

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

“INFLUÊNCIA DA PRESENÇA DE LÍQUIDOS IÔNICOS NO
COMPORTAMENTO TÉRMICO, TERMO-MECÂNICO E NAS
PROPRIEDADES DE TRANSPORTE EM MEMBRANAS DE
POLICARBONATO OBTIDAS VIA *CASTING*”

Lucas Mendonça da Rocha Oliveira *

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

Orientador: Dr. Caio Marcio Paranhos da Silva

* bolsista CNPq

São Carlos - SP
2014

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária da UFSCar**

O48ip

Oliveira, Lucas Mendonça da Rocha.

Influência da presença de líquidos iônicos no comportamento térmico, termo-mecânico e nas propriedades de transporte em membranas de policarbonato obtidas via *casting* / Lucas Mendonça da Rocha Oliveira. -- São Carlos : UFSCar, 2014.

148 f.

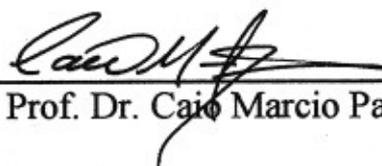
Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2014.

1. Química. 2. Polímeros. 3. Membranas. 4. Células a combustível. 5. Líquidos iônicos. 6. Policarbonato. I. Título.

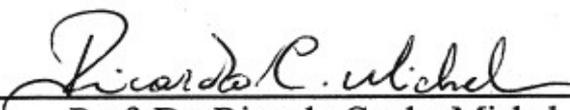
CDD: 540 (20^a)

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Departamento de Química
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
Curso de Mestrado Acadêmico

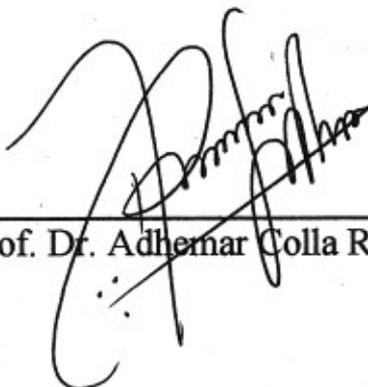
*Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a defesa de dissertação de Mestrado Acadêmico do candidato **Lucas Mendonça da Rocha Oliveira**, realizada em 25 de fevereiro de 2014:*



Prof. Dr. Caio Marcio Paranhos da Silva



Prof. Dr. Ricardo Cunha Michel



Prof. Dr. Adhemar Colla Ruvolo Filho

“Quando pensamos, fazêmo-lo com o fim de julgar ou chegar a uma conclusão; quando sentimos, é para atribuir um valor pessoal a qualquer coisa que fazemos”

Carl Gustave Jung

“Eu gostaria de ser feliz vivendo nessa calma, mas não acho possível encontrar a paz evitando a vida”

Virginia Woolf - The Hours

Agradecimentos

Primeiramente agradeço a Deus por esse período de mestrado e ter me dado força na realização deste trabalho.

Agradeço minha família, pelo suporte, confiança e conselhos. Apoiando-me em todas as decisões.

Agradeço o Prof. Dr. Caio Marcio Paranhos, não apenas pela orientação, mas também pela amizade e confiança.

Agradecimento ao Prof. Dr. Thiago Venâncio pela colaboração nas análises de RMN.

Agradecimento ao Prof, Paulo Henrique de Souza Picciani, da UFRJ, pelas análises de Espectroscopia de Impedância.

Agradecimento a aluna e amiga Priscila Vedovello, pela síntese de um dos líquidos iônicos.

Pelos conselhos, conversas e risadas, agradeço meus antigos amigos de graduação e os novos feitos durante este período. Especialmente, Ivo, Renata, Mariane e Andressa.

Agradeço todo o Grupo de Polímeros do DQ, pela amizade, discussões, ajudas e risadas

Ao Conselho Nacional do Desenvolvimento Científico e Tecnológico pela bolsa de estudo concedida.

