidos Iônicos

Líquidos iônicos (LIs) são uma nova classe de solventes e baseiam-se em sais orgânicos que na temperatura ambiente encontram-se no estado fundido. Constituem-se de ânions inorgânicos assimetricamente arranjados com cátions orgânicos e possuem várias propriedades

interessantes, como baixa inflamabilidade, elevada estabilidade térmica e elevada condutividade iônica (LU, YAN E TEXTER, 2009).

LIs são considerados não-voláteis, uma vez que suas pressões de vapor à temperatura ambiente são mínimas. Suas propriedades, como ponto de fusão, densidade, viscosidade, condutividade iônica e miscibilidade em água podem alterar significativamente variando o comprimento dos grupos alquila que são incorporados no cátion e os tipos de ânions (HAN E ROW, 2010).

A título de exemplo, o LI hexafluorofosfato de 1-alkil-3-metilimidazólio [ $C_nMIM$ ] [ $PF_6^-$ ], ao aumentar o comprimento da cadeia de 1-alkila de 1 para 9 carbonos, pode tornar os LIs que são geralmente solúveis, em LIs imiscíveis em água. Outro exemplo é o LI baseado no cátion 1-alkil-3-alkilimidazólio, ao substituir ânion ( $PF_6^-$ ) por ( $BF_4^-$ ) ocorre um aumento da solubilidade do LI em água, enquanto que a substituição do ânion com ( $Tf_2N^-$ ) diminui a solubilidade em água, isto é, assim como o cátion o ânion também interfere na hidrofobicidade (HAN E ROW, 2010). Devido ao conjunto de suas propriedades físico-químicas há numerosas aplicações, tais como: catalises, eletroquímica, nanotecnologia, entre outras (KESKIN et al., 2007; MECERREYES, 2011).

Na Figura 2.4.1 está apresentada alguns tipos de cátions e ânions mais utilizados na síntese dos LIs de acordo com sua miscibilidade em água.

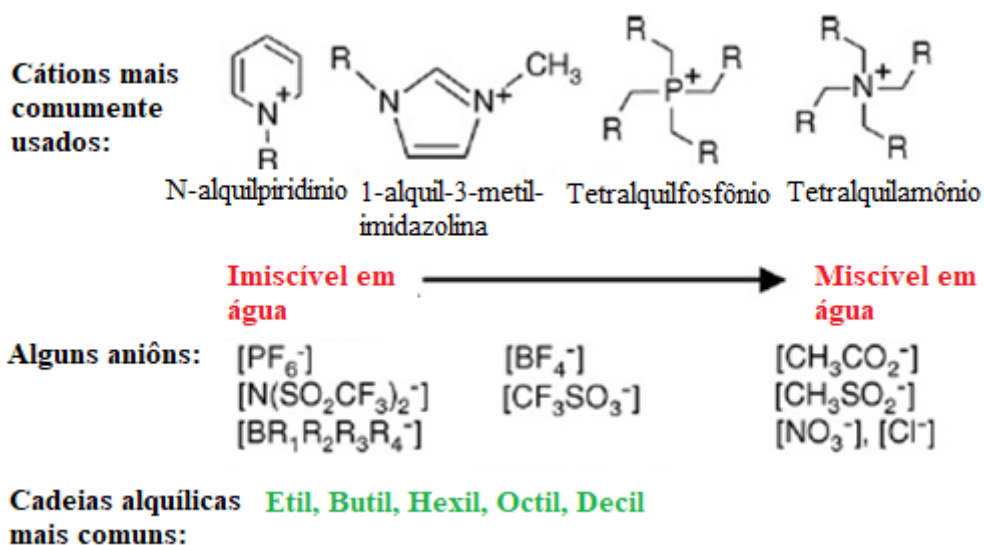


FIGURA 2.4.1 – Estruturas de cátions mais comumente utilizados e os possíveis tipos de ânions (KESKIN et al., 2007).

LIs são estudados em sistemas poliméricos, principalmente como meio para polimerização em vários tipos de processos, como co-catalisadores/iniciadores nas reações de polimerização, e também como solventes especiais de biopolímeros, como a celulose. Entretanto, a aplicação de LIs em ciência de polímeros não é limitada somente à polimerização, mas são também utilizados como componentes das matrizes poliméricas, suportados em membranas poliméricas (SILM), como aditivos, surfactantes para polímeros, incidindo sobre os desenvolvimentos de aplicações de LIs na preparação de polímeros funcionais com excelentes propriedades (LU, YAN E TEXTER, 2009; MECERREYES, 2011; ZHAO, DONG E ZHANG, 2012).

Há poucos trabalhos na literatura disponíveis que relatam LIs impregnados em matrizes poliméricas. Um exemplo é a utilização de polímeros suportados com LI para captura de CO<sub>2</sub> pós-combustão. Lee et al. incorporaram LI em fibras ocas “*Hollow Fibers*” porosas baseadas em PEI e Poliamida-imida (PAI), por meio do processo de imersão das fibras



em uma solução contendo um solvente orgânico e uma base forte (DBU). Após a secagem do solvente, o LI-DBU foi adsorvido na fibra. Verificaram uma cinética de sorção de CO<sub>2</sub> rápida, pois o carbono ácido do LI é desprotonado pela reação da base forte, reagindo desta forma com o CO<sub>2</sub>, fazendo com que se ligue covalentemente no LI (LEE et al., 2012).

A maior parte dos trabalhos concentra-se na obtenção de poli(líquidos iônicos) (PLIs), isto é, membranas baseadas na polimerização de Lis (MAHMOOD et al., 2016; TANG et al., 2009; ZHENG et al., 2016).

Em geral, estudos envolvendo LIs estão relacionados com a captura de CO<sub>2</sub>, devido a sua alta solubilidade em LIs que pode ser ajustada por diferentes cátions, ânions, e substituintes dos LIs. Aki et al. avaliaram a capacidade sortiva de CO<sub>2</sub> em LIs contendo o cátion 1-butil-3-metilimidazólio – [C<sub>4</sub>mim]<sup>+</sup> e variando os ânions. Eles verificaram que a solubilidade de CO<sub>2</sub> aumentou na ordem de [NO<sub>3</sub>]<sup>-</sup> <[DCA]<sup>-</sup> <[BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> <[PF<sub>6</sub>]<sup>-</sup> <[CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>]<sup>-</sup> <[Tf<sub>2</sub>N]<sup>-</sup>. Logo, observou-se que quanto mais átomos de flúor presentes no ânion, maior solubilidade de CO<sub>2</sub>, que pode ser justificado devido às fortes interações coulombicas, responsáveis pela organização do líquido, em que foram comprovadas por outros grupos (AKI et al., 2004; ZHAO, DONG E ZHANG, 2012).

Portanto, o presente projeto de mestrado pode contribuir na caracterização de sistemas poliméricos com facilidade de processamento que contribuem para captura de CO<sub>2</sub>, devido a capacidade sortiva dos LIs.

### **3- OBJETIVOS**

#### **3.1- Objetivos gerais:**

- Investigar os efeitos do tratamento térmico e a presença do líquido iônico sobre a estrutura interna e as propriedades de transporte de CO<sub>2</sub> em membranas poliméricas;

#### **3.2- Objetivos específicos:**

- Obtenção de membranas de poli(éterimida) contendo diferentes teores do líquido iônico 1-butil-2,3-dimetilimidazolina;
- Avaliação da capacidade sorbiva e de permeação ao CO<sub>2</sub> e O<sub>2</sub> das membranas obtidas sob a história de processamento e frente ao tratamento térmico na presença do líquido iônico;
- Avaliação da estrutura interna frente ao CO<sub>2</sub> das membranas obtidas pré- e pós-exposição ao CO<sub>2</sub> através de análise térmica (DSC e TGA) e FTIR.

## 4- MÉTODOS

O escopo desta investigação baseia-se na avaliação dos efeitos da presença de líquidos iônicos e da forma de preparação de membranas poliméricas de poli(éterimida) sobre a sorção e permeação de CO<sub>2</sub>.

A capacidade sortiva de CO<sub>2</sub> da matriz de PEI pode ser fortemente alterada com a presença do LI em função de interações entre estes componentes. Por outro lado, a própria matriz de PEI pode sofrer alterações morfológicas/estruturais decorrentes da história de processamento das membranas, influenciando diretamente a interações entre o polímero e o LI. Desta forma, esta investigação pretende buscar subsídios que auxiliem no entendimento de como estas variáveis podem simultaneamente interferir nas propriedades de transporte de CO<sub>2</sub> em membranas PEI/LI, cuja aplicabilidade em sistemas de captura pós-combustão ao gás tem grande interesse.

Na Figura 4.1.1 está apresentado o fluxograma das etapas desta investigação.

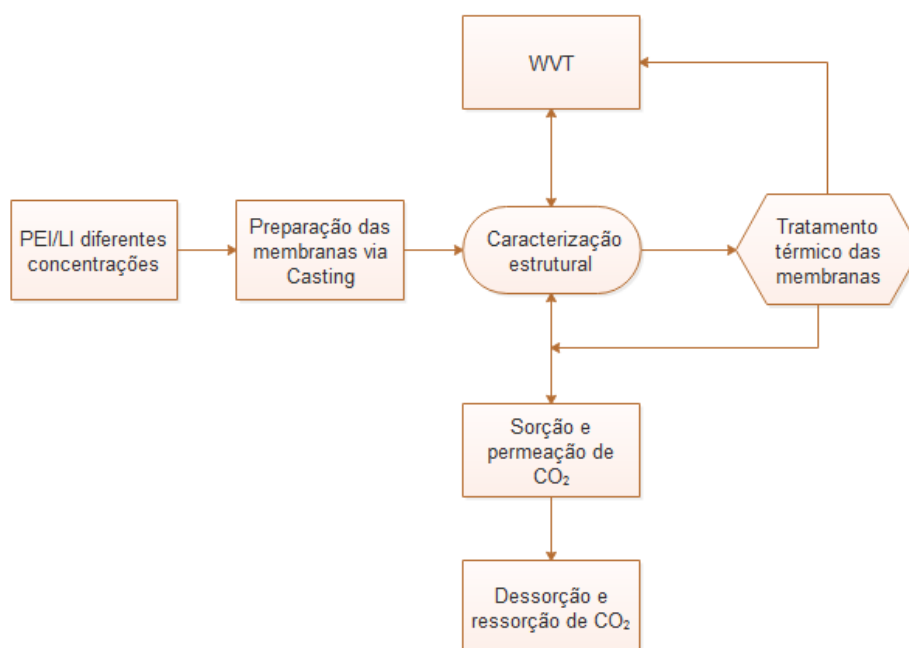


FIGURA 4.1. 1 – Fluxograma das etapas da investigação.

#### **4.1- Síntese do LI hexafluorofosfato de 1-Butil-2,3-dimetilimidazolina - [BMMIM]PF<sub>6</sub> - a partir da troca iônica do cloreto de 1-Butil-2,3-dimetilimidazolina - [BMMIM]Cl.**

O procedimento foi baseado no trabalho de L. Cammarata (CAMMARATA et al., 2001). Basicamente, o método consistiu em adicionar 60,08g (0,62 mol) de 1,2-dimetil imidazolina (Sigma-Aldrich<sup>®</sup>) em um balão de 3 bocas contendo previamente 62,5 mL tolueno à 0°C sob agitação vigorosa e atmosfera inerte de nitrogênio (N<sub>2</sub>). Na sequência adicionou-se 72 mL (0,68 mol) de 1-clorobutano (Sigma-Aldrich<sup>®</sup>). Aqueceu-se a solução sob refluxo à 110°C por 24 horas (Figura 4.1.2). Em seguida colocou-se em refrigerador à -20°C por 14 horas. Após a decantação o tolueno foi retirado com auxílio de uma pipeta, em seguida adicionou-se acetonitrila (Synth<sup>®</sup>) para a cristalização e então após a segunda decantação a acetronitrila foi retirada. Em seguida realizou-se outra cristalização repetidamente a partir de acetato de etila (Synth<sup>®</sup>) sob agitação à 40°C por 24 horas. Colocou o sal do líquido iônico em uma placa petri e deixou secar à vácuo por 24 horas e calculou-se o rendimento da reação.



FIGURA 4.1.2 – Síntese do LI cloreto de 1-Butil-2,3-dimetilimidazolina - [BMMIM]Cl.

Após obtenção do LI ([BMMIM]Cl) realizou a troca aniônica do LI, que consistiu em adicionar 88,2g (0,49 mol) de hexafluorofosfato de potássio -  $KPF_6$  (Sigma Aldrich<sup>®</sup>) a uma solução contendo o sal obtido ([BMMIM]Cl) em 138 mL de diclorometano (Panreac<sup>®</sup>) e agitado durante 24 horas. A suspensão foi filtrada para remover o sal de cloreto precipitado e a fase orgânica lavada repetidamente com pequenos volumes de água (ca. 30 mL) (Figura 4.1.3) até cessar a precipitação de  $AgCl$  na fase aquosa, por meio da adição de uma solução de  $AgNO_3$ . A fase orgânica foi então lavada mais duas vezes com água para assegurar a remoção completa do sal de cloreto.

O solvente foi removido sob vácuo e calculou-se o rendimento da reação e a confirmação do LI obtido foi feita por espectroscopia de ressonância nuclear magnética nuclear (RMN) de  $^1H$  ( $D_2O$ ) e  $^{13}C$  (d-clorofórmio) e Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier FTIR.



FIGURA 4.1.3 – Lavagem da fase orgânica após a troca aniônica para obtenção do LI hexafluorofosfato de 1-Butil-2,3-dimetilimidazolina - [BMMIM]PF<sub>6</sub>.

## 4.2- Preparação das membranas poliméricas

Para o processamento das membranas de Poli(éterimida), foi utilizado o método via evaporação de solvente (*casting*).

As membranas poliméricas preparadas por *casting* foram obtidas por meio das soluções de PEI (UTEM<sup>®</sup> 1010) 10% (m/v) em diclorometano (DCM) P.A (Panreac<sup>®</sup>). Pesou-se inicialmente 2 g de PEI seco e em seguida adicionou 20 mL de DCM mantendo-se sob agitação em temperatura ambiente até completa dissolução do polímero. Para as membranas modificadas com LI, adicionou-se o líquido iônico, após a dissolução do PEI, nas proporções de 1, 3, 5 e 10% ( $v_{LI}/v_{polímero}$ ). As soluções resultantes foram mantidas sob agitação mecânica durante 4 horas.

Em seguida, realizou-se o *casting*, que consistiu na extensão da solução polimérica sobre uma placa de vidro (baixa aderência ao PEI)

com o auxílio de um extensômetro com espessura fixa (na ordem de 40, 50, 60 e 70  $\mu\text{m}$ ) Figura 4.1.4.

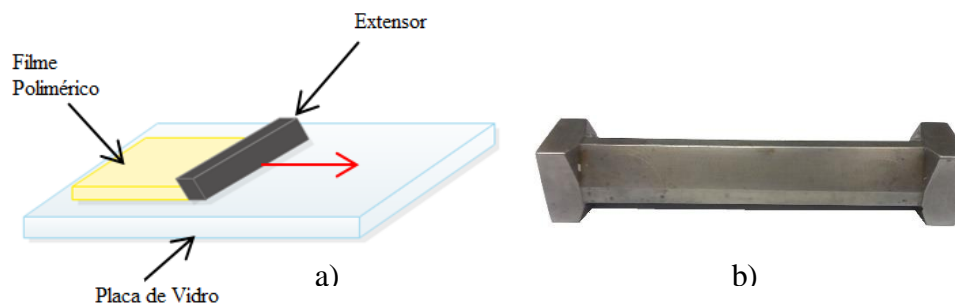


FIGURA 4.1.4 – a) Preparo das membranas via *casting*. b) Extensômetro.

Nesta etapa de extensão do filme a solução foi dispersa na placa utilizando o extensor para 40  $\mu\text{m}$  de espessura úmida e a evaporação do solvente foi realizada em um dessecador previamente saturado com diclorometano durante 1 hora, proporcionando a evaporação lenta do solvente até a formação do filme, a fim de evitar formação de imperfeições na superfície do filme do tipo células de Bénard (aspecto superficial de “casca de laranja”).

Visto que o solvente utilizado para obtenção da solução é muito volátil e durante a secagem em atmosfera ambiente, a evaporação do solvente é muito rápida na superfície do filme o que ocasionará o fenômeno de convecção do solvente originando as imperfeições após a formação da película polimérica, que podem ser prejudiciais aos ensaios efetuados, uma vez que podem afetar o controle de espessura do filme influenciando nas propriedades de transporte.

Os filmes obtidos via *casting* foram submetidos por um processo de secagem em estufa a 100°C, para garantir a remoção total do solvente. A espessura final das membranas, obtidas foi medida utilizando um micrômetro digital Mitutoyo® com fundo de escala de 0,001 mm. As

membranas apresentaram espessura seca média de  $36,7 \pm 1,8 \mu\text{m}$  e foram armazenadas a temperatura ambiente de  $25^\circ\text{C}$ .

### **4.3- Caracterização estrutural**

#### **4.3.1- Caracterização do LI hexafluorofato de 1-butil-2,3-dimetilimidazolina– [BMMIM]PF<sub>6</sub> por Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear - RMN <sup>13</sup>C e <sup>1</sup>H.**

A confirmação da estrutura do líquido iônico foi obtida por meio da técnica <sup>13</sup>C RMN e <sup>1</sup>H RMN. A espectroscopia de ressonância magnética nuclear baseia-se na medida de absorção eletromagnética na região radiofrequência que é cerca de 4 a 900 MHz. O processo de absorção ocorre pelos núcleos dos átomos. Estes absorvem a radiação eletromagnética em um campo magnético intenso como consequência do desdobramento de níveis de energia induzido pelo campo magnético (SILVERSTEIN, 1981).

Os espectros de RMN foram obtidos à temperatura ambiente em um espectrômetro Bruker Advance 400. As medidas de <sup>13</sup>C RMN foram realizadas a 100 MHz, utilizando-se água deuterada (D<sub>2</sub>O) como solvente. Para os espectros de <sup>1</sup>H RMN, as análises foram realizadas a 400 MHz, utilizando-se clorofórmio deuterado (CDCl<sub>3</sub>) como solvente. Os deslocamentos químicos foram calculados a partir do padrão interno tetrametilsilano (TMS).



### 4.3.2- Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

As interações entre a matriz de PEI e o LI foram identificadas e analisadas através de espectroscopia na região do infravermelho em um equipamento FTIR Agilent 3200. Devido a natureza física das membranas obtidas, foi utilizado um acessório de refletância total atenuada (ATR) baseado em cristal de seleneto de zinco (ZnS), colocando a amostra sobre o cristal pressionando-a para maximizar o contato entre a superfície da amostra e cristal. Realizaram-se varreduras na faixa de 4000 – 600  $\text{cm}^{-1}$ , com resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$ , totalizando 32 varreduras à temperatura ambiente. Para avaliação da homogeneidade dos espectros obtidos, cada membrana foi analisada em três diferentes posições, sendo o espectro final dado como a curva média.

### 4.3.3- Calorimetria de varredura exploratória (DSC)

As membranas obtidas foram analisadas em termos da alteração na mobilidade global molecular na presença do LI mediante a determinação da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) e da fração amorfa rígida (*far*). A fração amorfa rígida (*far*) é um importante parâmetro a ser avaliado. A determinação da *far* é dada pelo incremento da capacidade calorífica à pressão constante ( $\Delta C_p$ ) na transição vítrea da amostra normalizado pelo valor teórico de  $\Delta C_p$  para o polímero 100% amorfo, como mostra a equação 4.3.1:

$$far = \frac{\Delta C_p}{\Delta C_{p100\%}} \quad \text{Eq. 4.3.1}$$

A determinação da Tg foi realizada segundo protocolo de aquecimento desde a temperatura ambiente até 260°C a 20°C min<sup>-1</sup>, sob fluxo de nitrogênio de 50 mL.min<sup>-1</sup>. Os ensaios foram conduzidos em um DSC Netzsch Maia F3, a partir da adição das amostras em cadinhos de alumínio.

#### **4.3.4- Análise termogravimétrica (TGA)**

A estabilidade térmica das membranas foi analisada através da determinação da temperatura *onset* dos eventos térmicos associados à decomposição da amostra. A temperatura de máxima decomposição dos eventos foi determinada pelo máximo do pico da primeira derivada da curva de perda de massa em função da temperatura. As determinações foram feitas segundo protocolo de aquecimento à 20°C.min<sup>-1</sup>, desde a temperatura ambiente até 800°C, sob fluxo de nitrogênio de 40 mL.min<sup>-1</sup>. A quantificação dos eventuais resíduos foi realizada pelo mesmo protocolo acima descrito, com exceção de quando se atingiu 800°C houve alteração do gás inerte para ar sintético, com o consequente monitoramento da perda de massa isotermicamente ao longo de cinco minutos. As análises foram realizadas em um TGA Netzsch Tarsus F3 utilizando-se cadinhos de alumina como porta-amostra.

#### **4.4- Análises das propriedades de transporte**

As propriedades de transporte de um sistema polímero/líquido iônico dependem de sua morfologia e das características de transporte da matriz polimérica. Para estudar a morfologia da matriz utilizou-se o método de análise de permeação e de sorção.

Em relação aos ensaios de transporte, pretende-se utilizar como sondas moleculares  $\text{CO}_2$  e vapor de água. Estas moléculas podem acessar regiões de microestrutura confinada.

Uma importante vantagem do uso de  $\text{CO}_2$  é a sua capacidade reconhecidamente plastificante sobre matrizes poliméricas olefínicas. Esta habilidade permite, com o emprego de técnicas de sorção, acessar diferentes níveis estruturais durante o processo de plastificação da matriz polimérica, e conseqüentemente gerar informações relevantes sobre a estrutura (RESNAUER, 2002).

As medidas de sorção de  $\text{CO}_2$  foram realizadas em equipamentos presentes no Laboratório de Polímeros do Departamento de Química da UFSCar.

#### **4.4.1- Sorção de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ )**

As medidas de sorção foram realizadas em um banho termostático a  $30^\circ\text{C}$  em células de sorção como apresentadas na Figura 4.4.1. Este procedimento é análogo ao usado por Koros e colaboradores (KOROS, PAUL E ROCHA, 1976).

Cada célula consiste de um reservatório (A), cuja pressão é monitorada por um transdutor, e uma câmara (B) que contém a amostra e possui seu transdutor de pressão. O reservatório é ligado à linha de alimentação por uma válvula (A) e ligado à câmara B pela válvula B.

O ensaio consiste na prévia evacuação do sistema e expansão de uma determinada quantidade do gás de análise para a célula reservatório (pressão inicial).

As membranas foram cortadas em tiras (massa total  $\sim 1\text{g}$ ) e colocadas na câmara A. Inicialmente foi feito vácuo em todo sistema,

durante 24 horas de modo a garantir ausência de gases e vapores sorvidos na membrana e no sistema. Faz-se então a expansão do gás para a câmara A ao se abrir a válvula A.

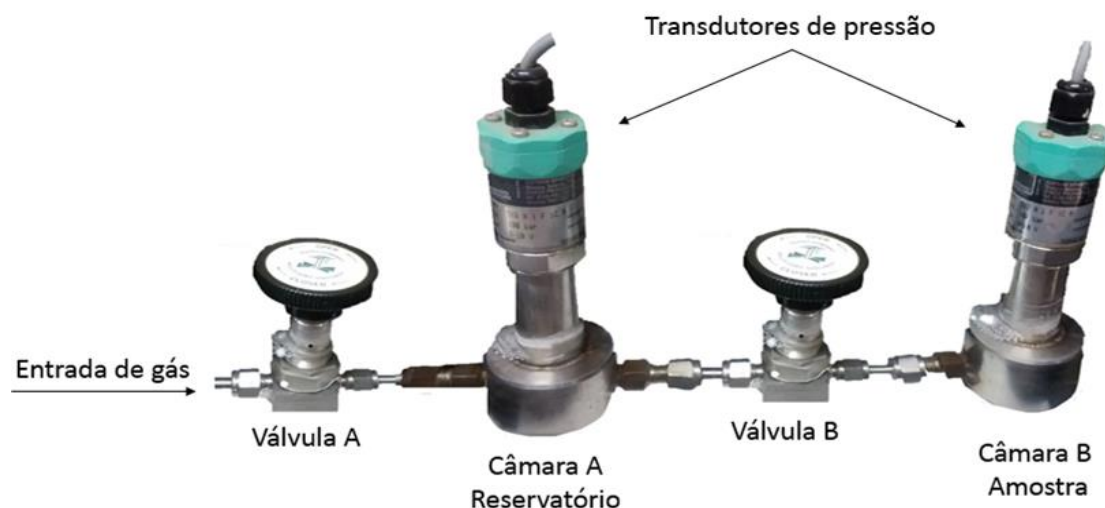


FIGURA 4.4.1 – Esquema da célula de sorção a gases.



FIGURA 4.4.2 – Porta amostra.

Após um período de equilíbrio térmico, o gás foi expandido para a célula contendo a amostra (câmara B), sendo o sistema imediatamente fechado. Então, monitorou-se o valor da queda da pressão do gás na célula da amostra ao longo do tempo, a pressão na câmara B decresce em consequência da sorção do gás pela membrana. De forma correlata, a concentração de  $\text{CO}_2$  sorvida após a pressão na câmara B atingiu o equilíbrio sortivo que pode ser dada pela Lei dos Gases (Eq. 4.4.1). Sendo previamente conhecidos os valores dos volumes  $V$  das

células, calculou-se o número de moles de gás ( $n$ ) no início e no final da sorção por:

$$n = \frac{PV}{RTZ} \quad \text{Eq. 4.4.1}$$

onde: R é a constante dos gases, T é a temperatura de ensaio e z é o fator de compressibilidade do gás na temperatura/pressão do ensaio. O número de moles sorvidos ( $n_s$ ) entre cada pressurização pode ser dado a partir de um balanço de massa para o gás:

$$n_s = \left( \frac{p_{Bi} \cdot V_B}{RTZ_{Bi}} + \frac{p_{Ai} \cdot V_A}{RTZ_{Ai}} \right) - \left( \frac{p_{Bf} \cdot V_B}{RTZ_{Bf}} + \frac{p_{Af} \cdot V_A}{RTZ_{Af}} \right) \quad \text{Eq. 4.4.2}$$

Sabendo-se a densidade do polímero ( $\rho_p$ ), a massa da amostra ( $m_p$ ) e o volume molar do gás ( $\tilde{V}$ ) na CNTP, a concentração sorvida de gás pode ser calculada pela eq. 4.4.3:

$$c = \frac{n_s \cdot \rho_p \cdot \tilde{V}}{m_p} \quad \text{Eq. 4.4.3}$$

Os valores de sorção de equilíbrio de CO<sub>2</sub> são obtidos por meio da concentração de gás sorvida no equilíbrio em: volume do gás (cm<sup>3</sup>)STP/volume de polímero (cm<sup>3</sup>) através da pressão aplicada (atm), de acordo com a equação 4.4.3.