Lista de Tabelas

TABELA 1.1- Exemplos de Aplicações de Processos de Separação por Membranas (HABERT, 2006).	4
TABELA 1.2-Processos de Separação baseado nas propriedades moleculares (MULDER, 1992).	5
TABELA 1.3-Tipos de células a combustível (BALDO, 2003).....	14
TABELA 1.4- Relação entre categoria, estrutura, propriedade físicas e performance (Adaptado, SMITHA, 2005).....	26
TABELA 1.5- Propriedades Gerais do Policarbonato de Bisfenol-A (MURAKAMI, 2000).....	33
TABELA 2. 1- Propriedades dos reagentes utilizados na síntese dos líquidos iônicos.....	67
TABELA 3.1- Deslocamentos ¹³ C-RMN referentes ao cloreto de 1-(2-hidroxietil)-2,3-dimetilimidazolina (TONLE, 2009).....	83
TABELA 3.2-Deslocamentos do ¹ H-RMN referentes ao cloreto de 1-(2-hidroxietil)-2,3-dimetilimidazolina (TONLE, 2009).....	84
TABELA 3. 3- Valores obtidos no tratamento termogravimétrico para a série de membranas modificadas com o cloreto de 1-(2-hidroxietil)-2,3-dimetilimidazolina (LI 1).	94
TABELA 3.4- Valores obtidos no tratamento termogravimétrico para a série de membranas modificadas com o cloreto de 1-butil-2,3-dimetilimidazolina (LI 2).	97
TABELA 3.5- Valores da Temperatura de Transição Vítreas T _g para a série de membranas modificadas com o LI 1.	100
TABELA 3. 6- Valores da Temperatura de Transição Vítreas T _g para a série de membranas modificadas com o LI 2.	102

TABELA 3.7- Resultado de E' , T_g e $\beta - T_g$ encontrado nas curvas de módulo de armazenamento e de perda na DMTA para LI 1.....	103
TABELA 3.8- Resultado de E' , T_g e $\beta - T_g$ encontrando nas curvas de módulo de armazenamento e de perda na DMTA para LI 2.....	111
TABELA 3.9- Valores de medida de transporte em água, WVT e Permeação para série de membranas modificadas com LI 1.....	116
TABELA 3.10- Valores de WVT, T_g , $\beta-T_g$ e E' para série de membranas modificadas com LI 1.....	118
TABELA 3. 11- Valores de medida de transporte em água, WVT e Permeação para série de membranas modificadas com LI 2.....	121
TABELA 3.12- Valores de WVT, T_g , $\beta-T_g$ e E' para série de membranas modificadas com LI 2.....	123
TABELA 3.13- Resultados de Sorção Estática e Dessorção em água deionizada e solução de NaCl 3,5% (m/v) para série LI 1.	126
TABELA 3.14- Resultados de Sorção Estática e Dessorção em água deionizada e solução de NaCl 3,5% (m/v) para a série LI 2.	127
TABELA 3.15- Comparação entre os resultados obtidos para os LIs.....	137

Lista de Figuras

FIGURA 1.1 - Principais tipos de membranas	8
FIGURA 1. 2- Processos de Separação por Membranas	9
FIGURA 1.3- Relação entre Força Motriz, Morfologia e Seletividade.....	10
FIGURA 1.4- Esquema de uma célula a combustível baseada em metanol.....	13
FIGURA 1.5- Estrutura química do Nafion [®]	16
FIGURA 1.6- Formação de clusters aquosos em membranas de Nafion [®]	18
FIGURA 1.7- Mecanismo de Grotthus em Membranas Sulfonadas	19
FIGURA 1.8- Mecanismo de difusão veicular de prótons	20
FIGURA 1.9- Fluxo eletro osmótico e Difusão Reversa.....	21
FIGURA 1.10- Copolímero Poli(butadieno-bl-estireno).....	24
FIGURA 1.11- Poli(éter-éter cetona) sulfonada, SPEEK.....	24
FIGURA 1.12- Polímero Básico e Ácido respectivamente.	25
FIGURA 1. 13- Polibenzimidazolina.....	25
FIGURA 1. 14- Policarbonato de Bisfenol A (PC).	28
FIGURA 1.15- Exemplo de polimerização por transesterificação	29
FIGURA 1.16- Exemplo de Polimerização por Reação Direta	30
FIGURA 1.17- Estrutura conformacional do policarbonato.....	31
FIGURA 1. 18- Tetrafluorborato de Imidazolina.	34
FIGURA 1.19- Estrutura química de imidazolina	36
FIGURA 1.20- Exemplo de rota química para obtenção de sais de imidazolina	36
FIGURA 1.21- Rota química de síntese do cloreto de 1-butil-3-metilimidazolina	36
FIGURA 1.22- Principais propriedades de transporte em membranas.....	48
FIGURA 1. 23- Fluxo através da espessura da membrana.....	50
FIGURA 1. 24- Compilação dos resultados de ensaios de transporte obtidos por Friess e co-autores.	64