Os resultados obtidos podem ser matematicamente ajustados a diferentes modelos de sorção, como apresentados na Figura 4.4.3. A importância da análise reside no fato de que cada modelo sortivo contribui diretamente na elucidação do tipo de microestrutura predominante e da

natureza das interações entre a matriz polimérica e seus componentes e o gás sorvido.

Para se verificar a capacidade antiplastificante das membranas frente ao CO<sub>2</sub>, as amostras previamente analisadas em termos da sorção de CO<sub>2</sub> foram mantidas sob vácuo a temperatura ambiente durante 48 h. Após este período, as isotermas de sorção no equilíbrio foram novamente determinadas e as características estruturais avaliadas por DSC e FTIR.

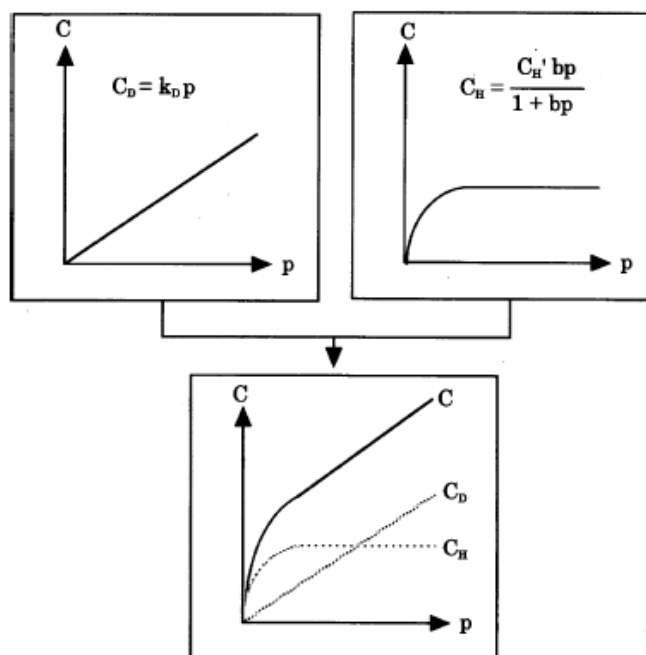


FIGURA 4.4.3 – Isotermas de sorção: a) Henry; b) Langmuir; c) Modo-duplo (TSUJITA, 2003).

#### 4.4.2- Determinação da densidade e fração de volume livre (FFV)

Como descrito na seção acima, os valores de equilíbrio de CO<sub>2</sub> são apresentados na forma de concentração do gás (cm<sup>3</sup>)/volume de polímero (cm<sup>3</sup>) em função da pressão aplicada conforme a Equação 4.4.3. Portanto, para obter os valores de sorção de equilíbrio de CO<sub>2</sub>, é necessária a determinação da densidade das membranas preparadas.

Utilizou-se o método da flotação para determinação das densidades das amostras. O experimento consiste em utilizar dois líquidos miscíveis e com densidades diferentes, sendo que a densidade do polímero se encontra em um valor intermediário ao dos dois líquidos presentes. Colocou-se um dos líquidos, em uma proveta de 50 mL graduada e com tampa, juntamente com o filme polimérico em estudo. O sistema foi mantido à 25°C. O outro líquido foi adicionado lentamente por meio de uma bureta, e cada adição, o sistema foi agitado e deixado em repouso por um período de 30 minutos. Conforme ilustrado na Figura 4.4.4.

Quando ocorreu a flotação do polímero na mistura dos líquidos, a solução foi mantida por 24 horas e se confirmada a situação de equilíbrio (flotação na mesma posição e fixa no interior do líquido) como mostra a Figura 3.8, a solução é recolhida e pesada em um picnômetro aferido.

Desta forma a densidade determinada corresponde à densidade do polímero.

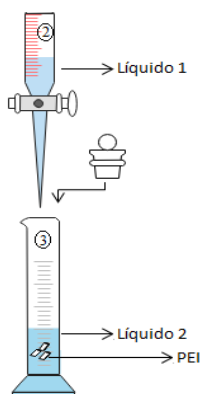


FIGURA 4.4.4 – Sistema para determinação da densidade das membranas: Líquido 1 (n-heptano) e Líquido 2 (tetracloreto de carbono); 2- Bureta, 3 Proveta com tampa.

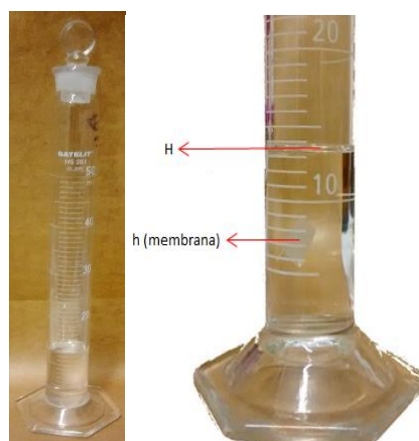


FIGURA 4.4.5 – Determinação da densidade das membranas, onde H indica o volume total dos dois líquidos e  $h = H/2$  posição da membrana onde o sistema se manteve em equilíbrio.

Os valores tabelados das densidades dos líquidos estão na Tabela 4.4.1 que segue:

TABELA 4.4.1 – Densidade dos líquidos puros e do PEI ULTEM<sup>®</sup> 1010.

Líquidos Puros	$\rho_{\text{líquido}} \text{ à } 25 \text{ °C}$ ( $\text{g.cm}^{-3}$ )	$\rho_{\text{PEI}}^* \text{ à } 25 \text{ °C}$ ( $\text{g.cm}^{-3}$ )
Tetracloroeto de Carbono (Synth <sup>®</sup> )	1,595	1,27
Heptano (Synth <sup>®</sup> )	0,687	

\*Valor tabelado para comparação (WANG et al., 2008).

A partir dos dados experimentais da densidade foi possível calcular a fração de volume livre (FFV), por meio do método de Bondi (BONDI, 1964). Em que é possível quantificar o volume livre correspondente do polímero e espaçamento intersegmental (RECIO et al., 2008).

O volume livre fracionado (FFV) é calculado pelas equações 4.4.4, 4.4.5 e 4.4.6:

$$FFV = \frac{V - V_0}{V} \quad \text{Eq. 4.4.4}$$



$$V = \frac{M}{\rho} \quad \text{Eq. 4.4.5}$$

$$V_0 = 1,3V_w \quad \text{Eq. 4.4.6}$$

onde  $M$  é a massa molar ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) da unidade monomérica e  $\rho$  é a densidade da membrana polimérica ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ).  $V$  é o volume específico do polímero amorfo à temperatura de interesse (volume molar total da unidade monomérica) ( $\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$ ) e  $V_0$  é o volume específico a 0 K (volume ocupado pelas cadeias de polímero) ( $\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$ ), que é estimado como 1,3 vezes o volume de Van der Waals ( $V_w$ ).

Assim, a fração de volume livre pode ser estimada a partir das medidas da densidade do polímero e por meio de um cálculo do volume de Van der Waals que pode ser estimado das contribuições dos grupos.

#### **4.4.3- Permeação de gases: $\text{CO}_2$ e $\text{O}_2$**

A permeação ( $P$ ) de  $\text{CO}_2$  e  $\text{O}_2$  nas membranas foi determinada à  $35^\circ\text{C}$  em uma célula de permeação de dióxido de carbono a volume constante/pressão variável construído no Laboratório de Permeação e Sorção do Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa/UFSCar) como apresentado na Figura 4.4.6.

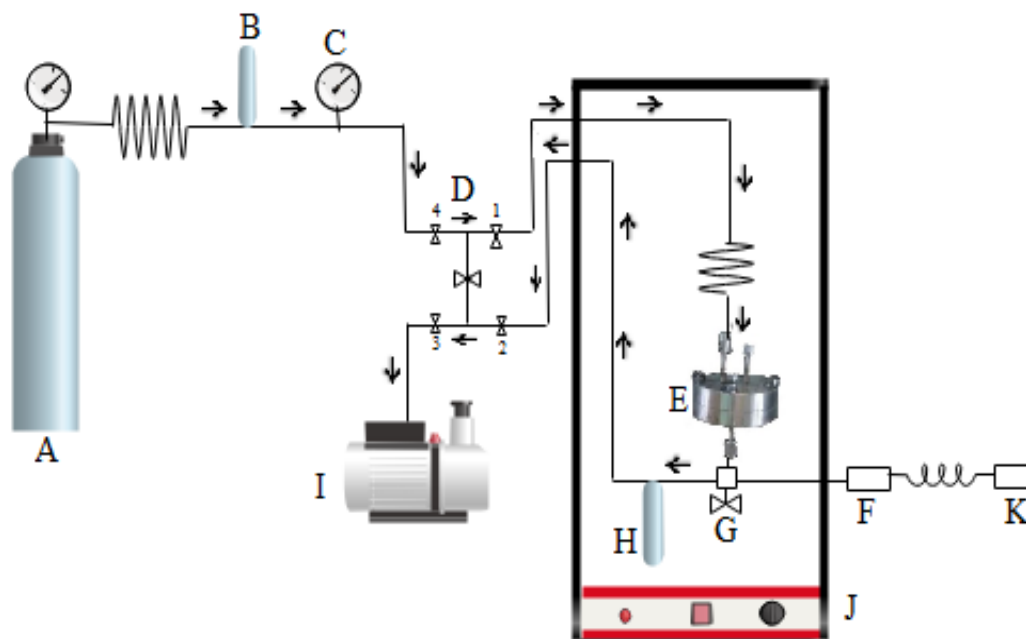


FIGURA 4.4.6 – Representação esquemática do sistema de permeabilidade a gás. Onde: (A) Cilindro de gás. (B) Reservatório de gás (500 ml). (C) Manômetro. (D) Conjunto de válvulas. (E) Célula de permeação. (F) Transdutor de pressão. (G) Válvula de alívio com disco de ruptura. (H) Reservatório de gás (1000 ml). (I) Bomba de vácuo. (J) Estufa com temperatura controlada. (K) Registrador de pressão. Adaptado de Vidotti (VIDOTTI, 2005).

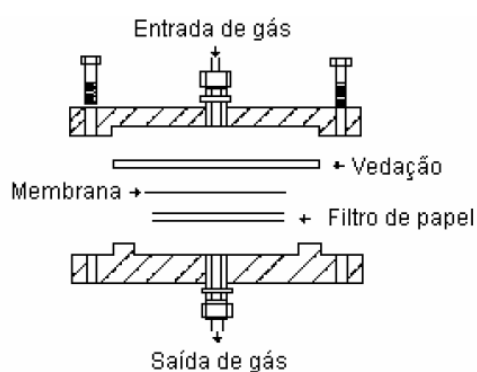


FIGURA 4.4.7 – Representação esquemática da célula de permeação. (VIDOTTI, 2005)

O sistema de permeação consiste em uma cela de metal contendo dois reservatórios (*upstream e downstream*) e a membrana entre as mesmas são vedadas por uma máscara constituída por fitas de alumínio (Figura 4.4.6). Primeiramente todo o sistema é evacuado por um período de 48 horas. O reservatório superior (*upstream*) é ligado à tubulação de alimentação do sistema por meio de válvulas, onde um manômetro informa a pressão do gás na linha. E o reservatório inferior (*downstream*) é conectado a uma tubulação e a um reservatório que está acoplado a um transdutor de pressão, que por meio do monitoramento da variação da pressão no *downstream*, é possível monitorar a quantidade de gás que atravessa a membrana. Obtém-se o resultado em taxa de permeação ( $\text{torr}\cdot\text{s}^{-1}$ ) que é transformado em permeabilidade (Barrer) por meio da equação:

$$P = \frac{dp}{dt} \left( \frac{\text{torr}}{\text{s}} \right) \times \frac{\left( \frac{101325 \text{ Pa}}{760 \text{ torr}} \right) V_D (\text{m}^3)}{\left( 8,314 \frac{\text{Pa}\cdot\text{m}^3}{\text{mol}\cdot\text{K}} \right) T (\text{K})} \times \left[ \frac{8,314 \cdot 10^6 \frac{\text{Pa}\cdot\text{cm}^3 (\text{STP})}{\text{mol}\cdot\text{K}}}{(1 \text{ atm}) \left( \frac{101325 \text{ Pa}}{1 \text{ atm}} \right)} \right] \times \frac{l (\text{cm}) \frac{14,696 \text{ psia}}{76 \text{ cmHg}}}{A (\text{cm}^2) p_1 (\text{psia})} \times$$

$$\frac{1 \cdot 10^{10} \text{ Barrer}}{\frac{\text{cm}^3 (\text{STP}) \cdot \text{cm}}{\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg}}} \quad \text{Eq. 4.4.7}$$

Onde:  $dp/dt$  é a taxa de permeação,  $V_D$  é o volume da parte inferior da célula de permeação,  $T$  é a temperatura do ensaio,  $l$  é a espessura da amostra,  $p_1$  é a pressão na face superior da membrana e os valores em parênteses são fatores de conversão.

#### 4.4.4- Permeação ao vapor de água

O ensaio de permeação ao vapor d'água foi realizado utilizando as membranas poliméricas obtidas por *casting* com diâmetros de aproximadamente 2,0 cm. As medidas de transporte de vapor de água

(*Water Vapor Transmission – WVT*) foram realizadas segundo a norma ASTM E96, a 30°C.

A espessura da membrana foi medida em três pontos tomando-se a média aritmética. A membrana foi colocada na parte superior do Copo de Payne, na qual adicionou água destilada até metade do Copo de Payne, sem que houvesse contato entre a água e a membrana, e por fim o copo foi vedado com anéis de borracha e de metal. O esquema está apresentado na Figura 4.4.8. O conjunto membrana e Copo de Payne previamente pesado foi deixado em um dessecador na presença de um agente dessecante (pentóxido de fósforo ( $P_2O_5$ )) para não houvesse saturação do ambiente com vapor de água ( $a_w = 0$ ), dentro do copo de Payne a atividade do penetrante  $a_w = 1$  referente à água deionizada, gerando um gradiente de potencial químico, no qual permite a permeação do vapor de água através da membrana polimérica, o ensaio foi realizado em um banho para manter a temperatura dentro do dessecador constante (30°C). Os copos de Payne foram pesados em intervalos de tempo à medida que a massa diminuísse, duas vezes ao dia durante 5 dias. A variação da massa perdida ( $\Delta m$ ) é proporcional à perda de vapor de água que passa através filme polimérico.

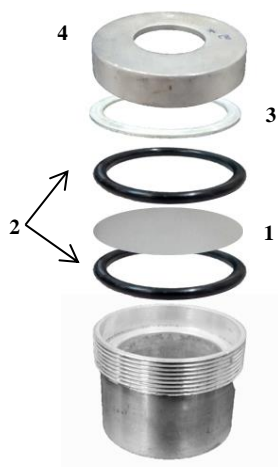


FIGURA 4.4.8 – Copo de Payne. 1) membrana polimérica; 2) Anéis de vedação de borracha; 3) Anel de alumínio; 4) Tampa do copo de Payne.

Mediante o gráfico da variação de massa ( $\Delta m$ ) em função do tempo (h) determinou-se o coeficiente angular da curva ( $\Delta m/\Delta t$ ). Por meio deste calculou-se o fluxo (J), que é determinado pela variação temporal da massa corrigida pela área do filme exposta e utilizando a primeira lei de Fick, que é a proporcionalidade entre o fluxo de matéria e o gradiente de concentração, foi possível obter o coeficiente de permeabilidade (P).

$$WVT = J = \frac{\Delta m}{\Delta t} \cdot \frac{1}{A} \left( \frac{g}{h.m^2} \right) \quad \text{Eq. 4.4.8}$$

onde A é a área do filme polimérico exposto durante o ensaio.

Obtendo-se o coeficiente de permeabilidade ( $P_{H_2O}$ ) através da Eq. 4.4.9.

$$P_{H_2O} = \frac{JL}{\Delta P_v(T)} \quad \text{Eq.4.4.9}$$

onde  $\Delta P_v(T)$  é a diferença de pressão de vapor numa dada temperatura, sendo 31,8 mmHg à 30°C e L é a espessura da amostra.

A unidade do coeficiente de permeabilidade é dada em Barrer. Considera-se, portanto, a seguinte análise dimensional:

$$P_{H_2O} = \frac{\text{cm}^3 \cdot \text{cm}}{\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{mmHg}} = \text{Barrer}$$

## 4.5- Planejamento fatorial

Efetou-se o tratamento térmico para verificar seus efeitos frente às propriedades de transporte variando a temperatura, e/ou tempo de aquecimento, e/ou condição de resfriamento.

O tratamento térmico das membranas obtidas por *casting* foi realizado em tubos de vidro conectados a um sistema de linha de vácuo e inseridos em bloco de aquecimento com programação de temperatura controlada (Figura 4.5.1.). As etapas envolvidas no tratamento térmico das membranas, foram baseadas no trabalho da Hellen Rose Catão Ouriques (OURIQUES R. C., 2004), descritas a seguir:

Etapa 1: Secagem das amostras sub-T<sub>g</sub> por tempo prolongado para a remoção de solvente residual e umidade das membranas – aquecimento até 100°C, isoterma de 5 horas a 100°C;

Etapa 2: Aquecimento lento até T<sub>g</sub> ± 20°C, isoterma de 1 e 2 horas T<sub>g</sub> ± 20°C para efetiva alteração da história térmica da amostra;

Etapa 3: Resfriamento rápido para conservação do tratamento térmico adquirido – resfriamento a 50°C.min<sup>-1</sup> quando exposto ao ambiente e 1,3°C.min<sup>-1</sup> quando o resfriamento ocorre no próprio bloco de tratamento.

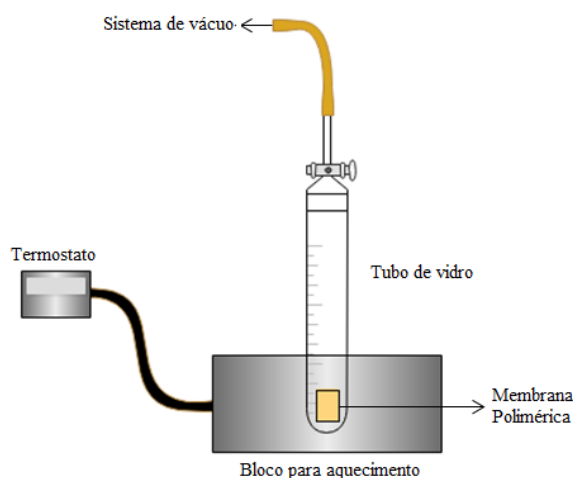


FIGURA 4.5.1 – Sistema utilizado para o tratamento térmico.

Para a otimização do tratamento térmico da membrana utilizou-se os valores e os resultados quantificados anteriormente referentes aos métodos analíticos de transporte ao vapor de água e sorção de CO<sub>2</sub>. Assim foi possível selecionar a melhor membrana para realização da análise quimiométrica.

O planejamento fatorial completo aplicado no tratamento físico da membrana na qual obteve melhor resposta às propriedades de transporte foi um planejamento fatorial do tipo 2<sup>3</sup>.

Partindo-se de variáveis controláveis ao processo (fatores), foram fixados os limites para flutuação destas variáveis, em que se deseja identificar dentre elas qual apresenta maior efeito sobre a permeação ao transporte de vapor de água. O transporte de vapor de água possui um comportamento similar com a sorção de CO<sub>2</sub>, visto que o vapor de água pode plastificar a membrana aumentando sua permeabilidade (CHEN et al., 2011). Desta forma é possível fazer uma relação entre os dois ensaios e utilizar apenas um método analítico para a elaboração do planejamento fatorial. Na Tabela 4.5.1 apresenta os fatores selecionados e seus respectivos níveis.

TABELA 4.5.1 – Níveis dos fatores do planejamento fatorial 2<sup>3</sup>.

Nível	Tg ± 20 (°C) (Fator 1)	Tempo de Isoterma (h) (Fator 2)	“Quenching” (Fator 3)
-1	Tg - 20	1	No bloco
+1	Tg + 20	2	No ambiente

Foi realizada uma normatização dos níveis das variáveis em -1 (baixo) e +1 (alto), a atribuição aos níveis superiores ou inferiores sucede de forma aleatória evitando os erros sistemáticos e não interferindo na realização dos experimentos ou interpretação dos resultados (BRASIL et

al., 2007; PEREIRA-FILHO, 2015). Resumidamente, a Tabela 4.5.2 apresenta o conjunto de experimentos a serem desenvolvidos para a otimização do planejamento experimental proposto.

TABELA 4.5.2 – Planejamento Fatorial  $2^3$  para o tratamento térmico da membrana PEI/LI.

Experimento	Tg $\pm$ 20 (°C) (Fator 1)		Tempo de Isoterma (h) (Fator 2)		“quenching” (Fator 3)	
	Real	Nor.	Real	Nor.	Real	Nor.
<b>1</b>	183	-1	1	-1	no próprio bloco	-1
<b>2</b>	223	+1	1	-1	no próprio bloco	-1
<b>3</b>	183	-1	2	+1	no próprio bloco	-1
<b>4</b>	223	+1	2	+1	no próprio bloco	-1
<b>5</b>	183	-1	1	-1	a temperatura ambiente	+1
<b>6</b>	223	+1	1	-1	a temperatura ambiente	+1
<b>7</b>	183	-1	2	+1	a temperatura ambiente	+1
<b>8</b>	223	+1	2	+1	a temperatura ambiente	+1

A partir da análise deste planejamento, obtém-se a superfície de resposta, com a indicação de quais os fatores e os seus respectivos níveis que influenciam significativamente na permeabilidade da membrana frente ao tratamento térmico.



## 5- RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1- Caracterização do LI hexafluorfosfato de 1-butil-2,3-dimetilimidazolina – [BMMIM]PF<sub>6</sub> por Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear - RMN <sup>13</sup>C e <sup>1</sup>H

Utilizando-se como referência a rota de síntese relatada por Cammarata e co-autores (CAMMARATA et al., 2001), obteve-se a síntese do líquido iônico, por meio da reação entre 1,2-dimetilimidazolina e 1-clorobutano, conforme reação representada pela Figura 5.1.1:

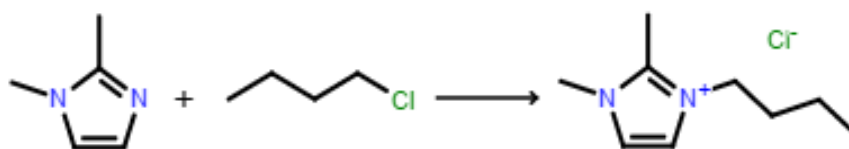


FIGURA 5.1.1 – Reação da síntese do cloreto de 1-butil-2,3-dimetilimidazolina – [BMMIM]Cl.

Após a síntese do LI cloreto de 1-Butil-2,3-dimetilimidazolina – [BMMIM]Cl realizou-se a troca iônica a partir do sal hexafluorfosfato de potássio, obtendo-se o LI hexafluorfosfato de 1-butil-2,3-dimetilimidazolina – [BMMIM]PF<sub>6</sub> conforme a reação que segue (Figura 5.1.2):

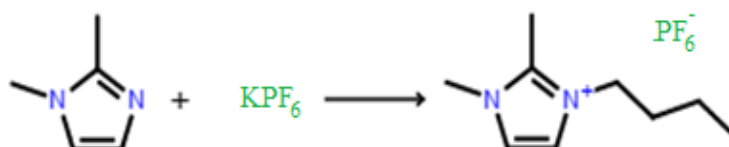


FIGURA 5.1.2 – Reação da síntese do hexafluorfosfato de 1-butil-2,3-dimetilimidazolina – [BMMIM]PF<sub>6</sub>.

Obteve-se um rendimento de 76,6% do LI 1-Butil-2,3-dimetilimidazólio cloreto e a partir da sua troca iônica foi possível obter um rendimento 67% do hexafluorfosfato de 1-butil-2,3-dimetilimidazolina.

Após a síntese, realizou-se a caracterização por  $^1\text{H}$ -RMN e  $^{13}\text{C}$ -RMN, para confirmação da estrutura do LI [BMMIM]PF<sub>6</sub> obtido. Na Figura 5.1.3 e 5.1.4 estão representados graficamente os espectros de  $^{13}\text{C}$ -RMN e  $^1\text{H}$ -RMN respectivamente.

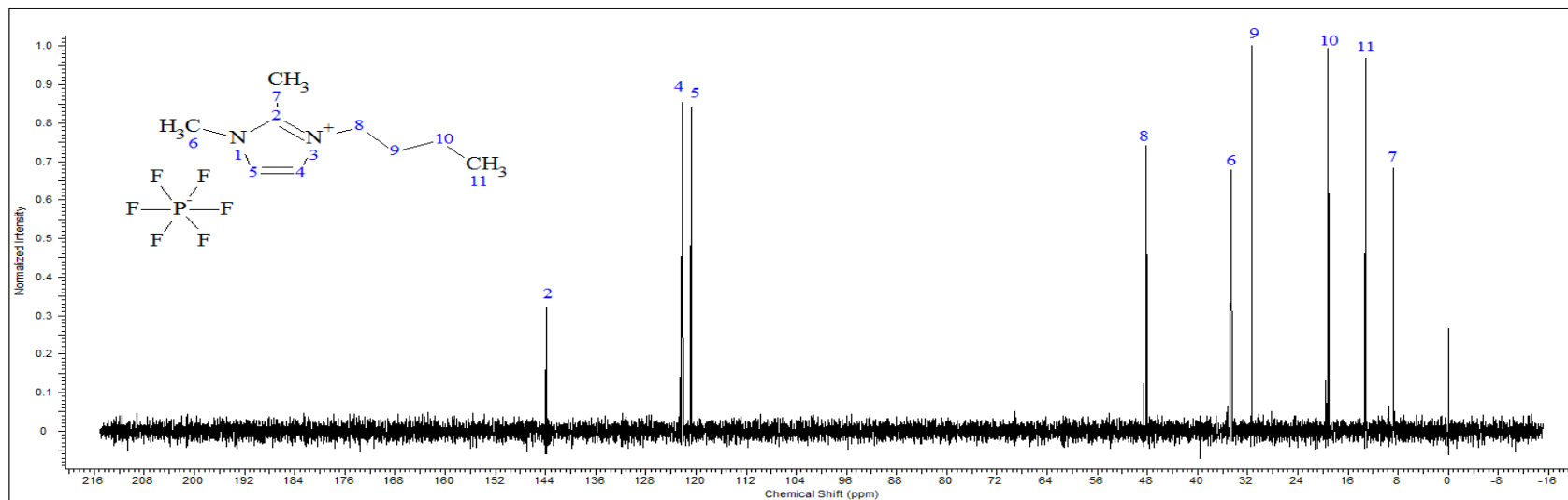


FIGURA 5.1.3 – Espectro  $^{13}\text{C}$ -RMN do hexafluorofosfato de 1-butil-2,3–dimetilimidazolina.

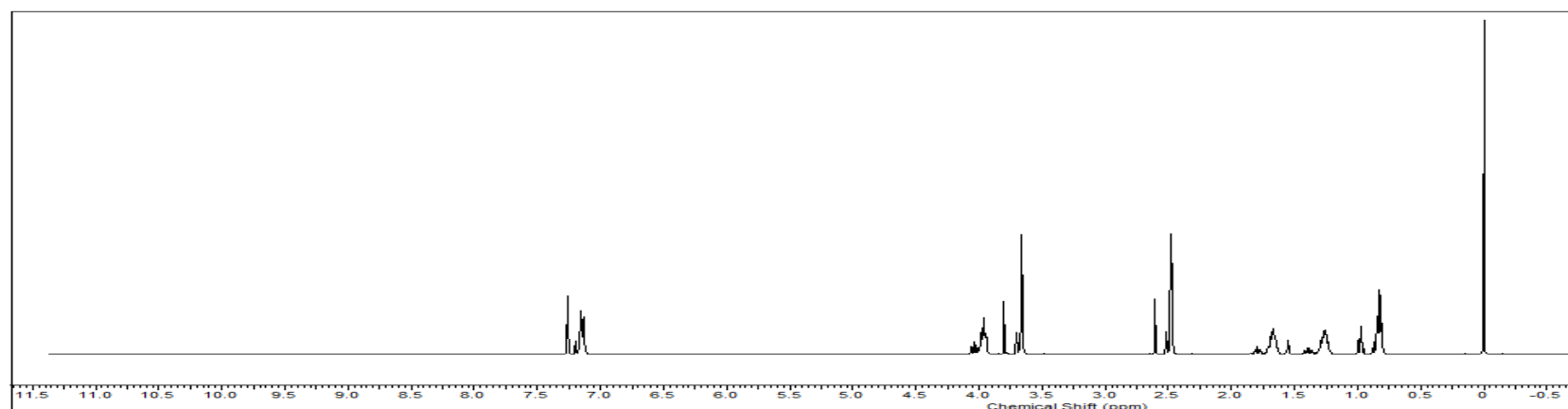


FIGURA 5.1.4– Espectro  $^1\text{H}$ -RMN do hexafluorofosfato de 1-butil-2,3–dimetilimidazolina.

Os deslocamentos químicos observados tanto para os espectros de RMN  $^{13}\text{C}$  e  $^1\text{H}$  para o [BMMIM]PF<sub>6</sub> obtidos estão em concordância com os valores reportados por Mehnert *et al.* e Dupont J. *et al.* (MEHNERT *et al.*, 2004; DUPONT *et al.*, 2004) de acordo com as Tabela 5.1.1 e 5.1.2.

TABELA 5.1.1 – Deslocamentos do  $^{13}\text{C}$ -RMN referentes ao [BMMIM]PF<sub>6</sub>.

$\delta$ (ppm)		Carbono
Presente Trabalho (MEHNERT <i>et al.</i> , 2004)		
8,75	9,95	CH <sub>3</sub> -C-N
34,6	35,67	CH <sub>3</sub> -N
48,1	49,01	CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -N
31,4	32,19	CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -N
19,2	20,07	CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -N
13,24	13,67	CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -N
122,2 e 122	121,71 e 123,22	Anel imidazolina C-C-N
143,9	145,38	Anel imidazolina N-C-N

TABELA 5.1.2 – Deslocamentos do  $^1\text{H}$ -RMN referentes [BMMIM]PF<sub>6</sub>.

$\delta$ (ppm)		Hidrogênios, multiplicidade
Presente Trabalho (MEHNERT <i>et al.</i> , 2004)		
3,6	3,70	(s, 3H, CH <sub>3</sub> -N)
3,9	4,03	(t, 2H, CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -N)
2,1	1,74	(m, 2H, CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -N)
1,5	1,33	(m, 2H, CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -N)
0,97	0,94	(m, 3H, CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -N)
7,26	7,25	(s, 1H, anel imidazolina)
7,16	7,24	(s, 1H, anel imidazolina)
2,61	2,50	(s, 3H, CH <sub>3</sub> -C-N)

## 5.2- Obtenção das membranas poliméricas

Na Figura 5.2.1 está apresentada a imagem das membranas obtidas por *casting* do PEI UTEM® 1010 e PEI contendo diferentes concentrações de LI [BMMIM]PF<sub>6</sub>.

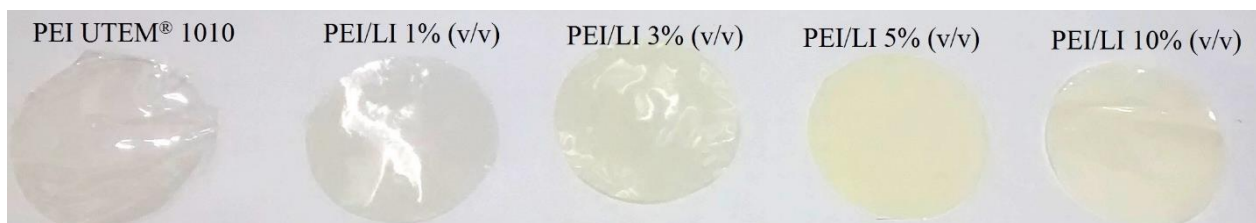


FIGURA 5.2.1 – Imagem das membranas obtidas por *casting* do PEI UTEM® 1010 e PEI contendo diferentes concentrações de LI.

É possível visualizar nas imagens um gradiente de cor devido a presença do LI, ao aumentar a concentração de LI a membrana polimérica se torna mais opaca e amarelada. É possível verificar também a homogeneidade das membranas poliméricas contendo LI, indicando que o LI está bem disperso na matriz polimérica.

## 5.3- Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier com acessório de reflectância total atenuada – FTIR ATR.

As caracterizações foram realizadas com acessório ATR apenas para as membranas e não para o líquido iônico. Desta forma não é possível uma comparação quantitativa entre as intensidades de bandas das membranas e o LI.

Conforme o espectro de FTIR (Figura 5.3.1) que segue e com base na literatura (CAMMARATA et al., 2001; PILLI, BANERJEE E MOHANTY,

2014), realizou-se as atribuições das principais bandas de absorção para o [BMMIM]PF<sub>6</sub>.

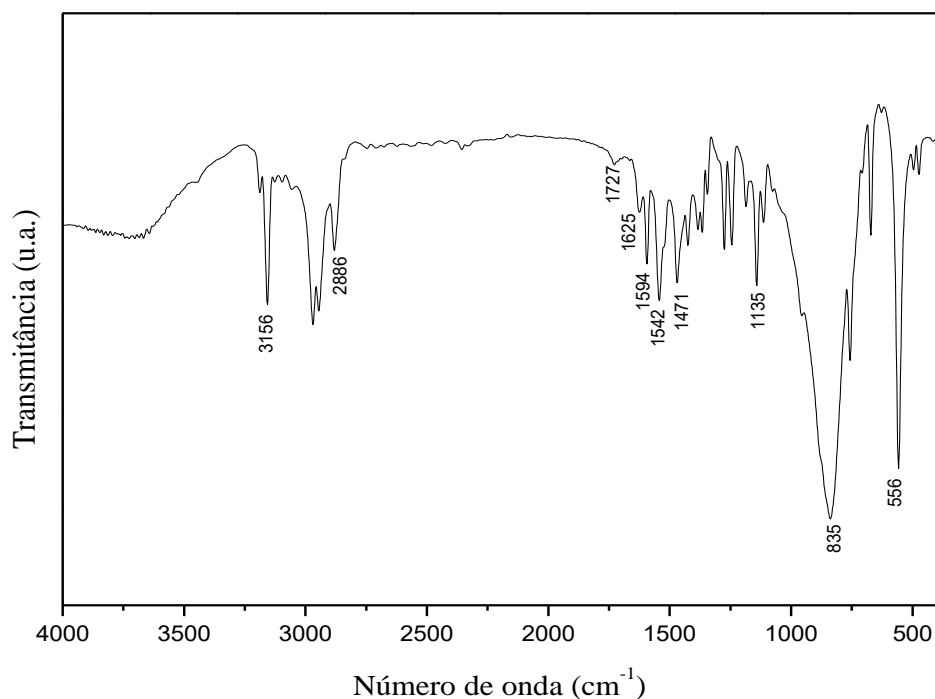


FIGURA 5.3.1 – Espectro de FTIR obtido para o LI [BMMIM]PF<sub>6</sub>.

O espectro de IV mostram as diferentes regiões características do cátion: estiramento  $\nu(\text{C-H})$  no anel em  $3156 \text{ cm}^{-1}$ ; estiramento  $\nu(\text{C-H})$  na região alifática em  $2886 \text{ cm}^{-1}$ , estiramento  $\nu(\text{C=N})$  no anel em  $1727 \text{ cm}^{-1}$ . Segundo Hunt . os espectros computados para o cátion apresentaram estiramento  $\nu(\text{C-H})$  do anel em  $3200 \text{ cm}^{-1}$ ; estiramento  $\nu(\text{C-H})$  na região alifática em de cerca  $3000 \text{ cm}^{-1}$ , pode-se observar que os valores obtidos experimentalmente estão próximos dos valores computados e os deslocamentos observados pode ser devido ao contra íon (HUNT, 2007).

Na Tabela 5.3.1 segue os valores das principais bandas de absorção para o LI [BMMIM]PF<sub>6</sub> ativas no IV que estão de acordo com os valores reportados por PILLI (PILLI *et al*, 2014).

TABELA 5.3.1 – Principais bandas de absorção para o LI BMMIM]PF<sub>6</sub>.

Modo vibracional	Banda (cm <sup>-1</sup> )	
	(PILLI <i>et al</i> , 2014)	Presente Trabalho
Deformação axial simétrica (C-H) no anel	-	3156
Deformação axial simétrica alifática (C-H)	2887	2886
Deformação axial simétrica (C=N) no anel	1723	1727
Deformação axial simétrica (C=C/C=N) no anel	-	1625, 1594, 1542,1471
Deformação axial (C-N)	1133	1135
Deformação angular fora do plano (C-H)	-	835

Conforme o espectro da membrana de PEI (Figura 5.3.2) é possível verificar a presença das principais bandas características ativas no IV. De acordo com Amancio-Filho *et al.* (AMANCIO-FILHO *et al.*, 2008) os picos de absorção característicos para a imida são: estiramento dos anéis imida  $\nu(\text{C}=\text{O})$  em 1777 cm<sup>-1</sup>; estiramento nos anéis ftalimida  $\nu(\text{C}-\text{N})$  em 1348 cm<sup>-1</sup>; estiramento nos anéis aromáticos  $\nu(\text{C}-\text{H})$  em 3060 cm<sup>-1</sup>; e estiramento aril-éter-aril, que foram identificados com sucesso. Na Tabela 5.3.2 segue as atribuições das principais bandas de absorção para a membrana de PEI ULTEM<sup>®</sup> 1010.

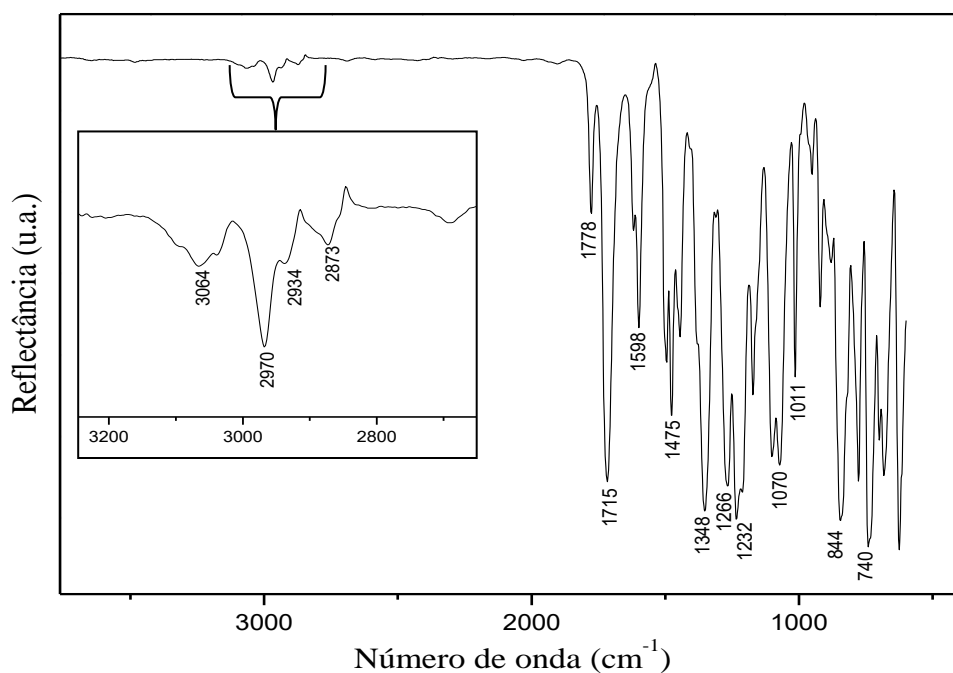


FIGURA 5.3.2 – Espectro de FTIR obtido o PEI ULTEM®1010.

TABELA 5.3.2 – Principais atribuições de bandas de absorção para a membrana de PEI ULTEM®1010.

Atribuições	Banda	
	(AMANCIO-FILHO et al., 2008)	Presente Trabalho
Deformação axial simétrica (C-H) no anel aromático	3060	3064
Deformação axial simétrica alifática (C-H)	2970, 2930, 2875	2970, 2934, 2873
Deformações axiais assimétricas e simétricas (C=O) de anéis imida	1777, 1715	1778, 1715
Deformação axial (C-N) ou (C=C)	1598	1598
Deformação axial no anel aromático	1476	1475
Deformação axial (C-N) no anel de ftalimida	1348	1348
Deformação axial (Ar-O-Ar)	1262, 1232, 1070, 1013	1266, 1232, 1070, 1011
Deformação vibracional do anel aromático	833	844
Deformação angular do anel ftalimida	740	740



Realizaram-se as caracterizações por FTIR ATR, para as membranas processadas com diferentes concentrações de líquido iônico, conforme a Figura 5.3.3. Os espectros apresentam pouca diferença na região de impressão digital para as membranas de PEI com diferentes concentrações de LI. É possível observar que as bandas de interesse referente ao líquido iônico são sobrepostas pelas bandas do PEI, isto é, as bandas referente às deformações axiais dos anéis imida  $\nu(\text{C}=\text{O})$  em  $1778\text{ cm}^{-1}$  do PEI sobrepõe as bandas de deformação axial simétrica no anel imidazólio  $\nu(\text{C}=\text{N})$  em  $1727\text{ cm}^{-1}$ , não sendo possível afirmar por esta técnica se ocorre alguma interação entre o LI e o PEI.

Para verificar a possível interação da membrana de PEI com o LI foi realizado a análise termogravimétrica (TGA) na qual se observou uma alteração no processo de degradação do PEI com a adição do LI e a técnica de calorimetria de varredura exploratória (DSC), em que foi possível verificar diferenças entre os valores para transição vítrea ( $T_g$ ) do PEI quando feita a incorporação do LI que está relatado adiante.

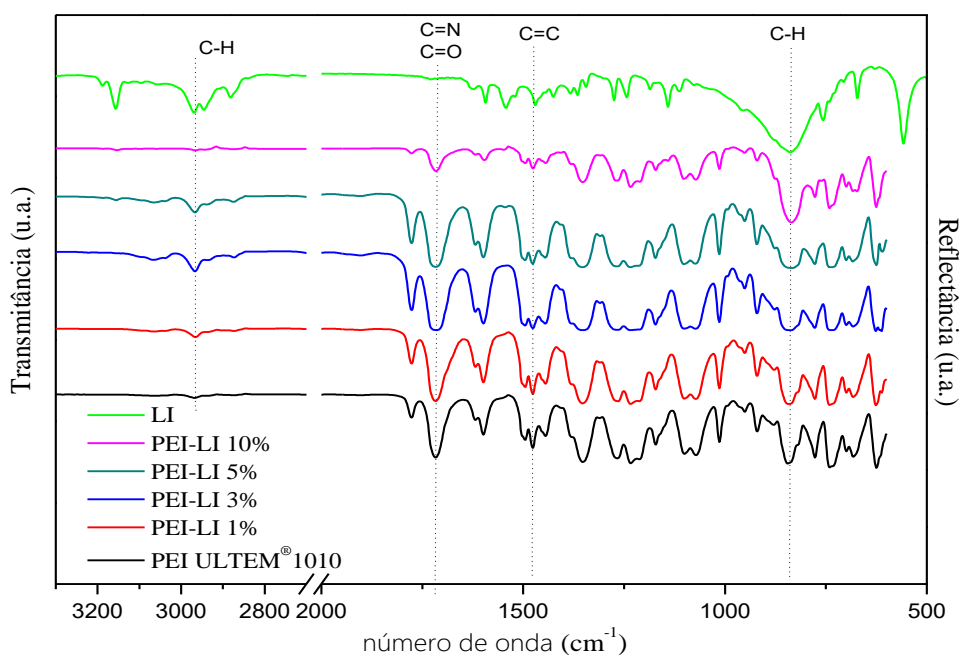


FIGURA 5.3.3 – Espectro de FTIR-ATR para a membrana de PEI puro, para a série de membranas modificadas com LI e FTIR do LI puro.

Após ensaio de transporte realizou-se novamente a caracterização por FTIR ATR, na Figura 5.3.4 está apresentado o espectro para IV das membranas contendo diferentes concentrações de LI.

Observa-se que não houve nenhuma alteração na intensidade das bandas após a sorção e resorção de CO<sub>2</sub>.

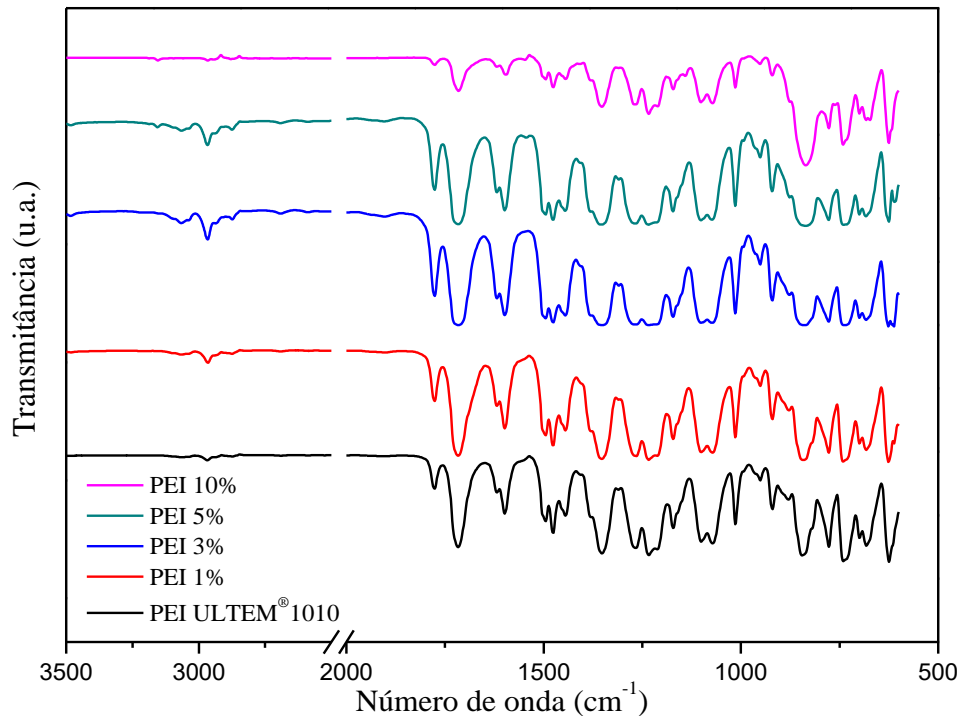


FIGURA 5.3.4 – FTIR-ATR para a membrana de PEI puro e para a série de membranas modificadas com LI após o ensaio de transporte.

#### 5.4- Calorimetria de varredura exploratória (DSC)

Foi realizada a Calorimetria Diferencial Exploratória com o objetivo de verificar a mobilidade das cadeias poliméricas do PEI após a modificação com o líquido iônico em diferentes concentrações e investigar possíveis interações entre o LI e o PEI. O valor da T<sub>g</sub> foi determinado a partir do valor médio de pelo menos três amostras. A Figura 5.4.1 apresenta os

termogramas para as amostras de PEI puro e com diferentes concentrações de líquido iônico.

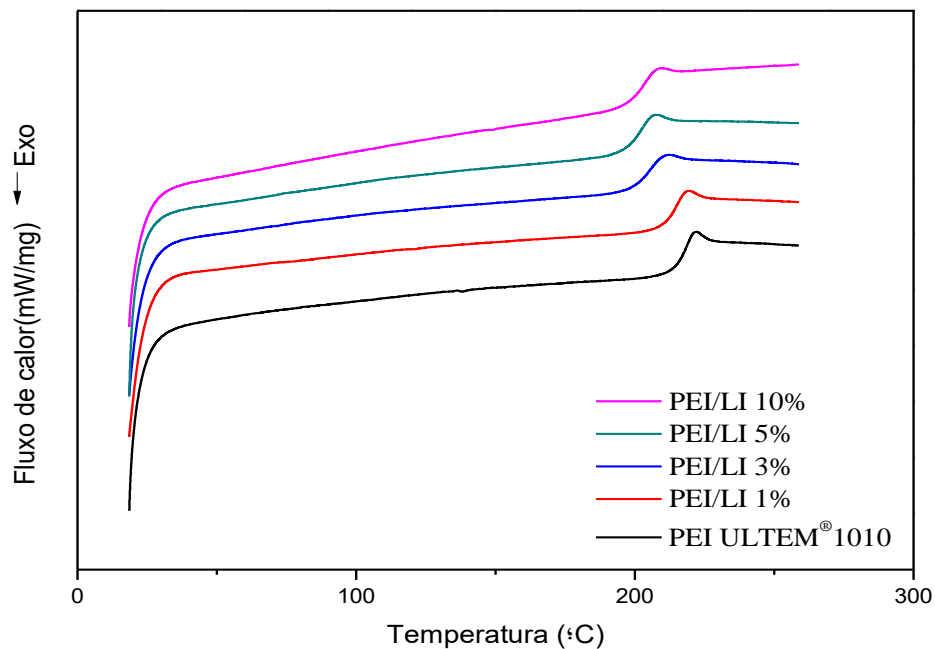


FIGURA 5.4.1 – Curvas de DSC para a série de membranas modificadas com LI.

Como esperado, a membrana de PEI apresentou uma elevada  $T_g$ , em torno de 218,0°C (WANG et al., 2008). Este valor é justificado devido à unidade aromática que promove sua rigidez e alta resistência ao calor. Na Tabela 5.4.1 encontram-se os valores de  $T_g$ , para a membrana pura e para as membranas modificadas com líquido iônico.

TABELA 5.4.1 – Valores da Temperatura de Transição Vítea  $T_g$  e Fração amorfa rígida (*far*) para a série de membranas modificadas com o LI.

Amostra	$T_g$ (°C)	$\Delta C_p$ (J.g <sup>-1</sup> .K <sup>1</sup> )	<i>far</i>
PEI ULTEM® 1010	218,4 ± 0,376	0,190 ± 0,0068	1,00
PEI/LI 1%	214,5 ± 0,153	0,171 ± 0,0187	0,90
PEI/LI 3%	206,4 ± 1,159	0,159 ± 0,0117	0,84
PEI/LI 5%	202,7 ± 0,781	0,189 ± 0,0216	0,99
PEI/LI 10%	203,2 ± 1,607	0,162 ± 0,0250	0,85

É possível observar uma redução na  $T_g$  em todas as membranas contendo diferentes concentrações de LI, que pode estar relacionado com o processo de plastificação devido à incorporação do LI na matriz, podendo levar a um aumento do volume livre e da mobilidade segmental, que por sua vez provoca o aumento da flexibilidade e da membrana polimérica.

Os valores da capacidade calorífica à pressão constante  $\Delta C_p$  está relacionado com a variação nos graus de liberdade quando o polímero passa do estado vítreo para o estado líquido. Assim como a  $T_g$ , tais valores de  $\Delta C_p$  diminuíram com a incorporação de líquido iônico na matriz polimérica apontando o ganho de flexibilidade das cadeias poliméricas. Pode-se verificar que não houve uma redução expressiva na  $\Delta C_p$  comparado a matriz pura, indicando que o líquido iônico atua na composição global da fase amorfa. Adiante, os valores obtidos para  $T_g$  serão corroborados com os valores de permeação obtidos por medidas de transporte de vapor de água, WVT.

Após o ensaio de transporte as amostras foram caracterizadas novamente por DSC, como pode ser observado na Figura 5.4.2.

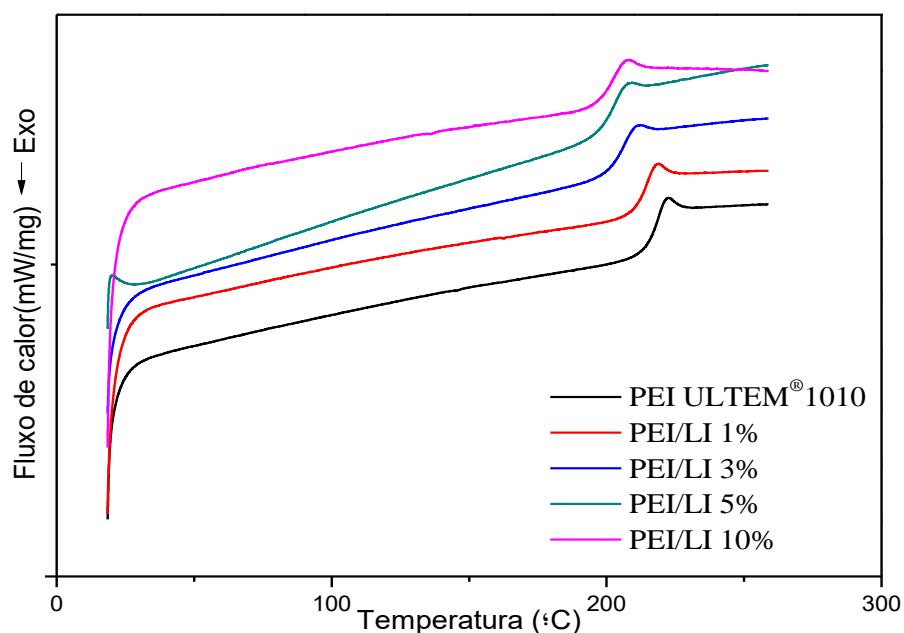


FIGURA 5.4.2 – Curvas de DSC para a série de membranas de PEI modificadas com LI após a sorção e resorção de  $\text{CO}_2$ .

Alta concentração de CO<sub>2</sub> pode causar reduções significativas na temperatura de transição vítrea de polímeros vítreos, como no PEI o qual possui alta solubilidade de CO<sub>2</sub> (ISMAIL E LORNA, 2002). Porém após a sorção e resorção de CO<sub>2</sub> observa-se que a T<sub>g</sub> manteve-se semelhante à determinada anteriormente, propondo que é possível realizar a resorção de CO<sub>2</sub> sem que haja modificação das intercadeias. Para as pressões de sorção de CO<sub>2</sub> testadas no ensaio verificou-se que não ocorreu o processo de platificação da membrana.

Na Tabela 5.4.2 podem-se encontrar os valores de T<sub>g</sub>, para a membrana pura e para as membranas modificadas com líquido iônico após a sorção e resorção de CO<sub>2</sub>.

TABELA 5.4.2 – Valores da Temperatura de Transição Vítrea T<sub>g</sub> e Fração amorfa rígida (*far*) para a série de membranas modificadas com o LI após sorção e resorção de CO<sub>2</sub>.

<b>Amostra</b>	<b>T<sub>g</sub> (°C)</b>	<b>ΔC<sub>p</sub> (J.g<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>)</b>	<b><i>far</i></b>
PEI ULTEM <sup>®</sup> 1010	218,7 ± 0,071	0,218 ± 0,005	1,00
PEI/LI 1%	217,3 ± 2,050	0,133 ± 0,052	0,61
PEI/LI 3%	205,7 ± 1,061	0,159 ± 0,056	0,73
PEI/LI 5%	202,5 ± 1,556	0,160 ± 0,020	0,74
PEI/LI 10%	202,6 ± 1,344	0,153 ± 0,047	0,70

Os valores encontrados da fração amorfa rígida (*far*) para as membranas contendo diferentes concentrações de LI diminuiu após a sorção de CO<sub>2</sub> com relação à matriz pura, dessa forma o CO<sub>2</sub> sorvido nas membranas contendo LI aumenta a entropia micro-local, ou seja, é dependente da mobilidade local e não somente da composição global da fase amorfa.

Conforme descrito no item 4.5, foi realizado um tratamento térmico com a PEI/LI 10% (v/v).

Para o tratamento térmico foram executados um total de 8 experimentos para posterior análise fatorial deste tratamento térmico, frente as propriedades de transporte e correlação com a estrutura da membrana. Para esta correlação as amostras foram caracterizadas por DSC, conforme a Figura 5.4.3.

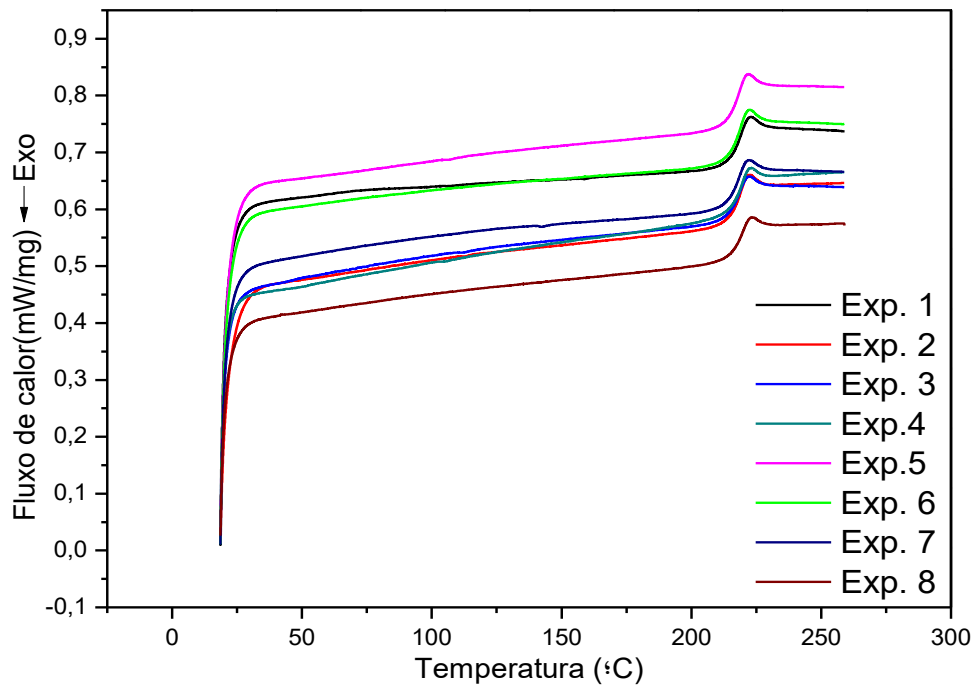


FIGURA 5.4.3 – DSC para a série de membranas modificadas com LI após tratamento térmico.

A Tabela 5.4.3 apresenta os valores encontrados a partir do DSC para a amostra de PEI nos diferentes experimentos.

TABELA 5.4.3 – Valores da Temperatura de Transição Vítrea  $T_g$  e capacidade calorífica  $\Delta C_p$  para PEI ULTEM<sup>®</sup>1010 após tratamento térmico.

<b>Experimento</b>	<b><math>T_g</math> (°C)</b>	<b><math>\Delta C_p</math> (J.g<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>)</b>	<b><i>far</i></b>
<b>1</b>	203,6 ± 0,64	0,146 ± 0,015	0,77
<b>2</b>	202,4 ± 0,14	0,141 ± 0,038	0,74
<b>3</b>	204,9 ± 0,00	0,167 ± 0,002	0,88
<b>4</b>	211,3 ± 0,64	0,132 ± 0,015	0,69
<b>5</b>	202,0 ± 1,27	0,121 ± 0,002	0,63
<b>6</b>	202,7 ± 0,57	0,147 ± 0,018	0,77
<b>7</b>	202,9 ± 0,14	0,150 ± 0,012	0,79
<b>8</b>	204,2 ± 0,35	0,192 ± 0,001	1,01

Para a série de experimentos realizados com as membranas de PEI/LI 10% TT, pode-se verificar que o tratamento térmico não afetou a mobilidade das cadeias ao nível macromolecular, visto que não houve alterações na  $T_g$  para a membrana de PEI/LI 10%, como era esperado.

Verificou-se um aumento em torno de 30% na fração amorfa/rígida (*far*) da membrana para o experimento 8, reduzindo a flexibilidade na fase amorfa, isto é, o tratamento térmico aumentou a rigidez micro-local da fase amorfa na membrana de PEI/LI 10% TT, apontando a influencia da presença de grupos volumosos (LI) o que reduz a mobilidade segmental do polímero. Isto pode ser justificado por interações entre o LI e os segmentos da cadeia polimérica. A rigidez de cadeia pode ser atribuída a efeitos de exclusão espacial ou a movimentos limitados de rotação dos segmentos poliméricos, que foram influenciados pelo tratamento térmico (HABERT,A.C., BORGES E NOBREGA, 2006). Pois após o tratamento térmico possivelmente ocorreu a segregação entre a membrana polimérica e o LI, fazendo com que ocorra aglomerações entre as moléculas de LI.

## 5.5- Análise termogravimétrica (TGA)

Realizou-se a Análise Termogravimétrica (TGA) com o objetivo de verificar a estabilidade térmica das membranas poliméricas modificadas com o LI, determinando as temperaturas de decomposição das membranas com as porcentagens de perdas de massa.

A Figura 5.5.1 apresenta o conjunto de curvas termogravimétricas obtidas para as membranas de PEI puro e PEI com diferentes concentrações de LI, contendo também a curva de degradação do próprio LI, utilizando uma taxa de aquecimento de 20°C/min. É possível observar que no início da análise as curvas das amostras de PEI puro como também as amostras modificadas com LI partem do mesmo patamar de temperatura, porém, ao chegar à temperatura próxima a 200°C ocorreu a primeira etapa de degradação com uma ligeira perda de massa que pode ser atribuída à degradação do solvente (SUMISHA et al., 2015), sendo mais bem visualizado na Figura 5.5.2 referente à compilação das curvas DTGA.

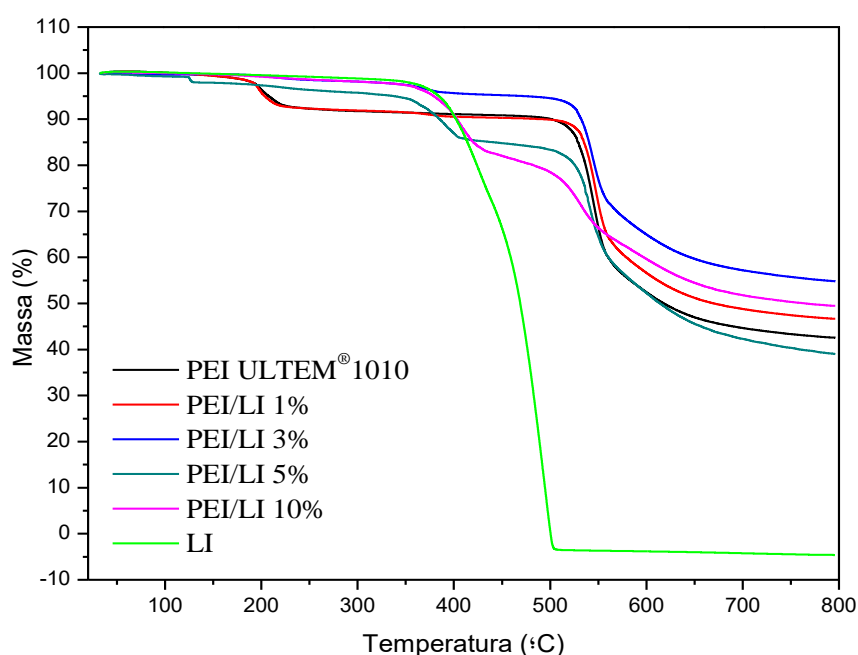


FIGURA 5.5.1 – Curvas da TGA para série de membranas modificadas com LI.



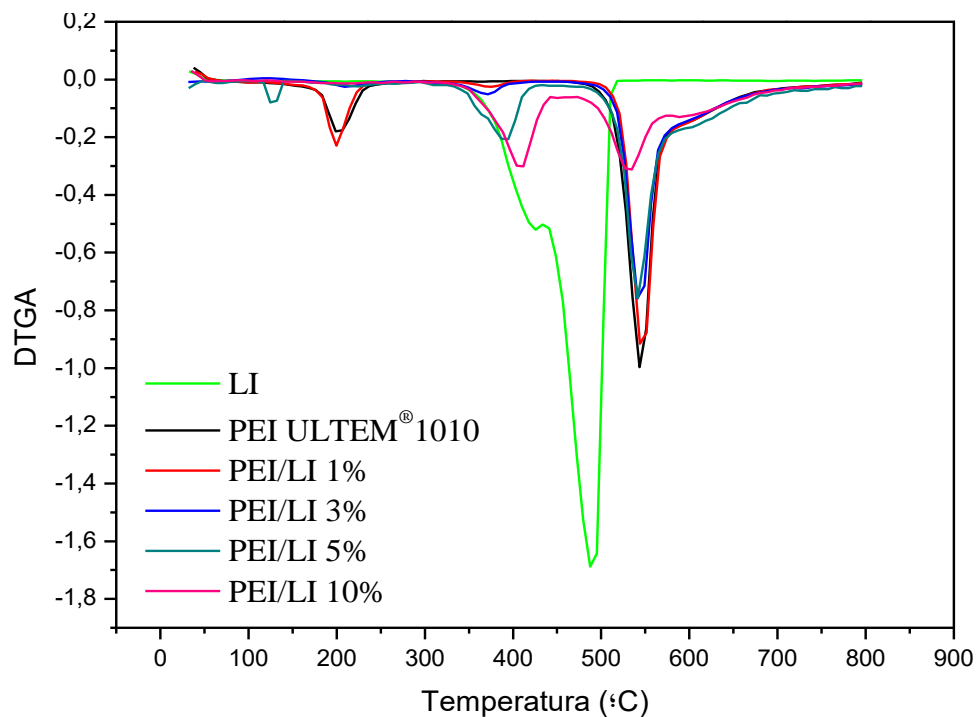


FIGURA 5.5.2 – Curvas da DTGA para série de membranas modificadas com LI.

As curvas DTGA apresentadas na Figura 5.5.2, indicam que a incorporação do LI na matriz polimérica leva o processo de degradação em três etapas, a primeira em menor temperatura como descrito anteriormente, e a segunda correspondente à degradação do LI, que ocorre em duas etapas, o que comprova sua incorporação na matriz. Na última etapa de degradação, a mais intensa, em torno de 533°C à 545°C refere-se à degradação do PEI.

Os valores obtidos no início da degradação térmica para o PEI puro estão em coerência com os valores encontrados por Carroccio S. (CARROCCIO, PUGLISI E MONTAUDO, 1999), onde o processo de degradação inicia-se por cerca de 450°C com temperatura de máxima degradação em torno de 510°C, como pode ser observado na Tabela 4.9 os valores para  $T_{d10\%}$  e  $T_{máx}$ .

O processo de degradação térmica do LI ocorre em duas etapas, porém as bandas estão sobrepostas como está explícito na Figura 5.5.2. É possível verificar nas Tabelas 5.5.1 e 5.5.2 os valores para  $T_{\text{onset}}$  e  $T_{\text{máx}}$  do LI [BMMIM]PF<sub>6</sub>. Segundo Fredlake C. P. et al. o valor encontrado para  $T_{\text{onset}}$  é igual a 373°C (FREDLAKE et al., 2004), este valor é inferior ao obtido no experimento, que de acordo com Ngo H.L. et al.(NGO et al., 2000) esta diferença pode ser atribuída a composição da panela utilizada, pois os sais de PF<sub>6</sub> tem sua decomposição catalisada em panelas de alumínio, decompondo-se em temperaturas mais baixas em comparação com as panelas de alumina, na qual foi realizado o experimento, que pode ser confirmado por Awad W.H. et al. (AWAD et al., 2004) que realizou seus experimentos em panelas de alumina e seus resultados corresponde mais estreitamente aos os valores encontrados para  $T_{\text{onset}}$  e  $T_{\text{máx}}$  sendo respectivamente 425°C e 499°C.

TABELA 5.5.1 – Valores obtidos no tratamento termogravimétrico para a série de membranas modificadas com o LI.

<b>Amostra</b>	<b>% Massa (100 °C)</b>	<b>T<sub>d</sub> 10% (°C)</b>	<b>T<sub>d</sub> 50% (°C)</b>	<b>T<sub>máx</sub> (°C)</b>
PEI ULTEM <sup>®</sup> 1010	99,88	460,50	592,35	545,65
PEI/LI 1%	100,00	478,70	651,65	546,80
PEI/LI 3%	99,82	533,80	795,95	544,75
PEI/LI 5%	99,52	386,40	636,95	539,40
PEI/LI 10%	99,86	400,30	712,45	533,15
LI	100,00	402,20	469,80	495,20

TABELA 5.5.2 – Valores obtidos através da primeira derivada da curva do TGA para a série de membranas modificadas com o LI.

Amostra	% m <sub>d</sub> LI	T <sub>onset</sub>			T <sub>pico</sub> (DTGA)			Resíduo (%)
PEI ULTEM <sup>®</sup> 1010	-	206,80	-	530,85	211,80	-	545,65	36,73
PEI/LI 1%	1,30	191,55	360,10	531,05	204,55	367,60	546,80	45,13
PEI/LI 3%	2,48	192,50	355,00	532,15	206,30	371,90	544,75	55,89
PEI/LI 5%	9,15	193,40	360,95	530,45	200,60	383,30	539,40	41,90
PEI/LI 10%	15,63	198,50	391,55	515,40	203,00	408,25	533,15	47,65
LI	100		441,10			495,20		-

Analisando os resultados obtidos nas Tabelas 5.5.1 e 5.5.2, para a série de membranas modificadas com o LI, é possível verificar que não houve uma alteração significativa para a T<sub>onset</sub> na última etapa de degradação, somente para a membrana com 10% LI, que atingiu um valor mínimo. A T<sub>onset</sub> de degradação indica o limite de temperatura nos quais os processos térmicos a partir dessa temperatura são irreversíveis, desta forma, as membranas modificadas com 10% de LI apresentaram menor estabilidade térmica quando comparada à membrana pura.

A temperatura de degradação T<sub>onset</sub> do LI quando incorporado na matriz diminui comparado ao LI puro, e como a T<sub>onset</sub> atribuída à degradação do polímero se mantém constante, a diminuição da temperatura anteriormente observada é devido às interações entre as próprias moléculas de LI. Isto pode ser verificado onde nos maiores teores de incorporação foram observados maiores T<sub>onset</sub>, pois em menores concentrações possivelmente o LI está mais disperso.

Os valores de máxima temperatura de degradação foram obtidos nos picos das curvas DTGA, para as amostras 1 e 3% PEI/LI (v/v) não houve alterações na T<sub>máx</sub> comparado a PEI pura, pois está na faixa de erro do equipamento, porém para as amostras com 5 e 10% PEI/LI (v/v) a T<sub>máx</sub> decaiu com o aumento da concentração de LI na matriz polimérica.

A porcentagem residual das membranas modificadas com LI indica que há pouca interação entre o LI e a PEI aumentando o teor residual das amostras. Como pode ser verificado por meio da porcentagem de perda de massa (%  $m_d$ ) referente à degradação do LI, onde em menores porcentagens há uma total degradação do LI, porém para as concentrações de 5 e 10%, além da degradação verifica-se uma interação pequena entre a PEI e o LI levando a degradação da PEI juntamente como LI, pois houve um pequeno aumento na porcentagem de degradação em relação à porcentagem de LI na amostra.

## **5.6- Ensaios de transporte**

### **5.6.1- Determinação da densidade e fração de volume livre (FFV)**

Embora a densidade dos polímeros possa ser obtida através de tabelas e catálogos, existem variações com relação às membranas sintetizadas, além disso, foi necessária a obtenção da densidade do polímero para fazer conversão em volume de amostra que foi utilizado nos experimentos de sorção. Os valores das densidades das membranas obtidos pelo método da flotação estão apresentados na Tabela 5.6.1.

TABELA 5.6.1 – Valores de densidades obtidos pelo método da flotação e valores calculados da FFV.

Amostra	Espessura (mm)	$\rho_{\text{pol}}^*$ (g.cm <sup>-3</sup> )	FFV
PEI ULTEM <sup>®</sup> 1010	0,040 ± 0,003	1,295 ± 0,008	0,1495 ± 0,005
PEI/LI 1%	0,029 ± 0,003	1,294 ± 0,002	0,1502 ± 0,001
PEI/LI 3%	0,061 ± 0,001	1,296 ± 0,001	0,1489 ± 0,001
PEI/LI 5%	0,045 ± 0,009	1,288 ± 0,002	0,1541 ± 0,001
PEI/LI 10%	0,043 ± 0,001	1,289 ± 0,004	0,1535 ± 0,003

\*Valor tabelado para comparação do polímero puro: 1,27 g.cm<sup>-3</sup>

É possível observar na Tabela 5.6.1 que os valores encontrados para densidade tiveram uma irrisória queda com o aumento da concentração de LI incorporado na matriz polimérica, que pode ser justificado pela influência na fração volume livre gerado pelo LI, afetando a densidade das membranas como também suas propriedades, dentre elas a permeação e a sorção ao CO<sub>2</sub>.

A Figura 5.6.1 apresenta a relação entre a fração de volume livre (FFV) e a transição vítrea das membranas de PEI em função da porcentagem de LI.

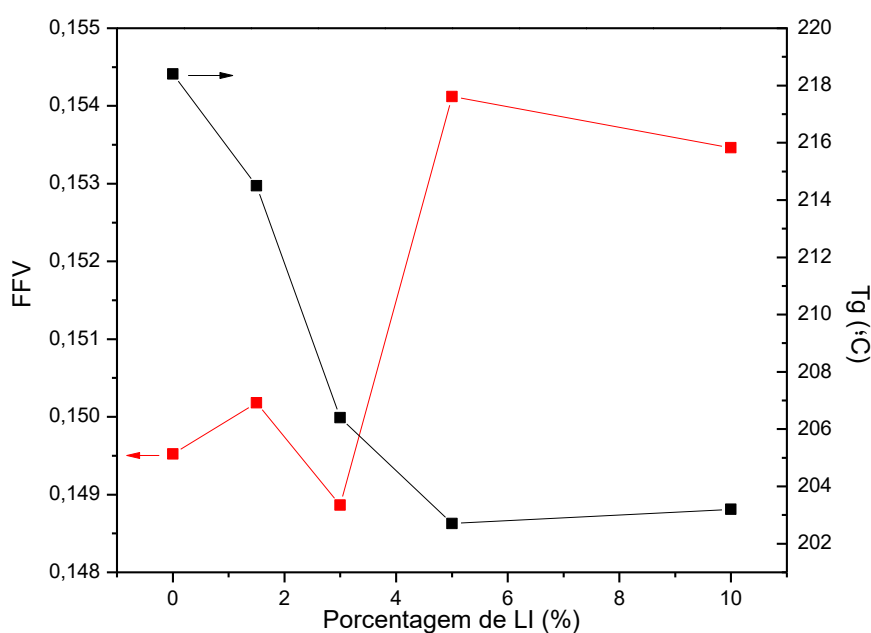


FIGURA 5.6.1 – Fração de volume livre e transição vítrea das membranas de PEI em função da porcentagem de LI.

Verifica-se que, com o aumento do teor de LI há um ligeiro aumento no valor da FFV, exceto para a amostra contendo 3% de LI, isto é, o LI favorece a formação de volume livre em excesso.

Uma característica físico-química que determina a permeabilidade ao gás em polímeros vítreos é a mobilidade das cadeias de polímero que está correlacionada com a temperatura de transição vítrea. Isto é, a correlação da temperatura de transição vítrea e a fração de volume livre (RECIO et al., 2008).

Como esperado, em polímeros amorfos, a FFV aumenta com o decréscimo da Tg, pois o aumento do volume livre permitirá maior mobilidade molecular de longo alcance (RECIO et al., 2008). Isto indica que o LI está atuando localmente na matriz polimérica e não somente na composição global da fase amorfa, sendo corroborado pela *far*, pois houve um decréscimo da *far* com o aumento da concentração de LI (Tabela 5.4.1), isto é, ocorreu um aumento na mobilidade segmental das cadeias poliméricas, favorecendo a formação de volume livres em excesso.

### **5.6.2- Sorção de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>)**

A Figura 5.6.3 apresenta as isotermas de sorção de equilíbrio de CO<sub>2</sub> a 30°C para o PEI ULTEM<sup>®</sup> 1010 pura e PEI modificada com diferentes porcentagens de líquido iônico hexafluorofosfato de 1-butil-2,3-dimetilimidazolina. As isotermas de sorção de equilíbrio em CO<sub>2</sub> foram ajustadas segundo o modelo de sorção em modo duplo (Eq. 5.6.3) (TSUJITA, 2003), que postula a solubilidade do gás em polímeros vítreos, na qual a concentração total sorvida é dada pelo somatório da contribuição da lei de Henry (Eq. 2.2.5), em que a população de dissolução de Henry (C<sub>D</sub>) é a fração dissolvida na matriz polimérica, e da contribuição da isoterma de Langmuir (Eq.

2.2.6), em que a população de sorção de Langmuir ( $C_H$ ) é armazenada através do preenchimento dos microvazios criados pelo polímero.

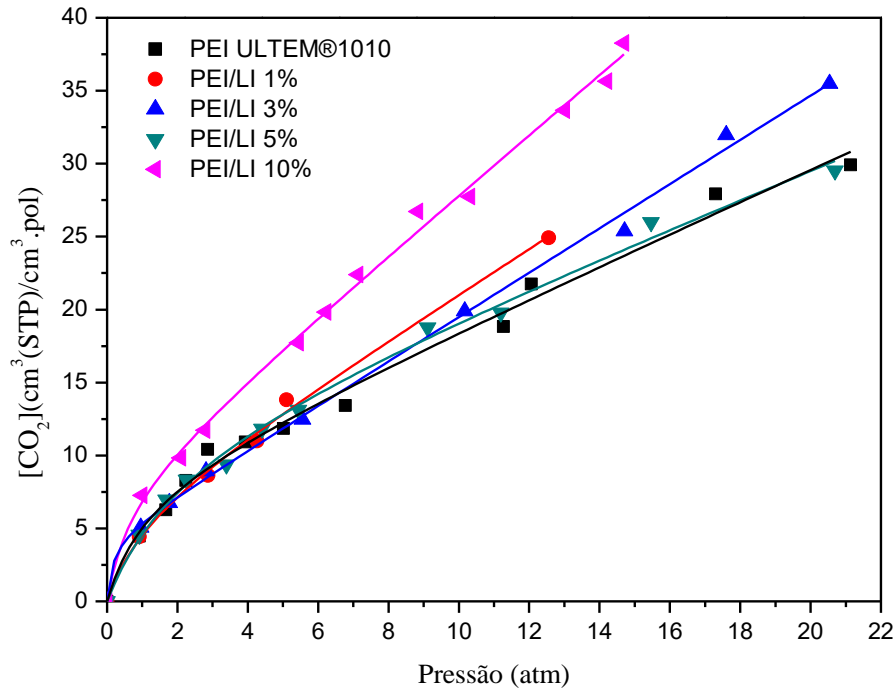


FIGURA 5.6.2 – Isothermas de sorção CO<sub>2</sub> da membrana de PEI puro e das membranas de PEI contendo diferentes porcentagens de LI.

Os valores dos parâmetros que caracterizam o modelo de sorção em modo duplo, isto é, o coeficiente de solubilidade de Henry ( $K_D$ ), a constante de capacidade de Langmuir ( $C'_H$ ) e a constante de afinidade de Langmuir ( $b$ ) para as membranas de PEI puro e PEI modificado com LI, estão apresentados na Tabela 5.6.2.

TABELA 5.6. 2 – Parâmetros do modelo de sorção em modo duplo para sorção de CO<sub>2</sub> à 30°C.

Amostra	$K_D$ (cm <sup>3</sup> (STP)/cm <sup>3</sup> .atm)	$C'_H$ (cm <sup>3</sup> (STP)/cm <sup>3</sup> .atm)	$b$ (atm <sup>-1</sup> )
PEI ULTEM <sup>®</sup> 1010	0,78	19,63	0,32
PEI/LI 1%	0,90	32,34	0,13
PEI/LI 3%	1,23	18,69	0,25
PEI/LI 5%	1,07	21,16	0,28
PEI/LI 10%	2,58	54,44	0,10

Os valores obtidos para os parâmetros do modelo de modo duplo estão dentro da ordem de grandeza encontrada na literatura. LAROCCA realizou o ensaio à 35°C, e obteve os seguintes valores para a membrana de PEI pura:  $K_D$  de 0,51 cm<sup>3</sup>(STP)/cm<sup>3</sup>.atm;  $C'_H$  de 17,7 cm<sup>3</sup>(STP)/cm<sup>3</sup>.atm e  $b$  igual à 0,39 atm<sup>-1</sup>. O ajuste do modelo de modo duplo para a solubilidade de CO<sub>2</sub> no polímero vítreo, PEI, foi satisfatório (LAROCCA E PESSAN, 2003).

Verifica-se que para a faixa de pressões testada, a solubilidade do CO<sub>2</sub> aumenta com o aumento da pressão, possuindo um aumento na solubilidade preferencial no modo de sorção de Henry em relação ao modo de sorção de Langmuir, que ocorre em baixas pressões, isto é, a difusão no modo de sorção de Henry abrange o processo de transporte do gás no modelo de modo duplo.

Como apresentado na Tabela 5.6.2, a incorporação do LI promove um aumento no coeficiente de solubilidade ( $K_D$ ), aumentando a fração de volume livre, indicando que o LI atua como agente plastificante na matriz polimérica, que pode ser corroborado com a diminuição da Tg em relação à PEI pura. Da mesma forma é possível verificar que houve um aumento na constante de capacidade de Langmuir ( $C'_H$ ) que representa o volume não relaxado, na presença do LI, aumentando a solubilidade de CO<sub>2</sub>.



Após a sorção as amostras foram submetidas a 48 horas de vácuo para a dessorção de CO<sub>2</sub>, em seguida realizou-se a ressorção conforme a Figura 5.6.4 para avaliar a capacidade antiplastificante das membranas frente ao CO<sub>2</sub>.

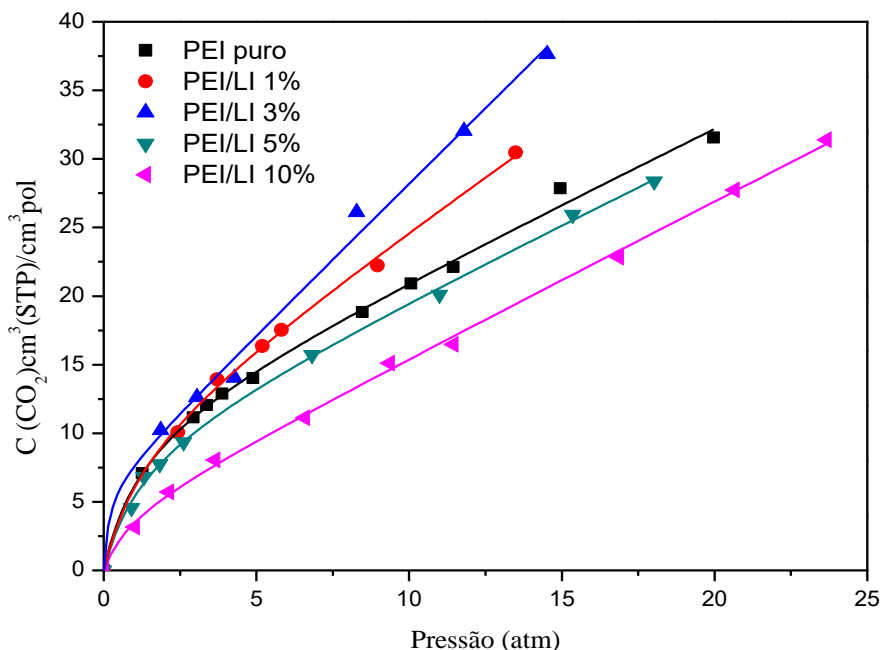


FIGURA 5.6.3 – Isotermas de sorção CO<sub>2</sub> da membrana de PEI puro e das membranas de PEI contendo diferentes porcentagens de LI após a ressorção.

TABELA 5.6.3 – Parâmetros do modelo de sorção em modo duplo para ressorção de CO<sub>2</sub> à 30°C.

Amostra	$K_D$ (cm <sup>3</sup> (STP)/cm <sup>3</sup> .atm)	$C'_H$ (cm <sup>3</sup> (STP)/cm <sup>3</sup> .atm)	$b$ (atm <sup>-1</sup> )
PEI ULTEM <sup>®</sup> 1010	1,18	21,39	0,38
PEI/LI 1%	1,70	35,46	0,17
PEI/LI 3%	2,23	25,40	0,34
PEI/LI 5%	1,23	18,47	0,40
PEI/LI 10%	1,16	29,72	0,10

É possível verificar a partir dos dados obtidos pelo ensaio de ressorção ao CO<sub>2</sub> (Tabela 5.6.3), que a membrana polimérica não sofreu plastificação até as pressões de aproximadamente 20 atm, ou seja, não ocorreu o

inchamento das cadeias poliméricas, como era esperado em polímeros vítreos na presença do dióxido de carbono. Visto que em altas pressões é difícil determinar a exata concentração de equilíbrio, pois a matriz polimérica exposta a altas pressões de CO<sub>2</sub> por um longo período de tempo pode plastificar, o que pode provocar um aumento contínuo na concentração de equilíbrio (VIDOTTI, 2005).

Portanto a pressão testada neste trabalho é um fator determinante para a resorção, uma vez que, não houve a plastificação da membrana polimérica, pois após a primeira sorção e desorção ao CO<sub>2</sub> foi verificado a capacidade da membrana polimérica em sorver CO<sub>2</sub> novamente, conforme a Figura 5.6.4.

Após o tratamento térmico descrito no item 4.5, do PEI contendo 10% de LI (v/v) (PEI/LI10%TT) referente ao experimento oito, foi realizado outro teste de sorção e resorção, como pode observar na Figura 5.6.5.

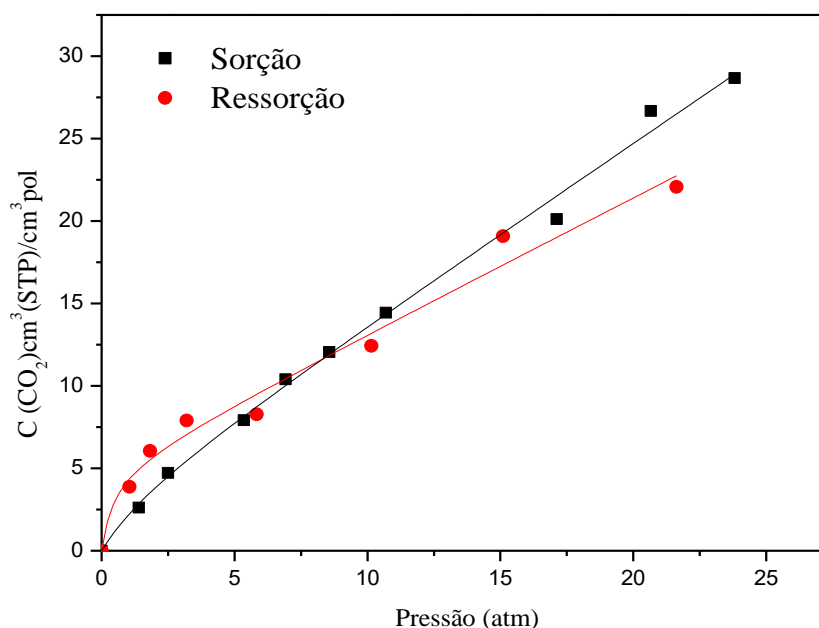


FIGURA 5.6.4 – Isotermas de sorção e resorção de CO<sub>2</sub> para a membrana de PEI contendo 10% de LI após o tratamento térmico.

Na Tabela 5.6.4 contém os valores para sorção e resorção da amostra submetida ao tratamento térmico referente ao experimento 8 (PEI/LI10%TT).

TABELA 5.6.4 – Parâmetros do modelo de sorção em modo duplo para sorção e resorção de CO<sub>2</sub> à 30°C da PEI/LI 10% após o tratamento térmico.

Ensaio	K <sub>D</sub> (cm <sup>3</sup> (STP)/cm <sup>3</sup> .atm)	C' <sub>H</sub> (cm <sup>3</sup> (STP)/cm <sup>3</sup> .atm)	b (atm <sup>-1</sup> )
Sorção	1,11	41,49	0,05
Ressorção	0,89	10,65	0,62

É possível observar na Tabela 5.6.4 que houve um aumento considerável na constante de capacidade de Langmuir (C'<sub>H</sub>), comparado ao PEI/LI 10% antes do tratamento térmico (Tabela 5.6.2), aumentando a solubilidade de CO<sub>2</sub>.

Nota-se também que a membrana submetida ao tratamento térmico referente ao experimento 8 (PEI/LI10%TT) diminui sua capacidade sortiva após a dessorção e resorção, devido à diminuição de C'<sub>H</sub> e K<sub>D</sub>. Isso pode ser justificado possivelmente pela plastificação da matriz polimérica pelo LI após o tratamento térmico, sendo corroborado pelo DSC realizado após o tratamento térmico, em que foi possível calcular a fração amorfa rígida (*far*), apontando que o LI interage localmente com a matriz polimérica e não somente na composição global da fase amorfa.

A partir da *far* verificou que após o tratamento houve um aumento na rigidez micro-local, implicando que há fortes interações entre o LI e a matriz polimérica, fazendo com que ocorra o inchamento do polímero, não sendo possível manter a mesma capacidade sortiva após a plastificação.

### 5.6.3- Permeação de gases: CO<sub>2</sub> e O<sub>2</sub>

A permeabilidade das membranas poliméricas contendo diferentes concentrações de LI foi avaliada em função da pressão de CO<sub>2</sub> e O<sub>2</sub> (1, 2, 3 e 5 atm). A Figura 5.6.6 e 5.6.7 apresenta os valores da permeabilidade a CO<sub>2</sub> e O<sub>2</sub>

respectivamente em função da concentração de LI adicionado nas membranas nas diferentes pressões estudadas.

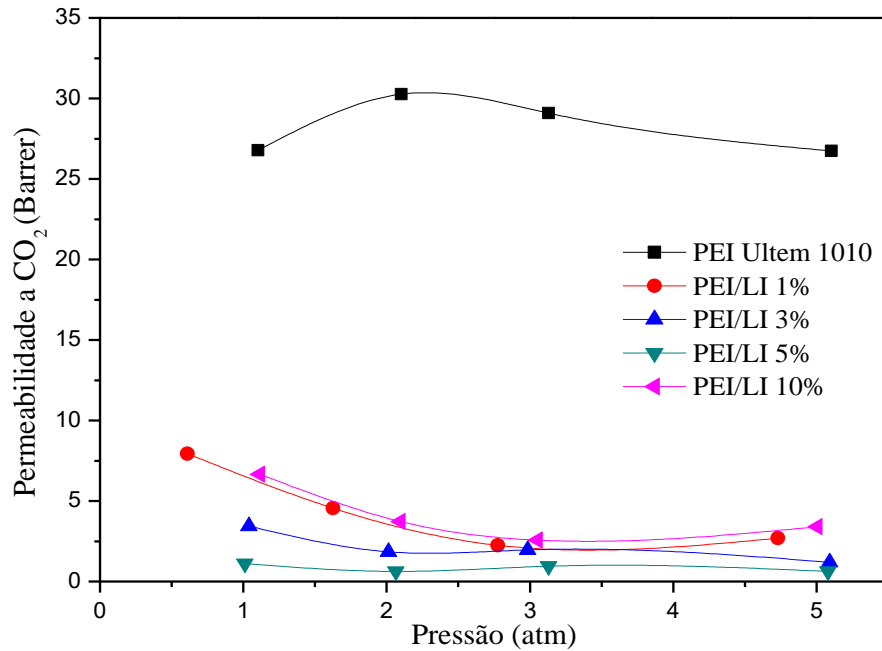


FIGURA 5.6.5 – Efeito da permeabilidade ao CO<sub>2</sub> para PEI ULTEM® 1010 e para PEI contendo diferentes concentrações de LI.

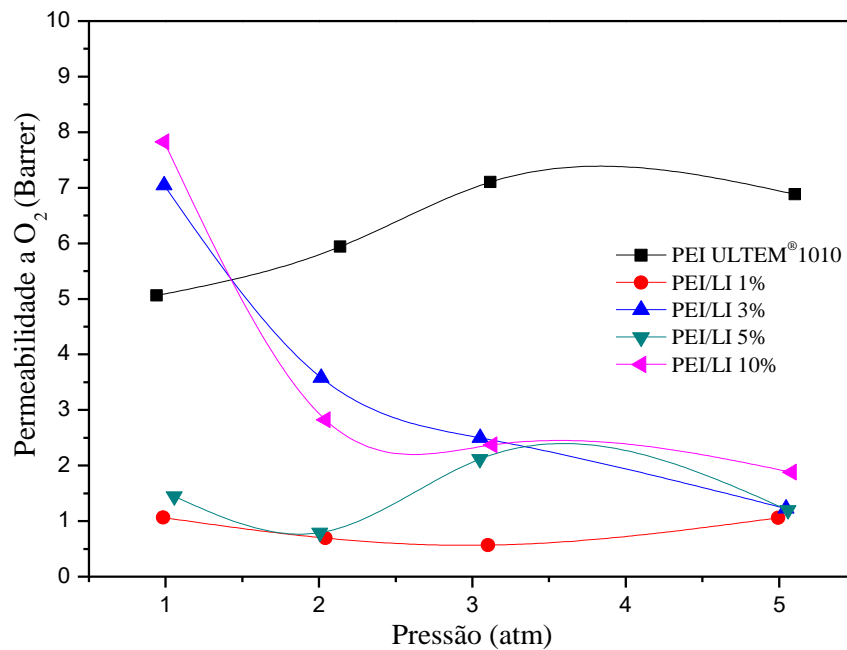


FIGURA 5.6.6 – Efeito da permeabilidade ao O<sub>2</sub> para PEI ULTEM® 1010 e para PEI contendo diferentes concentrações de LI.

Na Figura 5.6.6 observa-se que a incorporação do LI resultou em uma diminuição na permeabilidade a  $\text{CO}_2$  em comparação ao PEI puro, em todas as concentrações estudadas. O efeito da diminuição na permeabilidade com a incorporação do LI fica mais evidente para pressões acima de 2 atm.

A diminuição na permeabilidade com o aumento da pressão pode ser justificada pelo mecanismo de permeação em membranas densas, que estabelece que na ausência de defeitos, a permeação ocorre pelo mecanismo solução-difusão proposto originalmente por Graham (1866) (BAKER, 2000). Em polímeros vítreos, a difusão pode ocorrer por meio das moléculas dissolvidas na matriz e pelo excesso de volume livre criado pela incorporação do LI (microcavidades)(HABERT A.C., BORGES E NOBREGA, 2006). Com o aumento da pressão houve um aumento da concentração do penetrante no polímero, ocupando desta forma o excesso de volume livre criado na presença do LI, pois  $\text{CO}_2$  é muito solúvel em LI baseado no ânion  $\text{PF}_6^-$ , que possivelmente contribuiu para a redução da difusão, devido à diminuição do número de microcavidades, dificultando a realização dos saltos difusionais. E também devido à interações intermoleculares do tipo van der Waals entre o  $\text{CO}_2$  e o LI (ZHAO, DONG E ZHANG, 2012). A diminuição na permeabilidade com a pressão para as demais concentrações de LI pode ser atribuída também à compressão hidrostática da matriz polimérica, pois se trata de um sólido macromolecular sobre a ação da pressão os volumes livres tendem a colapsar consequentemente diminuindo o volume disponível dos caminhos difusionais (VIDOTTI, 2005).

Pode-se visualizar também na Figura 5.6.7, que a permeabilidade ao  $\text{O}_2$  aumenta para as membranas contendo 3 e 10% de LI para a pressão de 1atm comparado ao PEI puro, enquanto as demais concentrações de LI apresentaram tendência à redução na permeabilidade com o aumento da pressão, apresentando um comportamento inverso para o PEI puro, em que houve um pequeno

aumento na permeabilidade ao O<sub>2</sub> com o aumento de pressão. Esse aumento da permeabilidade pode estar associado com a formação de canais na matriz polimérica, possivelmente devido à presença de pequenos defeitos que podem estar interconectados, formando caminhos preferenciais, que ao aumentar a diferença de pressão, o fluxo do penetrante e a permeabilidade irão aumentar. Podendo ser verificado pela pequena diferença do valor de permeabilidade do PEI ULTEM<sup>®</sup> encontrado na literatura, sendo 0,60 Barrer para a permeação ao O<sub>2</sub> e 1,27 Barrer para a permeação ao CO<sub>2</sub>, à 700 mmHg (0,92 atm), assim como esta pode estar associada ao processamento da membrana, além da sua massa molar ponderal média do PEI utilizado por Larocca e colaboradores, no qual foi utilizado o PEI ULTEM<sup>®</sup> 1000 (LAROCCA E PESSAN, 2003), pois a espessura da membrana é um parâmetro determinante o processo de permeação. Segundo verificados por Baker a permeabilidade em Poliimidaz à 60°C é em torno de 3 Barrer para O<sub>2</sub> e 13 Barrer para CO<sub>2</sub>. (BAKER, 2000).

Na Tabela 5.6.5 contém os valores de permeabilidade e seletividade CO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> obtidos para pressão de 1atm. Para as demais pressões testadas, os valores estão tabelados no Apêndice D.

TABELA 5.6.5 – Permeabilidades e seletividade CO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> das membranas obtidas para pressão de 1atm.

Amostra	Permeabilidade (Barrer*)		Seletividade Ideal
	CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	
PEI ULTEM <sup>®</sup> 1010	26,78	5,06	5,29
PEI/LI 1%	7,94	1,06	7,46
PEI/LI 3%	3,44	7,05	0,49
PEI/LI 5%	1,10	1,45	0,76
PEI/LI 10%	6,65	7,83	0,85
PEI/LI 10% TT	22,34	25,27	0,88

$$*Barrer = 10^{-10} \frac{\text{cm}^3(STP).\text{cm}^2}{\text{cm} \cdot \text{s}.\text{cmHg}}$$

Conforme a Tabela 5.6.5, pode constatar que a permeabilidade ao O<sub>2</sub> para o PEI puro é menor comparada à permeabilidade ao CO<sub>2</sub>, uma provável justificativa, seria o tamanho do penetrante, pois em polímeros vítreos, a permeabilidade diminui com o aumento do tamanho do penetrante, porque as moléculas grandes interagem com mais segmentos da cadeia do polímero do que as pequenas moléculas e as pequenas moléculas permeiam preferencialmente (BAKER, 2000).

Observa-se ainda na tabela, que para a membrana contendo 10% de LI após o tratamento térmico, sua permeabilidade aumentou em comparação com a mesma membrana antes do tratamento térmico, sendo possível correlacionar com os dados obtidos no DSC. Visto que o aumento na *far* leva ao aumento na rigidez micro-local dos segmentos das cadeias poliméricas, reduzindo a flexibilidade na fase amorfa. Com a restrição dos movimentos poliméricos há uma diminuição do volume livre, o que dificulta à difusão do penetrante, no entanto houve um aumento na permeação, isto pode ser atribuído à inserção de defeitos na matriz polimérica após o tratamento térmico, pois na presença dos defeitos há um aumento na difusão do penetrante na matriz polimérica, conseqüentemente aumentando a permeação.

A Figura 5.6.8 compila os resultados da T<sub>g</sub> e Permeação ao CO<sub>2</sub> as membranas modificadas com a incorporação do LI.

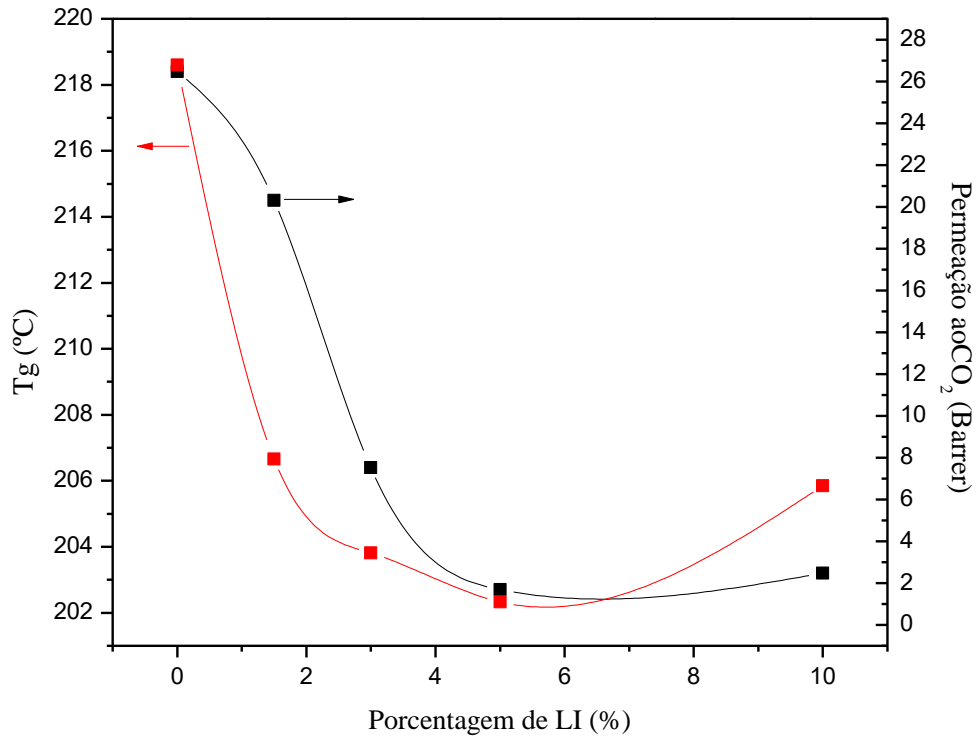


FIGURA 5.6.7 – Relação entre  $T_g$  e Permeação ao  $CO_2$  em função da porcentagem de LI incorporado.

Verifica-se na Figura 5.6.8 uma tendência à redução para a  $T_g$  e a permeação ao  $CO_2$ , com o aumento da porcentagem de LI na membrana polimérica. A diminuição da  $T_g$  ocorre devido ao início da plastificação da membrana de PEI pela incorporação do LI.

Na Figura 5.6.9 pode ser visualizado as curvas de permeabilidade ao  $O_2$  e ao  $CO_2$  para as membranas após o tratamento térmico, é possível observar também, que com o aumento da pressão houve um decréscimo na permeabilidade, provavelmente devido ao aumento da concentração do penetrante no polímero, ocupando desta forma as microcavidades criado na presença do LI, resultando em um decaimento da permeabilidade.



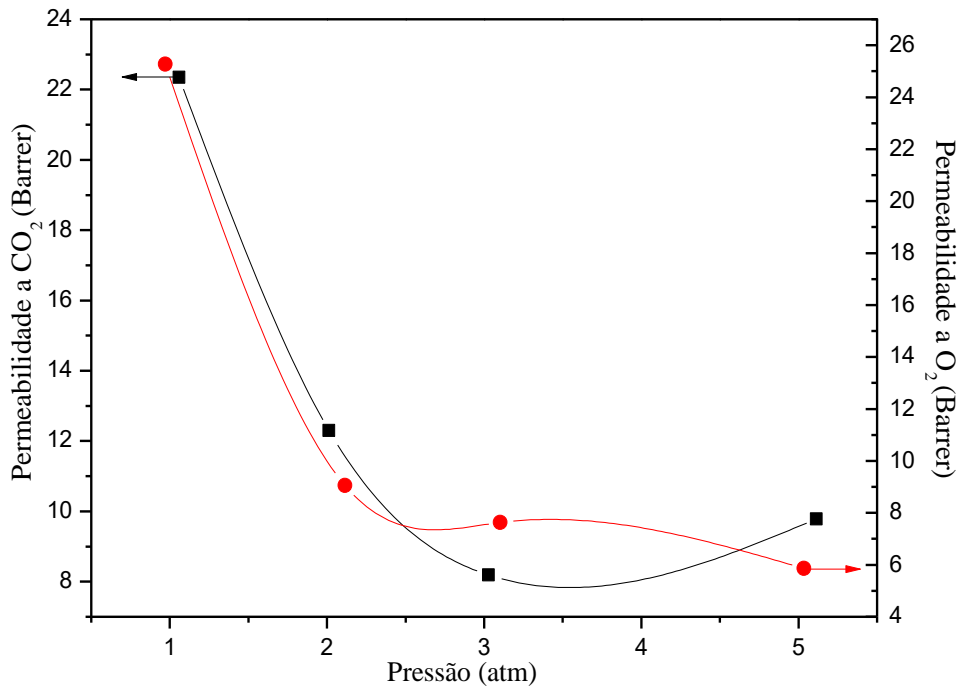


FIGURA 5.6.8 – Efeito da permeabilidade ao O<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> para PEI/LI10%TT.

As Figuras 5.6.10 e 5.6.11 apresentam as curvas de seletividade CO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> para as membranas contendo diferentes concentrações de LI, e para a membrana submetida ao tratamento térmico, respectivamente.

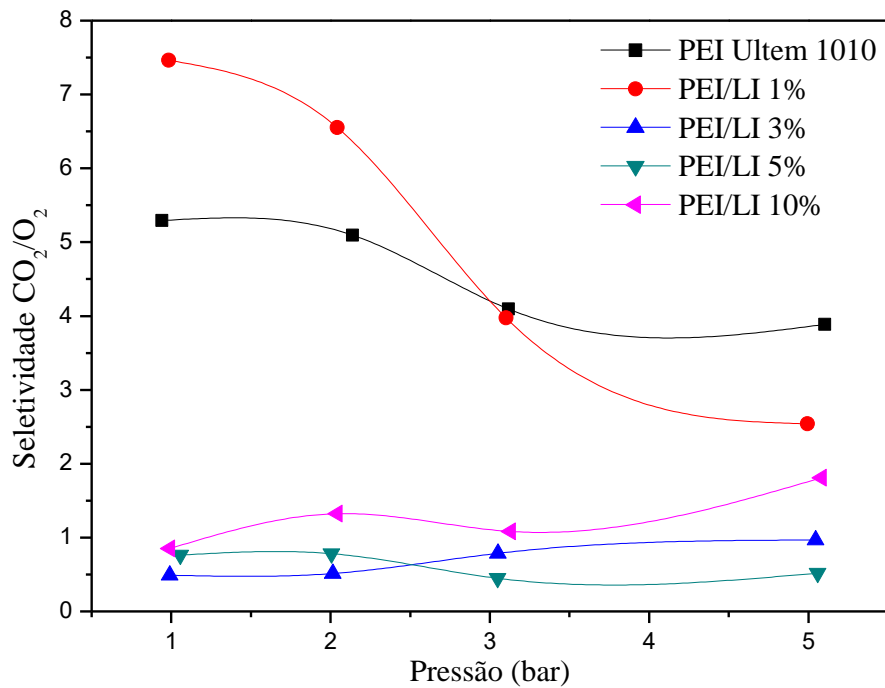


FIGURA 5.6. 9 – Seletividade  $\text{CO}_2/\text{O}_2$  para PEI ULTEM<sup>®</sup>1010 e para PEI contendo diferentes concentrações de LI.

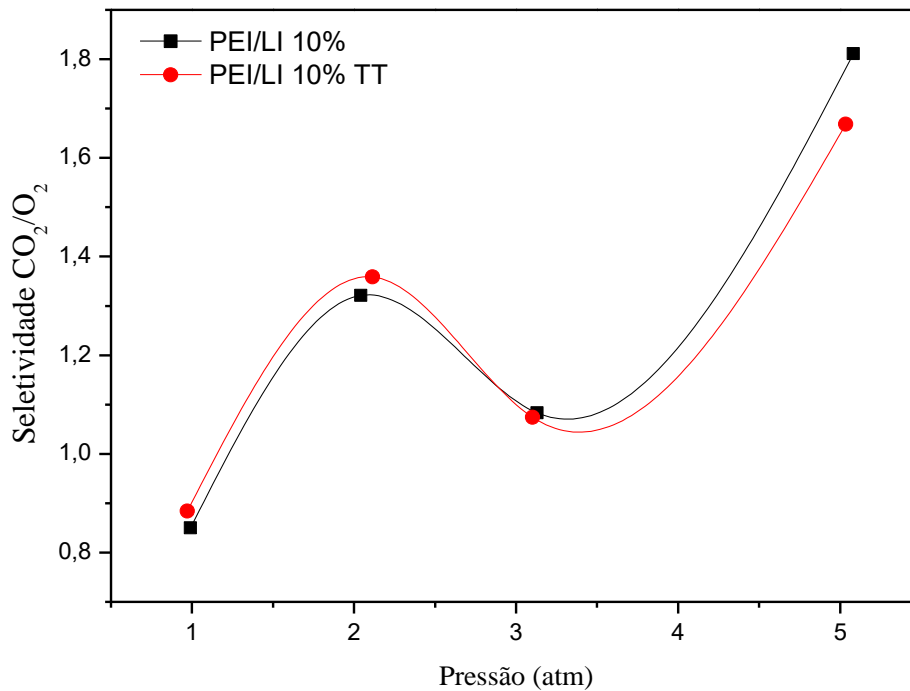


FIGURA 5.6.10 – Seletividade  $\text{CO}_2/\text{O}_2$  para PEI/LI10% antes e após o tratamento térmico.

Conforme a Tabela 5.6.5 observa-se que membrana PEI/LI 1% apresentou maior seletividade, no entanto com a incorporação do LI a seletividade reduziu com o aumento da concentração como pode ser visualizado na Figura 5.6.10.

A diminuição da seletividade pode estar relacionada não somente com o tamanho do penetrante, mas também é consequência da condensabilidade dos dois gases. Em uma separação de gases que possuem componentes com grandes diferenças na temperatura crítica, cerca de 304,2 K para o  $\text{CO}_2$  e 154,6 K para o  $\text{O}_2$ , a etapa de sorção pode ser a principal responsável pela seletividade (HABERT, A.C., BORGES E NOBREGA, 2006). Portanto para que

aumentasse a seletividade entre esses gases seria necessária uma fração de volume livre elevada além de aumento nas interações inter e intramoleculares.

Como pode observar na Figura 5.6.11 o tratamento térmico não influenciou na seletividade dos gases CO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>, as curvas apresentam o mesmo perfil.

A permeabilidade pode ser representada matematicamente como um produto do coeficiente da solubilidade ( $k_D$ ) e difusividade ( $D$ ), do penetrante na membrana polimérica, conforme a Eq. 2.2.5. e a partir do coeficiente de solubilidade foi possível calcular a difusão aparente, conforme a Tabela 5.6.6.

TABELA 5.6.6 – Coeficiente de Difusão aparente das membranas obtidas para pressão de 1atm.

<b>Amostra</b>	<b>Difusão<sub>ap</sub> (cm<sup>2</sup>/s) CO<sub>2</sub></b>
PEI ULTEM <sup>®</sup> 1010	2,61. 10 <sup>-07</sup>
PEI/LI 1%	6,71. 10 <sup>-08</sup>
PEI/LI 3%	2,13. 10 <sup>-08</sup>
PEI/LI 5%	7,84. 10 <sup>-09</sup>
PEI/LI 10%	1,96. 10 <sup>-08</sup>
PEI/LI 10% TT	1,53. 10 <sup>-07</sup>

Conforme a Tabela 5.6.6 é possível observar que os valores do coeficiente de difusão aparente ( $D_{ap}$ ) apresentaram uma redução com a incorporação do LI. Isto é, a permeabilidade nas membranas com diferentes concentrações de LI sofreu reduções substanciais em relação ao polímero puro, devido principalmente, a interações entre o CO<sub>2</sub> e o LI. Como citado anteriormente o CO<sub>2</sub> é muito solúvel em LI, portanto quanto melhor a dispersão do LI na matriz polimérica, e maior as interações com o CO<sub>2</sub>, maior o caminho difusional do penetrante no polímero e conseqüentemente menor será a sua permeabilidade.

No entanto a  $D_{ap}$  para PEI/LI 10%TT aumentou em relação à amostra sem tratamento térmico. O tratamento viabiliza a difusão do penetrante na matriz, provavelmente devido à interação do LI com os segmentos da cadeia polimérica, deixando-o menos exposto para interagir com o  $CO_2$ , fazendo com que o penetrante difunda facilmente, aumentando a permeabilidade.

#### **5.6.4- Permeação ao vapor de água**

O mecanismo de transporte de água é dado pelo tipo sorção-difusão. A permeação ao vapor de água atua como uma forma de se estimar a mobilidade das cadeias na matriz polimérica além de verificar a afinidade pelo vapor de água.

Os dados encontrados para permeação ao vapor de água nas membranas sem o tratamento térmico estão representados graficamente na Figura 5.6.12, variação da massa perdida ( $\Delta m$ ) em função do tempo (t), que foram obtidos medindo-se a perda de água no interior dos copos de Payne vedados pelas membranas por determinado período. Por meio desse calculou-se o fluxo (J), WVT (*Water Vapor Transmission*) que é determinado pelo coeficiente angular do gráfico corrigida pela área da membrana exposta.

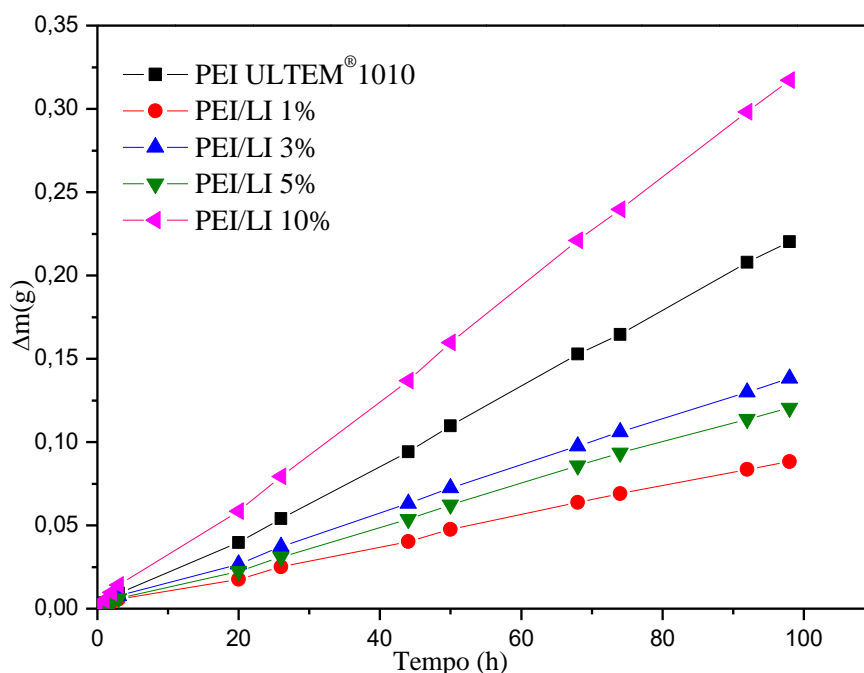


FIGURA 5.6.11 – Variação da massa de água permeada através da membrana polimérica em função do tempo de ensaio.

Na Tabela 5.6.7 estão apresentados os valores da espessura, WVT e os valores da permeabilidade ao vapor de água ( $P_{H_2O}$ ) para as membranas sem o tratamento térmico, à temperatura constante (T) de 30°C e pressão de vapor ( $P_V$ ) de 31,8 mmHg.

TABELA 5.6.7 – Valores de medida de transporte em água, WVT e Permeação para membranas modificadas com LI sem tratamento térmico.

Amostras	Espessura (mm)	WVT ( $\text{g}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ )	P ( $\text{g}\cdot\text{Pa}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$ )	$P_{H_2O}$ (Barrer)*
PEI ULTEM® 1010	0,029 ± 0,000	7,37 ± 0,47	1,38E-11 ± 5,36E-13	1,87
PEI/LI 1%	0,062 ± 0,011	3,03 ± 0,39	1,22E-11 ± 6,80E-13	1,62
PEI/LI 3%	0,039 ± 0,012	5,03 ± 1,03	1,23E-11 ± 5,03E-12	1,64
PEI/LI 5%	0,074 ± 0,012	2,95 ± 1,33	1,38E-11 ± 2,95E-12	1,82
PEI/LI 10%	0,053 ± 0,011	5,61 ± 1,51	1,88E-11 ± 5,61E-12	2,50

$$*Barrer = 10^{-11} \frac{\text{cm}^3\text{H}_2\text{O}\cdot\text{cm}}{\text{cm}^2\cdot\text{s}\cdot\text{mmHg}}$$

Observando-se os valores ilustrados na Tabela 5.6.7, é possível verificar que o PEI apresenta baixa permeabilidade ao vapor de água devido seu caráter hidrofóbico, comprovando sua barreira ao vapor de água. Nota-se que os valores de permeabilidade ao vapor de água para o PEI modificada com LI não variaram muito comparado o PEI puro, ocorrendo um pequena diminuição para 1 e 3% PEI/LI (v/v) , isto pode ser justificado devido a formação de *clusters* entre LI e moléculas de água que é um fenômeno de agregação, presente nos casos de ânions menos hidrofílicos como  $[PF_6]^-$ , pois em baixas concentrações de água, as moléculas formam complexos com os ânions fazendo com que ocorra formação de ligações de hidrogênio preferencialmente com o LI do que com outras moléculas de água, independentemente da hidrofobicidade do ânion(HANKE E LYNDEN-BELL, 2003). Este processo de *clusterization* dificulta o fluxo das moléculas de água, pois na presença desses *clusters* há um maior impedimento para difusão, diminuindo portanto a permeabilidade.

Porém para o teor de 10% PEI/LI (v/v) houve um aumento na permeabilidade, possivelmente devido a formação de vazios a nível local e macromolecular favorecido pelo LI, que pode ser corroborado com os valores de  $T_g$ , evidenciando o aumento da mobilidade e então favorecendo o transporte de vapor de água pela membrana. A Figura 5.6.13 compila os resultados da  $T_g$  e Permeação ao vapor de água para as membranas modificadas com a incorporação do LI.

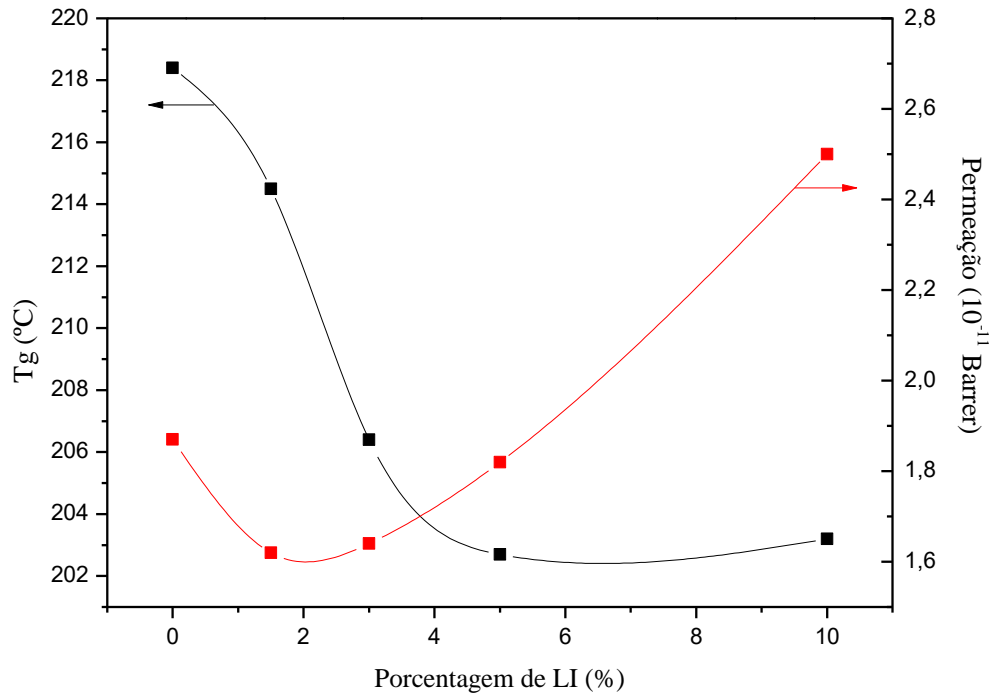


FIGURA 5.6.12 – Relação entre  $T_g$  e Permeação ao vapor de água em função da porcentagem de LI incorporado.

É possível verificar a diminuição da  $T_g$  para todas as membranas com diferentes concentrações de LI comparada com a membrana de PEI puro, ressaltando principalmente a membrana contendo 10% PEI/LI (v/v) que teve um aumento na permeação ao vapor de água. A diminuição da  $T_g$  ocorre possivelmente devido ao início da plastificação da membrana de PEI pela incorporação do LI. Ao plastificar a matriz polimérica, ocorre inchamento das regiões amorfas do polímero interrompendo as interações entre os segmentos da cadeia polimérica levando a formação de volumes livres adicionais gerados pelo LI, que favoreceram a permeação da água. Entretanto, para as demais membranas ocorreu uma diminuição da permeação, possivelmente devido à baixa concentração do LI, e encontrando-se mais disperso, fez com que a interação com a água fosse preferencial em relação à formação de volumes livres, justificando a pequena diminuição da permeação em relação à membrana de PEI puro.

No próximo item, será feita a avaliação de como é possível aperfeiçoar as características das membranas poliméricas com o auxílio da quimiometria, empregando um planejamento fatorial  $2^3$ .

Para tal foi realizado o tratamento térmico descrito no item 4.5 e o ensaio de permeação ao vapor de água. Como a membrana PEI/LI 10% (v/v) obteve a maior permeação dentre as demais, esta foi selecionada para o tratamento térmico.

Na figura 5.6.14 está apresentado o gráfico da variação da massa perdida ( $\Delta m$ ) em função do tempo (t) para a membrana PEI/LI 10% (v/v) após o tratamento térmico.

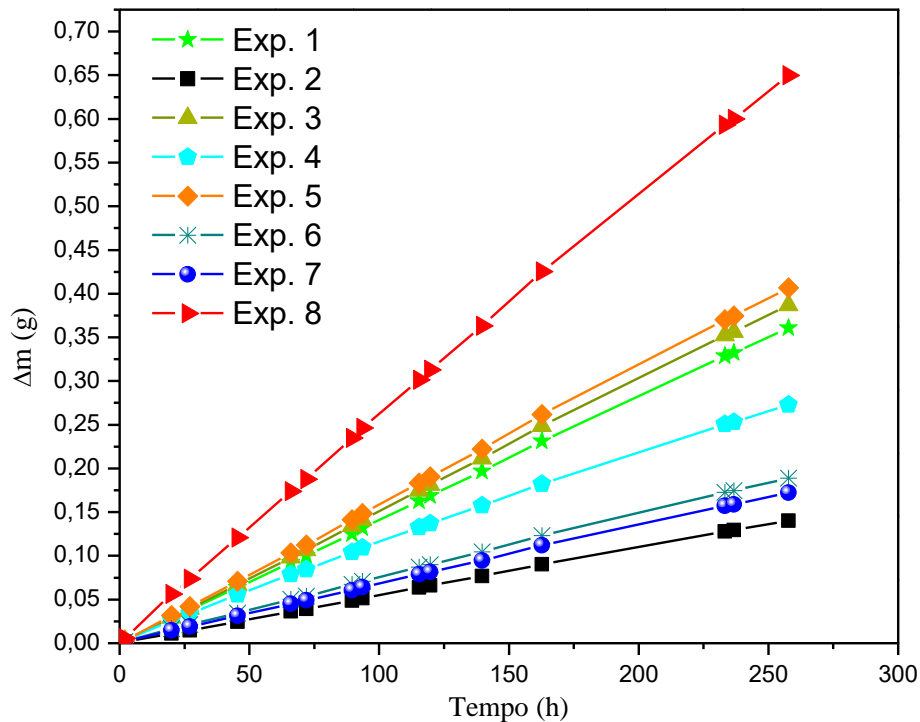


FIGURA 5.6.13 – Variação da massa de água permeada através da membrana polimérica (PEI/LI 10%TT) em função do tempo de ensaio após o tratamento térmico.

Na tabela 5.6.8 estão apresentados os dados referentes ao ensaio de transporte em água, é possível observar a discrepância nos valores para



permeação antes e após o tratamento térmico, em que houve um aumento cerca de 40 vezes na permeação ao vapor de água para PEI/LI 10% TT. Isto pode ser atribuído à inserção de defeitos controlados na matriz polimérica após o tratamento térmico.

TABELA 5.6.8 – Valores de medida de transporte em água, WVT e Permeação para membrana PEI/LI 10% após tratamento térmico.

<b>Tratamento Térmico</b>	<b>Espessura (mm)</b>	<b>WVT (g.h<sup>-1</sup>.m<sup>-2</sup>)</b>	<b>P (g.Pa<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>.m<sup>-1</sup>)</b>	<b>P<sub>H2O</sub> (Barrer*)</b>
Exp. 1	0,048 ± 0,014	3,00 ± 1,48	7,64E-12	24,56
Exp. 2	0,049 ± 0,002	1,69 ± 0,00	5,47E-12	17,50
Exp. 3	0,036 ± 0,009	2,63 ± 0,72	6,39E-12	19,84
Exp. 4	0,065 ± 0,016	2,98 ± 0,47	1,67E-11	53,10
Exp. 5	0,053 ± 0,002	3,00 ± 0,41	7,99E-12	25,38
Exp. 6	0,052 ± 0,005	2,15 ± 1,05	7,70E-12	24,62
Exp. 7	0,054 ± 0,000	2,38 ± 0,27	7,32E-12	23,36
Exp. 8	0,057 ± 0,020	1,56 ± 0,14	3,16E-11	101,28

$$* Barrer = 10^{-11} \frac{\text{cm}^3\text{H}_2\text{O.cm}}{\text{cm}^2.\text{s.mmHg}}$$

## 5.7- Planejamento fatorial

Como descrito no item acima, foi realizado um tratamento térmico para avaliar o efeito deste nas propriedades de transporte da membrana PEI/LI 10% (v/v). Após foi aplicado o planejamento fatorial 2<sup>3</sup>, contendo um conjunto de níveis definidos.

A partir de todas as possíveis combinações dos fatores desses níveis, realizaram-se 8 experimentos que estão apresentados na Tabela 5.7.1.

TABELA 5.7.1 – Matriz de planejamento fatorial  $2^3$  para o tratamento térmico da PEI/LI 10%.

<b>Experimento</b>	<b>F<sub>1</sub></b> Tg ± 20 °C	<b>F<sub>2</sub></b> Tempo de Isoterma	<b>F<sub>3</sub></b> “ <i>quenching</i> ”	<b>Resposta</b> P <sub>H2O</sub>
<b>1</b>	-1	-1	-1	24,56
<b>2</b>	+1	-1	-1	17,50
<b>3</b>	-1	+1	-1	19,84
<b>4</b>	+1	+1	-1	53,10
<b>5</b>	-1	-1	+1	25,38
<b>6</b>	+1	-1	+1	24,62
<b>7</b>	-1	+1	+1	23,36
<b>8</b>	+1	+1	+1	101,28

Mediante a matriz de planejamento, podem-se determinar os efeitos principais multiplicando os valores normalizados das variáveis individuais pela resposta. Os valores devem ser somados e divididos pela metade do número de ensaios realizados, conforme a eq 5.7.1.

$$E_i = \frac{(\Sigma R \times F_i)}{N/2} \quad \text{Eq. 5.7.1}$$

Onde  $E_i$  é o efeito estimado,  $\Sigma R \times F_i$  é a soma dos resultados do experimento multiplicados pelo fator e  $N$  é o número total de experimentos.

No cálculo do efeito de interação, deseja-se formar as colunas de interação da matriz por meio da multiplicação apropriada das colunas das variáveis:  $F_1$ ,  $F_2$  e  $F_3$  pela resposta, para obter as novas colunas que correspondem às interações, conforme a tabela 5.7.1. Empregando os sinais apropriados e em seguida aplicando-se os divisores, foi calculado os efeitos para permeação ao vapor de água.

Dispomos então de sete efeitos: três efeitos principais (primeira ordem):  $E_1(Tg \pm 20^\circ C)$ ,  $E_2$  (tempo de isoterma) e  $E_3$  (“*quenching*”), três interações de dois fatores (segunda ordem):  $E_{12}$ ,  $E_{13}$  e  $E_{23}$  e uma interação de três fatores (terceira ordem):  $E_{123}$ .

TABELA 5.7.2 – Coeficientes de contraste para um fatorial  $2^3$ . A última coluna contém os valores de permeação obtidos nos ensaios.

<b>Experimento</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>12</b>	<b>13</b>	<b>23</b>	<b>123</b>	<b>P<sub>H2O</sub></b> <b>(Barrer)</b>
<b>1</b>	-	-	-	+	+	+	-	24,56
<b>2</b>	+	-	-	-	-	+	+	17,50
<b>3</b>	-	+	-	-	+	-	+	19,84
<b>4</b>	+	+	-	+	-	-	-	53,10
<b>5</b>	-	-	+	+	-	-	+	25,38
<b>6</b>	+	-	+	-	+	-	-	24,62
<b>7</b>	-	+	+	-	-	+	-	23,36
<b>8</b>	+	+	+	+	+	+	+	101,28

Os resultados dos efeitos na permeação ao vapor de água estão apresentados na Tabela 5.7.3, na qual é possível visualizar a porcentagem de contribuição de cada efeito, identificando desta forma quais efeitos são ou não importantes. Por tanto, através do quadrado dos efeitos é possível calcular a contribuição que cada efeito exerce sobre a soma, conforme a equação 5.7.2 (PEREIRA-FILHO, 2015):

$$\text{Porcentagem } (P_i) = \left( \frac{\text{Efeito}^2}{\sum \text{Efeito}_i^2} \right) \times 100 \quad \text{Eq. 5.7.2}$$

TABELA 5.7.3 – Resultados dos efeitos calculados para o planejamento fatorial  $2^3$  da TABELA 5.7.2 para os valores de Permeação e a porcentagem de contribuição de cada efeito .

<b>Identificação do Efeito</b>	<b>Efeito</b>	<b>Porcentagem (%)</b>	
<b>123</b>	9,58	3	
<b>23</b>	10,94	4	<b>± 21%</b>
<b>13</b>	12,74	6	
<b>3</b>	14,91	8	
<b>1</b>	25,84	23	
<b>2</b>	26,38	24	<b>± 78%</b>
<b>12</b>	29,75	31	

A interação  $E_{12}$  e os efeitos principais  $E_1$  e  $E_2$  são os principais responsáveis pelo aumento na permeação ao vapor de água, devido a maior porcentagem de contribuição que estes efeitos exercem sobre a permeação. Portanto o resfriamento não é um fator que interfere para o aumento da permeação, ou seja, mesmo com um tempo de resfriamento maior ou menor não há formação de microvazios adicionais.

Por meio dos experimentos descritos acima foi possível calcular um modelo empírico do planejamento fatorial  $2^3$  com 4 coeficientes, dado pela equação 5.7.3:

$$\mu = 36 + 15v_{12} + 13v_1 + 13v_2 \quad \text{Eq.5.7.3}$$

Por meio deste modelo é possível gerar a superfície de resposta. Para esta superfície são necessários os valores dos coeficientes encontrados e os dados reais e normalizados das respostas ( $T_g + \Delta T$  temperatura e tempo de tratamento). A superfície de resposta gerada pode ser observada na Figura 5.7.1.

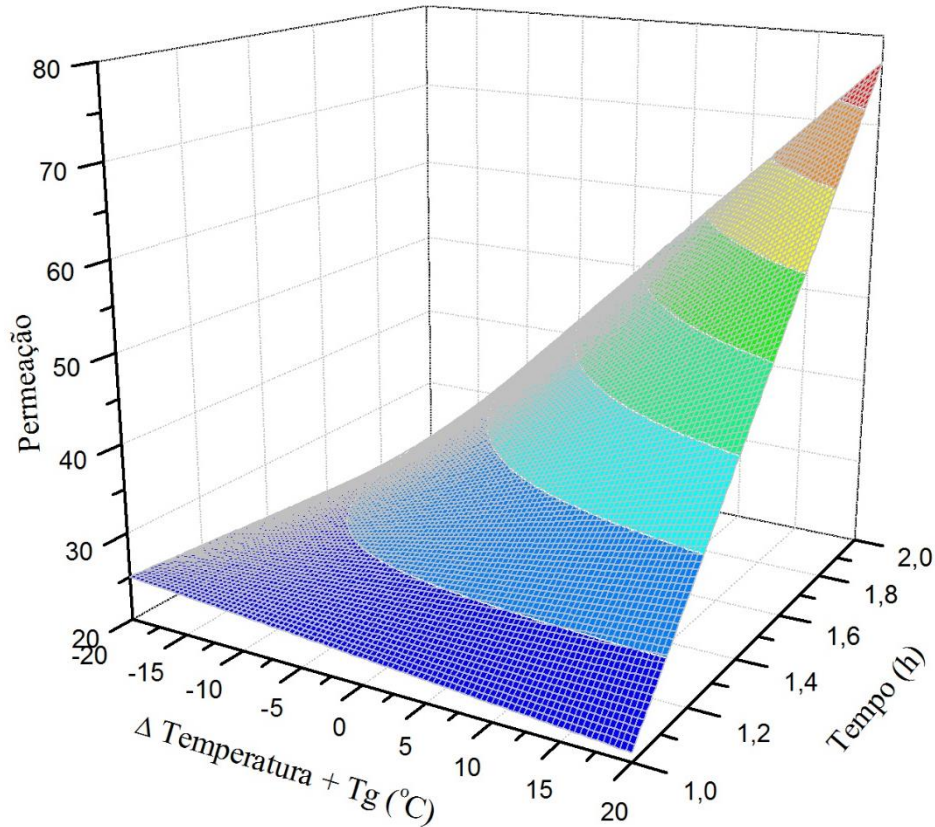


FIGURA 5.7.1 – Superfície de resposta para a permeação ao vapor de água versus delta de temperatura e tempo.

Na superfície de resposta pode-se verificar que a região de máximo está localizada onde o tempo de tratamento foi maior (2 horas) e a temperatura foi acima da transição vítrea ( $T_g + 20^\circ\text{C}$ ). Portanto tem-se maior permeação ao vapor de água quando o tratamento é realizado à  $223^\circ\text{C}$  em duas horas de aquecimento.

A Figura 5.7.2 apresenta o gráfico de contorno do modelo gerado, que representa a visualização superior da superfície de resposta. A partir desta imagem é possível verificar os pontos experimentais efetuados (círculos nos vértices) e suas respectivas respostas.

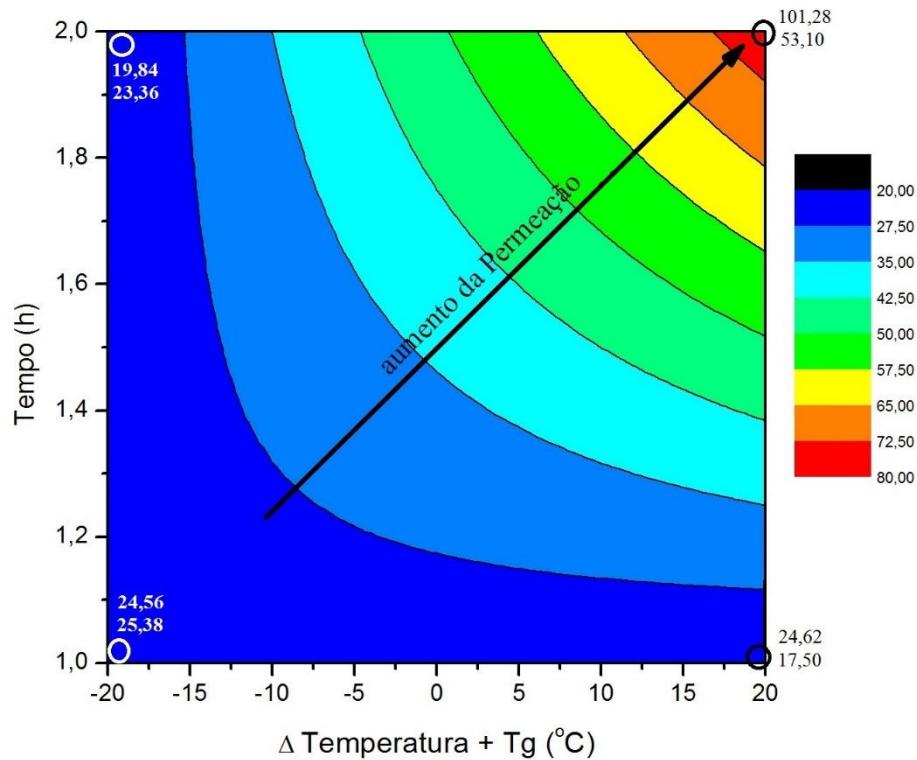


FIGURA 5.7.2 – Gráfico de contorno do modelo proposto, onde as circunferências representam os pontos experimentais e a flecha indica o aumento da permeação.

Pode-se observar que os valores experimentais possui uma boa correlação com valores previstos pelo modelo matemático da equação 5.7.3. Há uma região onde a permeação foi máxima no tempo de 2 horas e temperatura 20°C acima da Tg. Verifica-se que na região em azul escuro a faixa de permeação dado pelo modelo é em torno de 20-27 Barrer, encontrando-se próximo das permeações obtidas pelos demais experimentos.

## 6- CONCLUSÕES

Concomitantemente com o objetivo principal do trabalho de correlacionar a estrutura interna e as propriedades de transporte de CO<sub>2</sub> e o efeito de plastificação nas membranas poliméricas com os resultados obtidos, é possível concluir que o LI atua como agente plastificante na membrana polimérica, devido às reduções da Tg, que está relacionado com o aumento do volume livre gerado pela mobilidade macromolecular das cadeias poliméricas, que pode ser comprovado pelo aumento da permeação ao vapor de água e pelo aumento da solubilidade de CO<sub>2</sub>.

O modelo de modo duplo descreveu bem solubilidade do dióxido de carbono na membrana polimérica, pois se trata de um polímero vítreo a temperatura ambiente.

A incorporação do LI resultou em uma diminuição na permeabilidade tanto do CO<sub>2</sub> quanto do O<sub>2</sub> em comparação ao PEI puro, indicando que as membranas contendo LI são eficientes para captura de CO<sub>2</sub>, pois apresentaram uma alta solubilidade ao CO<sub>2</sub> ao mesmo tempo em que houve uma diminuição na permeação ao CO<sub>2</sub>, ou seja, as membranas retém o CO<sub>2</sub>.

O tratamento térmico resultou em um aumento considerável na capacidade sortiva de CO<sub>2</sub> na membrana, como era esperado devido ao planejamento fatorial realizado sobre os testes de permeação ao vapor de água, que apresentou o mesmo comportamento. Porém foi possível observar uma diminuição na flexibilidade da fase amorfa da matriz pura, pois houve um aumento na fração amorfa/rígida micro-local, indicando que o LI interage preferencialmente com os segmentos da cadeia polimérica, aumentando a permeação tanto do CO<sub>2</sub> quanto do vapor de água.

## 7- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AHMAD, A. L.; OLATUNJI, S. Y.; & JAWAD, Z. A.; “Thickness Effect on the Morphology and Permeability of CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> Gases in Asymmetric Polyetherimide Membrane”. *J. Phys. Sci.*, **28**: 201, 2017.

AKI, S. N. V. K. S. N. V. K.; MELLEIN, B. R.; SAURER, E. M.; & BRENNECKE, J. F.; “High-pressure phase behavior of carbon dioxide with imidazolium-based ionic liquids, J”. *J. Phys. Chem. B*, **108**: 20355, 2004.

AMANCIO-FILHO, S. T.; ROEDER, J.; NUNES, S. P.; SANTOS, J. F. DOS; & BECKMANN, F.; “Thermal degradation of polyetherimide joined by friction riveting (FricRiveting). Part I: Influence of rotation speed”. *Polym. Degrad. Stab.*, **93** (8): 1529, 2008.

AWAD, W. H.; GILMAN, J. W.; NYDEN, M.; HARRIS, R. H.; SUTTO, T. E.; CALLAHAN, J.; TRULOVE, P. C.; DELONG, H. C.; & FOX, D. M.; “Thermal degradation studies of alkyl-imidazolium salts and their application in nanocomposites”. *Thermochim. Acta*, **409** (1): 3, 2004.

BAKER, R. W.; “MEMBRANE TECHNOLOGY AND APPLICATIONS”. 2nd. ed. Menlo Park, California: Jhon Wiley & Sons, Ltd, 2000.

BARA, J. E.; CAMPER, D. E.; GIN, D. L.; & NOBLE, R. D.; “Room-Temperature Ionic Liquids and Composite Materials: Platform Technologies for CO<sub>2</sub> Capture.” *Acc. Chem. Res.*, **43** (1): 152, 2010.

BONDI, A.; “van der Waals Volumes and Radii”. *J. Phys. Chem.*, **68** (3): 441, mar. 1964.

BOS, A; PÜNT, I. G. M.; WESSLING, M.; & STRATHMANN, H.; “CO<sub>2</sub> -



induced plasticization phenomena in glassy polymers". *J. Memb. Sci.*, **155**: 67, 1999.

BRASIL, J. L.; VAGHETTI, J. C. P.; ROYER, B.; ARACI, A; JR, S.; SIMON, N. M.; PAVAN, F. A; DIAS, L. P.; & LIMA, E. C.; "Statistical design of experiments as a tool for optimizing the batch conditions of Cu(II) biosorption using Pecan nutshells as biosorbent." *Quim. Nova*, **30** (3): 548, 2007.

BRUNETTI, A.; SCURA, F.; BARBIERI, G.; & DRIOLI, E.; "Membrane technologies for CO<sub>2</sub> separation". *J. Memb. Sci.*, **359** (1–2): 115, 2010.

CAMMARATA, L.; KAZARIAN, S. G.; SALTER, P. A.; & WELTON, T.; "Molecular states of water in room temperature ionic liquids Electronic Supplementary Information available. See <http://www.rsc.org/suppdata/cp/b1/b106900d/>". *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **3** (23): 5192, 26 nov. 2001.

CARROCCIO, S.; PUGLISI, C.; & MONTAUDO, G.; "Thermal degradation mechanisms of polyetherimide investigated by direct pyrolysis mass spectrometry". *Macromol. Chem. Phys.*, **200** (10): 2345, 1 out. 1999.

CHEN, G. Q.; SCHOLE, C. A.; QIAO, G. G.; & KENTISH, S. E.; "Water vapor permeation in polyimide membranes". *J. Memb. Sci.*, **379** (1–2): 479, 2011.

CHIOU, J. S.; BARLOW, J. W.; & PAUL, D. R.; "Plasticization of Glassy Polymers by CO<sub>2</sub>". *J. Appl. Polym. Sci.*, **30**: 2633, 1985.

COMYN, J.; "Polymer Permeability". London and New York: Elsevier Applied Science Publishers, 1985.

D'ALESSANDRO, D. M.; SMIT, B.; & LONG, J. R.; "Carbon dioxide capture:

Prospects for new materials”. *Angew. Chemie - Int. Ed.*, **49** (35): 6058, 2010.

DU, N.; PARK, H. B.; DAL-CIN, M. M.; & GUIVER, M. D.; “Advances in high permeability polymeric membrane materials for CO<sub>2</sub> separations”. *Energy Environ. Sci.*, **5** (6): 7306, 2012.

FREDLAKE, C. P.; CROSTHWAITE, J. M.; HERT, D. G.; AKI, S. N. V. K.; & BRENNECKE, J. F.; “Thermophysical Properties of Imidazolium-Based Ionic Liquids”. *J. Chem. Eng. Data*, **49** (4): 954, 2004.

HABERT, A. C.; BORGES, C. P.; & NOBREGA, R.; “Processos de Separação por Membranas”. [s.l: s.n.].

HABERT, A. C.; BORGES, C. P.; & NOBREGA, R.; “Processos de separação por membranas”. Rio de Janeiro: E-papers Serviços Editoriais Ltda., 2006.

HAN, D.; & ROW, K. H.; “Recent applications of ionic liquids in separation technology”. *Molecules*, **15** (4): 2405, 2010.

HANKE, C. G.; & LYNDEN-BELL, R. M.; “A simulation study of water-dialkylimidazolium ionic liquid mixtures”. *J. Phys. Chem. B*, **107**: 10873, 2003.

HASIB-UR-RAHMAN, M.; SIAJ, M.; & LARACHI, F.; “Ionic liquids for CO<sub>2</sub> capture-Development and progress”. *Chem. Eng. Process. Process Intensif.*, **49** (4): 313, 2010.

HUNT, P. A.; “Why Does a Reduction in Hydrogen Bonding Lead to an Increase in Viscosity for the 1-Butyl-2 , 3-dimethyl-imidazolium-Based Ionic Liquids ? †”. 4844, 2007.

ISMAIL, A. F.; & LORNA, W.; “Penetrant-induced plasticization phenomenon in glassy polymers for gas separation membrane”. *Sep. Purif. Technol.*, **27** (3): 173, 2002.

- KESKIN, S.; KAYRAK-TALAY, D.; AKMAN, U.; & HORTAÇSU, Ö.; “A review of ionic liquids towards supercritical fluid applications”. *J. Supercrit. Fluids*, **43** (1): 150, 2007.
- KOROS, W.; PAUL, D.; & ROCHA, A.; “Carbon dioxide sorption and transport in polycarbonate”. *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **14** (4): 687, 1976.
- KOROS, W. J.; & M., W. C.; TRANSPORT PROPERTIES. *In: Encycl. Polym. Sci. Technol.* second Edi ed. [s.l.] Copyright John Wiley & Sons, 1989. v. 12.
- LAROCCA, N. M.; & PESSAN, L. A.; “Effect of antiplasticisation on the volumetric, gas sorption and transport properties of polyetherimide”. *J. Memb. Sci.*, **218** (1–2): 69, 2003.
- LEE, J. S.; HILLESHEIM, P. C.; HUANG, D.; LIVELY, R. P.; OH, K. H.; DAI, S.; & KOROS, W. J.; “Hollow fiber-supported designer ionic liquid sponges for post-combustion CO<sub>2</sub> scrubbing”. *Polym. (United Kingdom)*, **53** (25): 5806, 2012.
- LU, J.; YAN, F.; & TEXTER, J.; “Advanced applications of ionic liquids in polymer science”. *Prog. Polym. Sci.*, **34** (5): 431, 2009.
- MAHMOOD, H.; HAFIZ, M.; BIN, A.; SAYUKHI, A.; MONIRUZZAMAN, M.; & YUSUP, S.; “Synthesis of Ionic Liquid Polymer Incorporating Activated Carbon for Carbon Dioxide Capture and Separation”. *Adv. Mater. Res.*, **1133**: 566, 2016.
- MECERREYES, D.; “Polymeric ionic liquids: Broadening the properties and applications of polyelectrolytes”. *Prog. Polym. Sci.*, **36** (12): 1629, 2011.
- MEISEN, A.; & SHUAI, X.; “RESEARCH AND DEVELOPMENT ISSUES IN CO<sub>2</sub> CAPTURE”. *Energy Convers. Manag.*, **38** (96): 37, 1997.

MYERS, C.; PENNLINE, H.; LUEBKE, D.; ILCONICH, J.; DIXON, J. K.; MAGINN, E. J.; & BRENNECKE, J. F.; “High temperature separation of carbon dioxide/hydrogen mixtures using facilitated supported ionic liquid membranes”. *J. Memb. Sci.*, **322** (1): 28, 2008.

NGO, H. L.; LECOMPTE, K.; HARGENS, L.; & MCEWEN, A. B.; “Thermal properties of imidazolium ionic liquids”. *Thermochim. Acta*, **357–358**: 97, 2000.

OURIQUES R. C., H.; “TRANSPORTE DE VAPOR DE ÁGUA E SORÇÃO DE CO<sub>2</sub> EM FILMES DE POLISULFONA: EFEITO DAS VARIÁVEIS DE PROCESSAMENTO E DO ENVELHECIMENTO FÍSICO”. [s.l.] UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS - UFSCar, 2004.

PEREIRA-FILHO, E. R.; “Planejamento fatorial em química: Maximizando a obtenção de resultados”. EdUFSCar ed. São Carlos: [s.n.].

PILLI, S. R.; BANERJEE, T.; & MOHANTY, K.; “1-Butyl-2,3-dimethylimidazolium hexafluorophosphate as a green solvent for the extraction of endosulfan from aqueous solution using supported liquid membrane”. *Chem. Eng. J.*, **257**: 56, 2014.

RECIO, R.; LOZANO, Á. E.; PRÁDANOS, P.; MARCOS, Á.; TEJERINA, F.; & HERNÁNDEZ, A.; “Effect of fractional free volume and T<sub>g</sub> on gas separation through membranes made with different glassy polymers”. *J. Appl. Polym. Sci.*, **107** (2): 1039, 15 jan. 2008.

SABIC,; **Innovative Plastics. - Catálogo Técnico Poli(éterimida)PEI.**

Disponível em: <<http://www.sabic-ip.com>>. Acesso em: 14 ago. 2017.

SCOVAZZO, P.; “Determination of the upper limits, benchmarks, and critical properties for gas separations using stabilized room temperature ionic liquid membranes (SILMs) for the purpose of guiding future research”. *J. Memb. Sci.*,

**343** (1–2): 199, 2009.

SMITH, W. F.; & HASHEMI, J.; “Foundations of Materials Science and Engineering”. 5 th ed. [s.l.] McGraw-Hill, 2009.

SUMISHA, A.; ARTHANAREESWARAN, G.; ISMAIL, A. F.; KUMAR, D. P.; & SHANKAR, M. V.; “Functionalized titanate nanotube–polyetherimide nanocomposite membrane for improved salt rejection under low pressure nanofiltration”. *RSC Adv.*, **5** (49): 39464, 2015.

TANG, J.; SHEN, Y.; RADOSZ, M.; & SUN, W.; “Isothermal carbon dioxide sorption in poly(ionic liquid)s”. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **48** (20): 9113, 2009.

TSUJITA, Y.; “Gas sorption and permeation of glassy polymers with microvoids”. *Prog. Polym. Sci.*, **28** (9): 1377, 2003.

VIDOTTI, S. E.; “PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS DE PET/ARGILA ORGANOFÍLICA”. [s.l.] Univesidade Federal de São Carlos, 2005.

VIETH, W. R.; “Diffusion In and Through Polymers: principles and applications”. New York: Hanser Publisher, Munich, Vienna, New York, Barcelona, 1991.

WANG, Y.; JIANG, L.; MATSUURA, T.; CHUNG, T. S.; & GOH, S. H.; “Investigation of the fundamental differences between polyamide-imide (PAI) and polyetherimide (PEI) membranes for isopropanol dehydration via pervaporation”. *J. Memb. Sci.*, **318** (1–2): 217, 2008.

YANG, H.; XU, Z.; FAN, M.; SLIMANE, R. B.; BLAND, A. E.; & WRIGHT, I.; “Progress in carbon dioxide seperation and capture: A review”. *J. Environ. Sci.*, **20**: 14, 2008.

ZHAO, Z.; DONG, H.; & ZHANG, X.; “The Research Progress of CO<sub>2</sub> Capture with Ionic Liquids”. *Chinese J. Chem. Eng.*, **20** (1): 120, 2012.

ZHENG, Z.; XU, Q.; GUO, J.; QIN, J.; MAO, H.; WANG, B.; & YAN, F.; “Structure-Antibacterial Activity Relationships of Imidazolium-Type Ionic Liquid Monomers, Poly(ionic liquids) and Poly(ionic liquid) Membranes: Effect of Alkyl Chain Length and Cations”. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **8** (20): 12684, 2016.

## Apêndice A

Isotermas de sorção de equilíbrio de CO<sub>2</sub> a 30°C para as membranas de PEI ULTEM<sup>®</sup> 1010 puro e PEI modificado com diferentes porcentagens de LI.

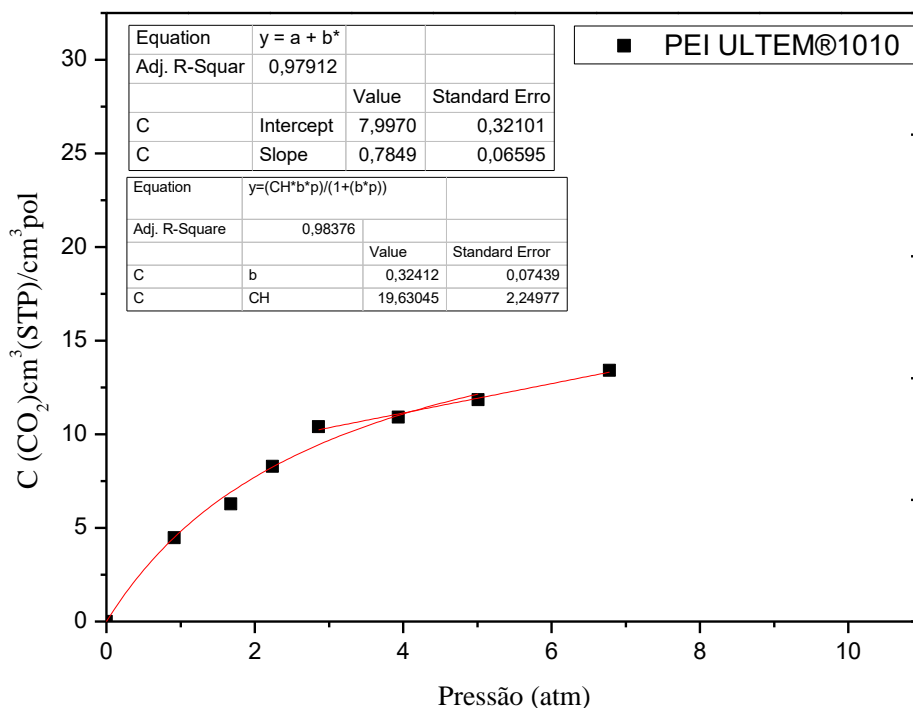


FIGURA A.1 – Isoterma de sorção CO<sub>2</sub> da PEI ULTEM<sup>®</sup> 1010.

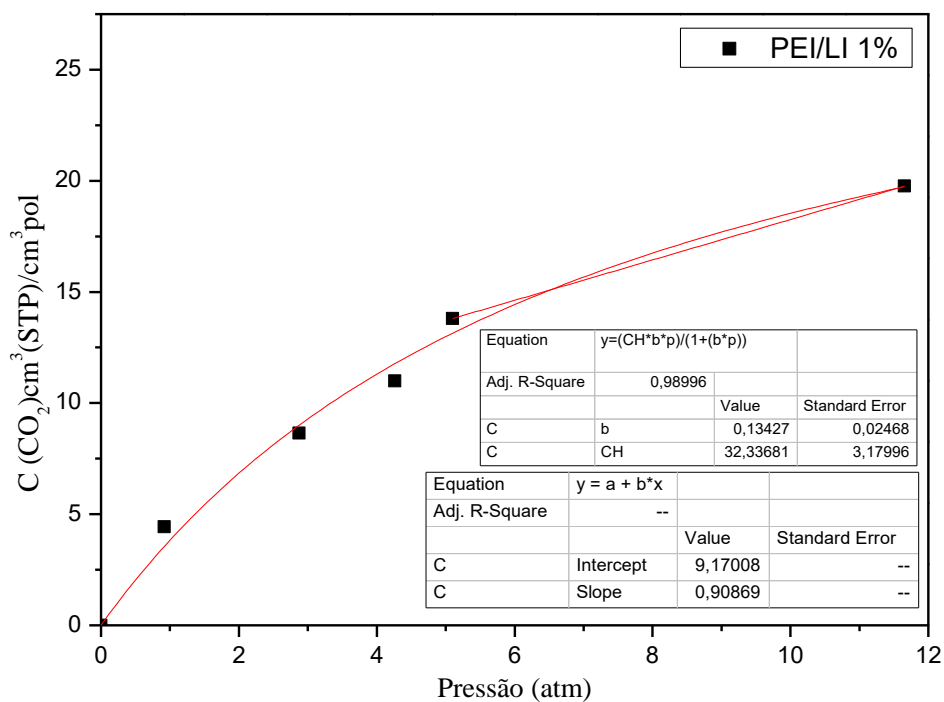


FIGURA A.2 – Isoterma de sorção CO<sub>2</sub> da PEI/LI 1%(v/v).

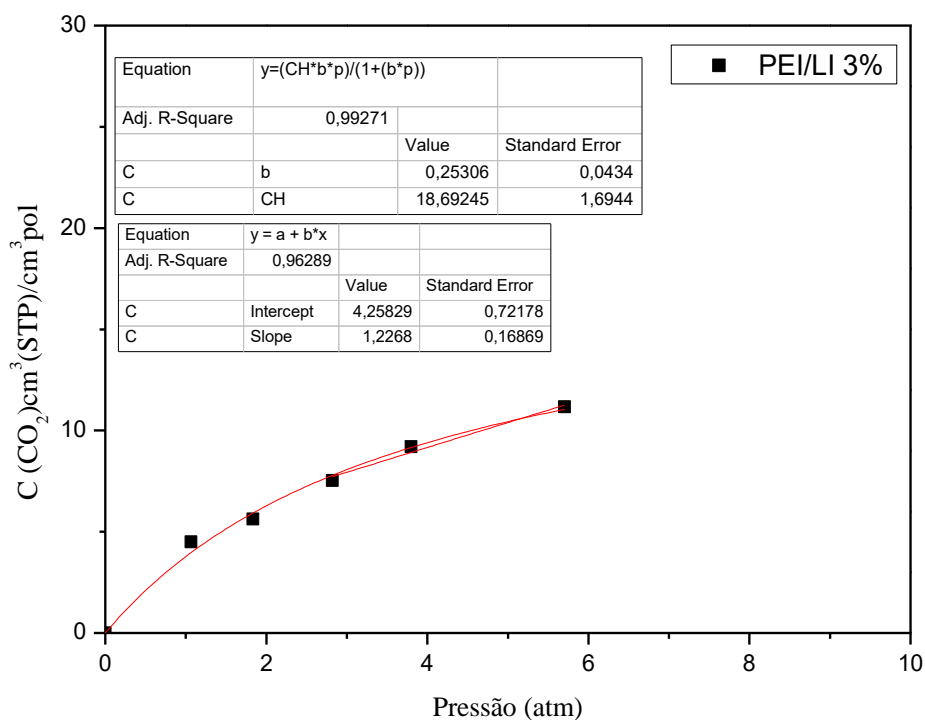


FIGURA A.3 – Isothermas de sorção  $CO_2$  da PEI/LI 3%(v/v).

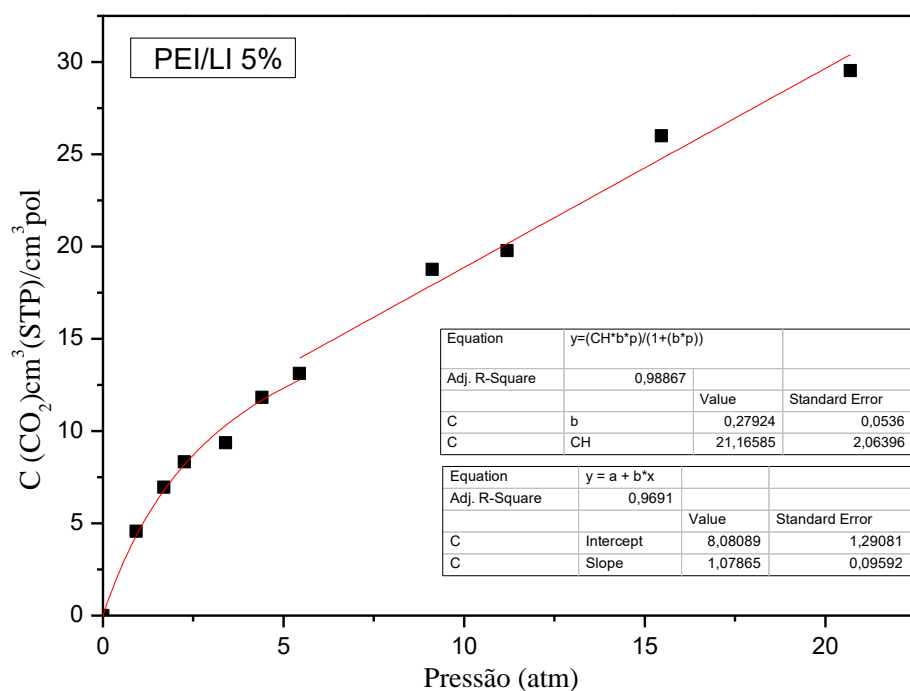


FIGURA A.4 – Isothermas de sorção  $CO_2$  da PEI/LI 5%(v/v).



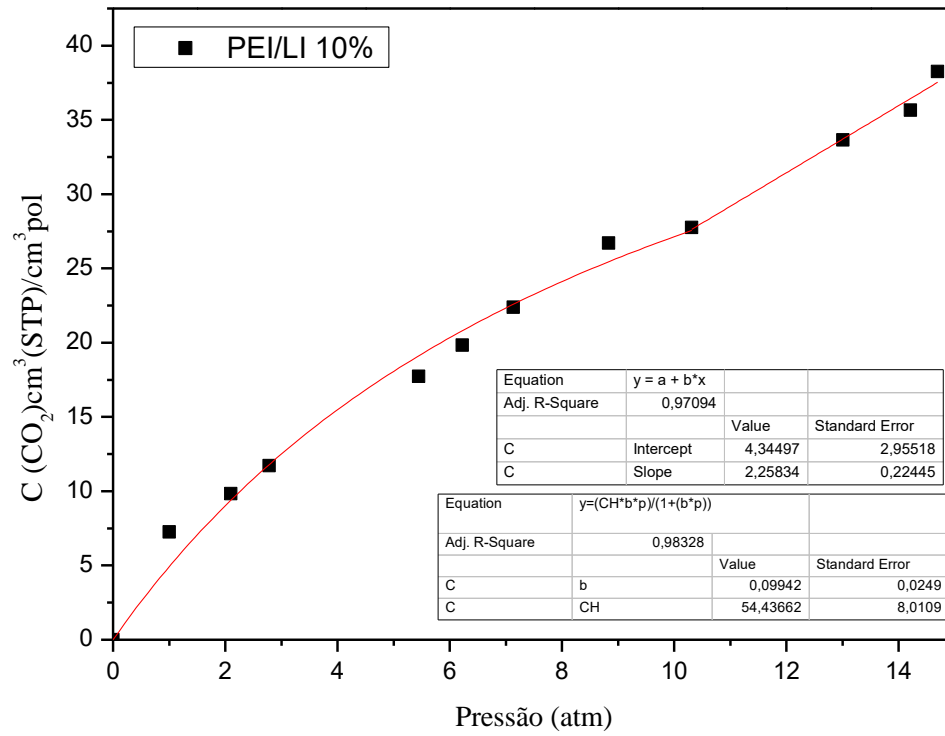


FIGURA A.5 – Isotermas de sorção  $\text{CO}_2$  da PEI/LI 10%(v/v).

## Apêndice B

Isotermas de ressonância de equilíbrio de  $\text{CO}_2$  a  $30^\circ\text{C}$  para as membranas de PEI ULTEM<sup>®</sup> 1010 puro e PEI modificado com diferentes porcentagens de LI.

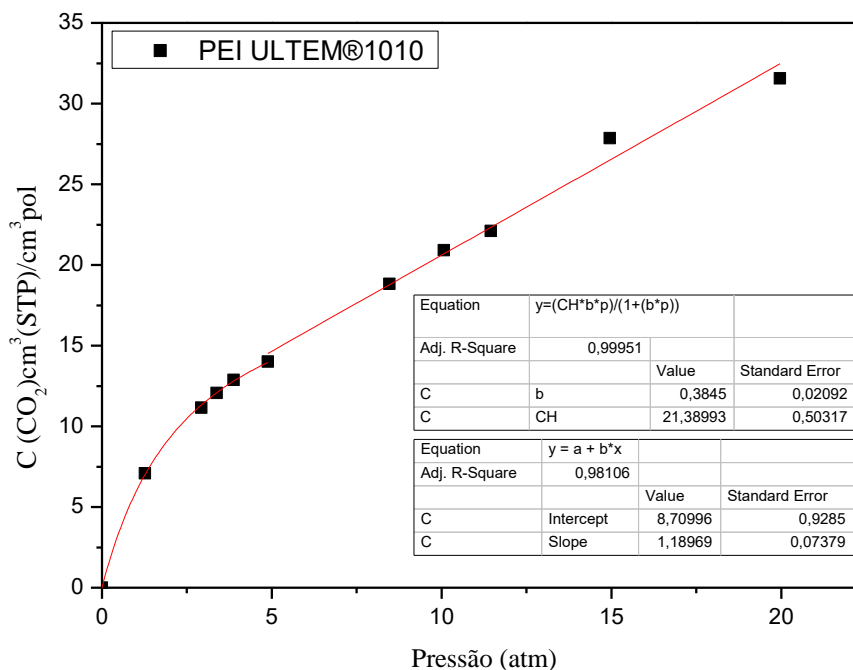


FIGURA B.1 – Isoterma de ressonância  $\text{CO}_2$  da PEI ULTEM<sup>®</sup> 1010.

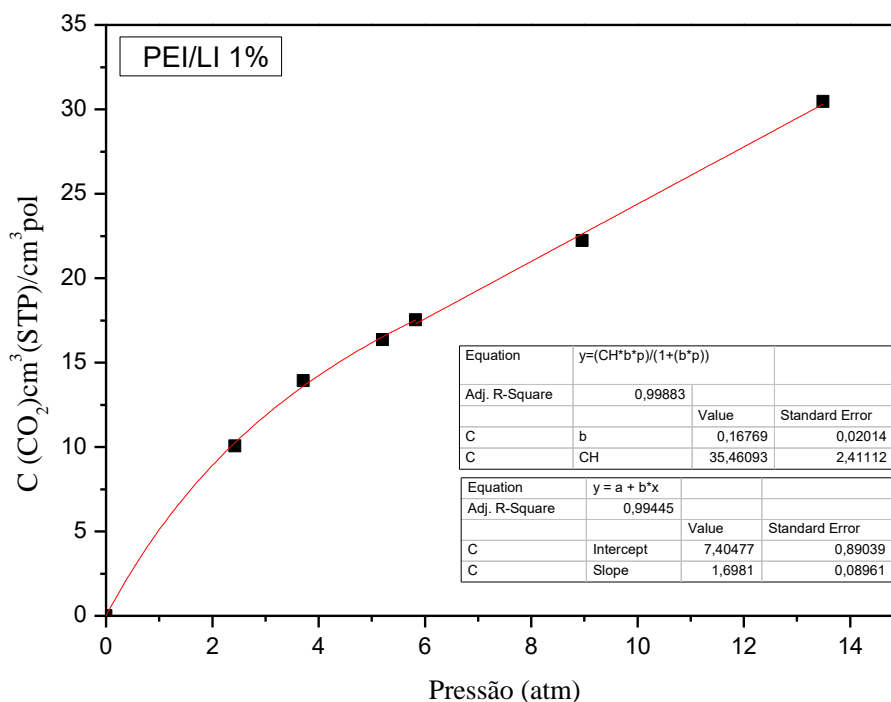


FIGURA B.2 – Isoterma de ressonância  $\text{CO}_2$  da PEI/LI 1% (v/v).

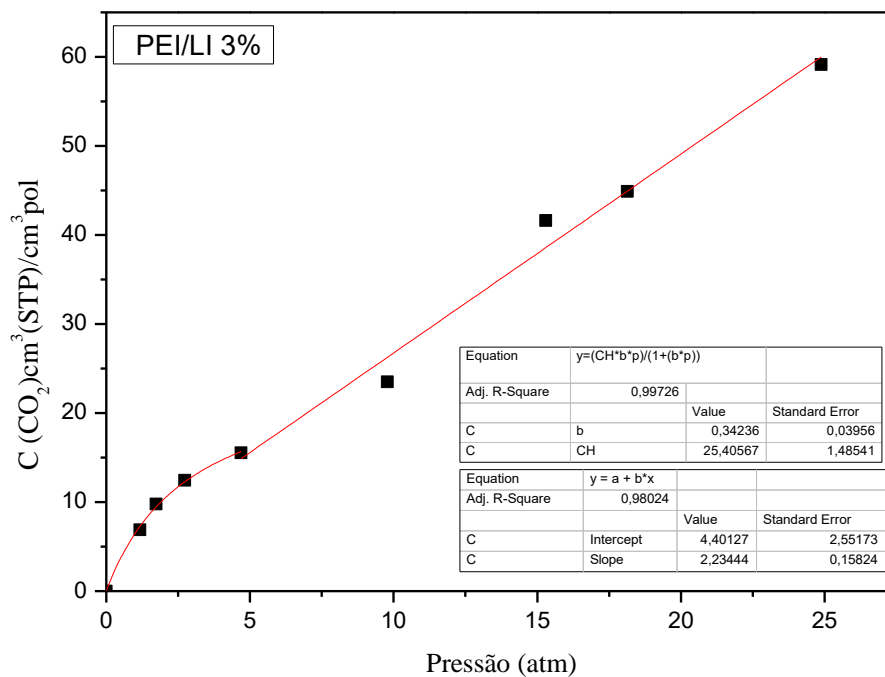


FIGURA B.3 – Isotermas de resorção  $CO_2$  da PEI/LI 3% (v/v).

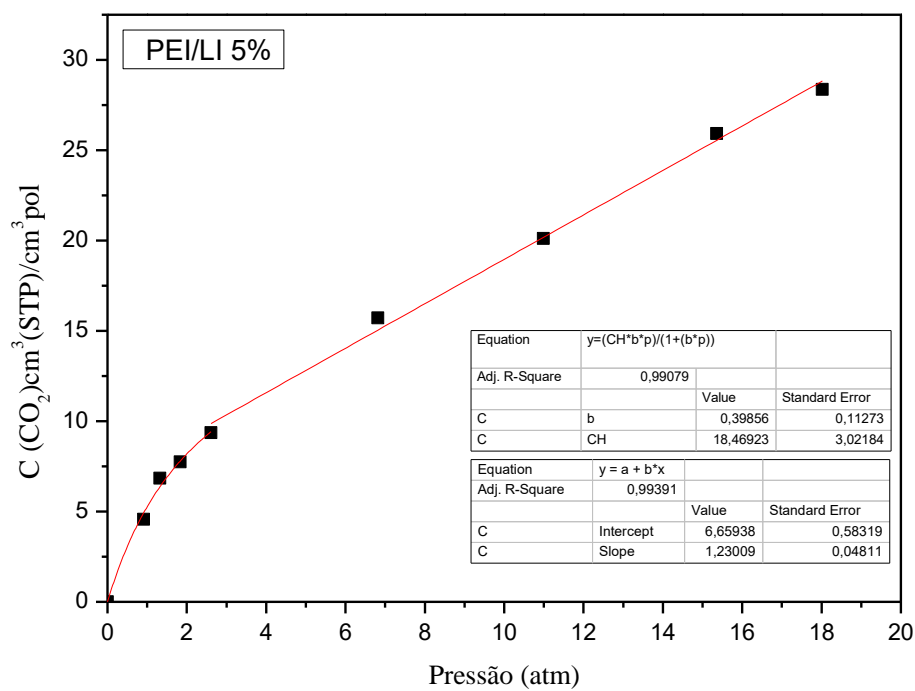


FIGURA B.4 – Isotermas de resorção  $CO_2$  da PEI/LI 5% (v/v).

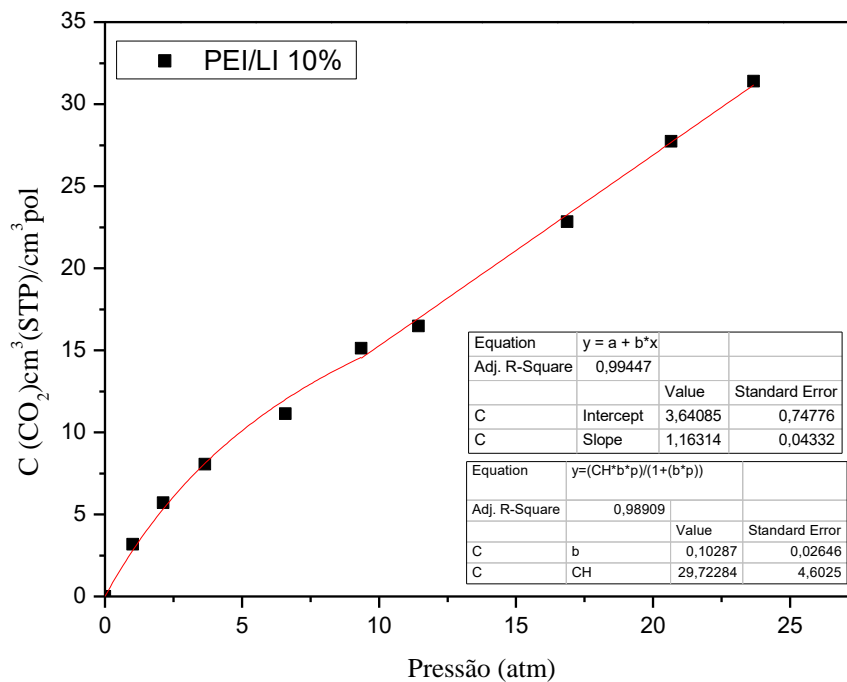


FIGURA B.5 – Isotermas de resorção  $\text{CO}_2$  da PEI/LI 10% (v/v).

## Apêndice C

Isotermas de sorção e resorção de equilíbrio de CO<sub>2</sub> a 30°C para a membrana de PEI modificado com 10% LI após o tratamento térmico.

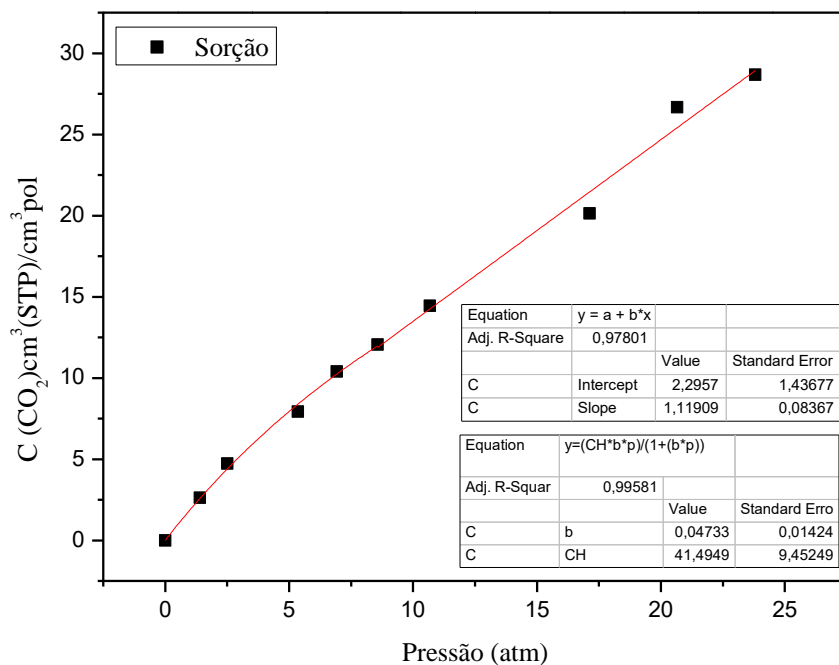


FIGURA C.1 – Isotermas de sorção CO<sub>2</sub> da PEI/LI 10%(v/v) após o tratamento térmico.

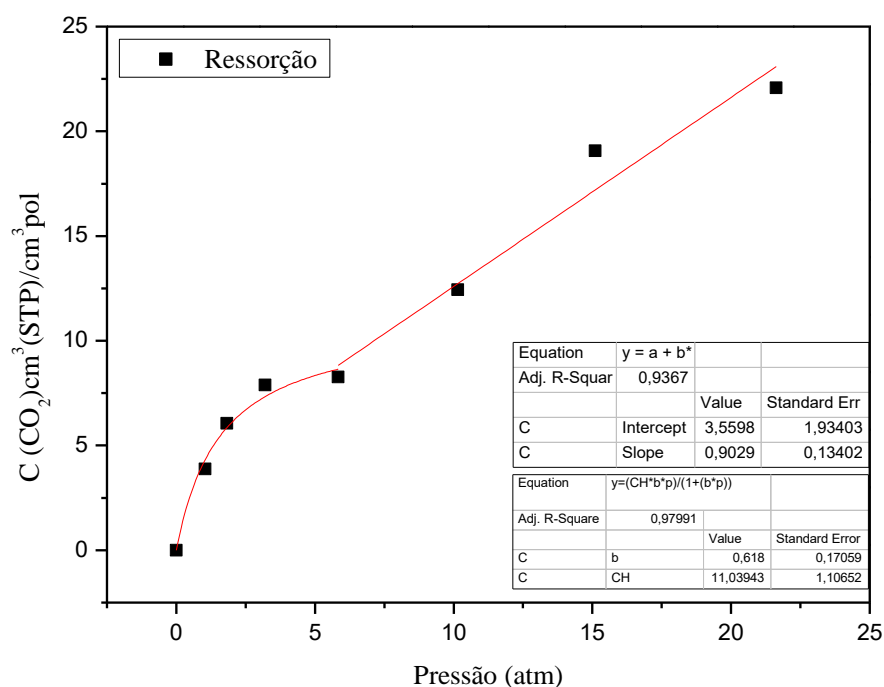


FIGURA C.2 – Isotermas de resorção CO<sub>2</sub> da PEI/LI 10%(v/v) após o tratamento térmico.

## Apêndice D

TABELA D.1 – Permeabilidades e seletividade CO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> das membranas obtidas neste trabalho.

Amostra	Pressão (atm)	Permeabilidade (Barrer*)		Seletividade Ideal
		CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	
PEI ULTEM® 1010	1	26,78	5,06	5,29
	2	30,26	5,94	5,10
	3	29,09	7,10	4,10
	5	26,75	6,89	3,89
PEI/LI 1%	1	7,94	1,06	7,46
	2	4,55	0,69	6,55
	3	2,25	0,57	3,97
	5	2,68	1,06	2,54
PEI/LI 3%	1	3,44	7,05	0,49
	2	1,84	3,58	0,51
	3	1,97	2,50	0,79
	5	1,19	1,23	0,96
PEI/LI 5%	1	1,10	1,45	0,76
	2	0,62	0,79	0,78
	3	0,94	2,11	0,45
	5	0,62	1,19	0,52
PEI/LI 10%	1	6,65	7,83	0,85
	2	3,73	2,82	1,32
	3	2,57	2,37	1,08
	5	3,41	1,88	1,81
PEI/LI 10% TT	1	22,34	25,27	0,88
	2	12,30	9,05	1,36
	3	8,19	7,63	1,07
	5	9,79	5,87	1,67

$$*Barrer = 10^{-10} \frac{\text{cm}^3(STP).\text{cm}^2}{\text{cm} \cdot \text{s}.\text{cmHg}}$$

TABELA D.2 – Coeficiente de difusão aparente para o CO<sub>2</sub> das membranas obtidas neste trabalho.

Amostra	$K_D$ (cm <sup>3</sup> (STP)/cm <sup>3</sup> .atm) CO <sub>2</sub>	Pressão (atm)	Permeabilidade (Barrer*) CO <sub>2</sub>	Difusão (cm <sup>2</sup> /s) CO <sub>2</sub>
PEI ULTEM®1010	0,78	1	26,78	2,61E-07
		2	30,26	2,95E-07
		3	29,09	2,83E-07
		5	26,75	2,61E-07
PEI/LI 1%	0,9	1	7,94	6,71E-08
		2	4,55	3,84E-08
		3	2,25	1,90E-08
		5	2,68	2,27E-08
PEI/LI 3%	1,23	1	3,44	2,13E-08
		2	1,84	1,14E-08
		3	1,97	1,22E-08
		5	1,19	7,32E-09
PEI/LI 5%	1,07	1	1,10	7,84E-09
		2	0,62	4,40E-09
		3	0,94	6,71E-09
		5	0,62	4,39E-09
PEI/LI 10%	2,58	1	6,65	1,96E-08
		2	3,73	1,10E-08
		3	2,57	7,56E-09
		5	3,41	1,00E-08
PEI/LI 10% TT	1,11	1	22,34	1,53E-07
		2	12,30	8,42E-08
		3	8,19	5,61E-08
		5	9,79	6,70E-08

$$Barrer = 10^{-10} \frac{\text{cm}^3(STP).\text{cm}^2}{\text{cm} \cdot \text{s}.\text{cmHg}}$$