FIGURA 2.1- Síntese do Cloreto de 1-(2-hidroxietil)-2,3-dimetilimidazolina (LI 1).....	68
FIGURA 2.2- Cloreto de 1-(2-hidroxietil)-2,3-dimetilimidazolina (LI 1).	69
FIGURA 2. 3- Síntese do Cloreto de 1-butil-2,3-dimetilimidazolina (LI 2).	70
FIGURA 2. 4- Cloreto de 1-butil-2,3-dimetilimidazolina (LI 2).....	70
FIGURA 2.5- Preparo das membranas em atmosfera saturada de diclorometano.	71
FIGURA 2.6- Reflectância Total Atenuada.....	74
FIGURA 2.7- Copo de Payne utilizado no ensaio de permeação ao vapor d'água. Os números indicam 1) Espaço interno a rosca para colocação do filme polimérico. 2) Anéis de vedação da borracha; 3) Anel de alumínio; 4) Tampa do Copo de Payne (KOMATSU, 2013).	78
FIGURA 2.8- Ensaio de WVT.	78
FIGURA 2.9- Ensaio de Sorção.....	79
FIGURA 2.10- Cella de Transporte ao Metanol.	80
FIGURA 3.1- Reação de síntese do 1-(2-hidroxietil)-2,3-dimetilimidazolina (LI 1).....	81
FIGURA 3.2- Espectro ¹³ C-RMN do cloreto de 1-(2-hidroxietil)-2,3- dimetilimidazolina.....	82
FIGURA 3.3- Espectro ¹ H-RMN do cloreto de 1-(2-hidroxietil)-2,3- dimetilimidazolina.....	83
FIGURA 3.4- Reação de síntese do cloreto de 1-butil-2,3-dimetilimidazolina (LI 2).....	84
FIGURA 3.5- Espectro ¹³ C-RMN do cloreto de 1-butil-2,3–dimetilimidazolina.	85
FIGURA 3.6- Espectro ¹ H-RMN do cloreto de 1-butil-2,3–dimetilimidazolina.	86
FIGURA 3.7- Ampliação na região das metilas em ¹ H-RMN.....	86

FIGURA 3.8- FTIR-ATR na região entre 4000 – 2500 cm ⁻¹ para série com LI 1.	89
FIGURA 3.9- FTIR-ATR na região entre 2000 – 1000 cm ⁻¹ para série com LI 1.	89
FIGURA 3.10- FTIR referente ao LI 2.	91
FIGURA 3. 11- FTIR-ATR na região entre 4000 – 2500 cm ⁻¹ para série com LI 2.	92
FIGURA 3.12- FTIR-ATR na região entre 2000 – 1000 cm ⁻¹ para série com LI 2.	93
FIGURA 3.13- Compilação das curvas TGA para a série de membranas modificadas com LI 1.	96
FIGURA 3.14- Compilação das curvas DTGA para a série de membranas modificadas com LI 1.	96
FIGURA 3.15- Compilação das curvas da TGA para a série de membranas modificadas com LI 2.	98
FIGURA 3.16-Compilação das curvas DTGA para a série de membranas modificadas com LI 2.	99
FIGURA 3.17- DSC para a série de membranas modificadas com LI 1.	101
FIGURA 3.18- DSC para a série de membranas modificadas com LI 2.	102
FIGURA 3.19- Módulo de Armazenamento em função da Temperatura para série LI 1.	104
FIGURA 3. 20- Módulo de Perda em função da Temperatura para série LI 1.	105
FIGURA 3.21- Inversão do anel fenila enumerado quando a ligação C-O realiza o movimento de rotação.	106
FIGURA 3.22- PC sob a influencia de LI 1 na rotação do grupo carbonato.	108
FIGURA 3.23- Possível dispersão do LI 1 a nível local.	108
FIGURA 3.24- Aglomeração do LI 1 em regiões da cadeia polimérica.	109
FIGURA 3.25- Relação entre β - T _g e % de LI 1.	110

FIGURA 3.26- Módulo de Armazenamento em função da Temperatura para série LI 2.....	113
FIGURA 3.27- Módulo de Perda em função da Temperatura para série LI 2.	114
FIGURA 3.28- Relação entre β - T _g e % de LI 2.....	115
FIGURA 3.29- Variação temporal da massa para PC 10% e série modificada com LI.1.	116
FIGURA 3. 30- Relação entre T _g e WVT em função da porcentagem de LI 1 incorporado.....	117
FIGURA 3. 31- Relação entre T _g , β -T _g e WVT em função da porcentagem de LI 1 incorporado.....	119
FIGURA 3. 32- Esquema envolvendo os possíveis mecanismos de permeação.	120
FIGURA 3. 33- Variação temporal da massa para PC 10% e série modificada com LI 2.	121
FIGURA 3.34- Relação entre T _g e WVT em função da porcentagem de LI 2 incorporado.....	122
FIGURA 3.35- Relação entre T _g , β -T _g e WVT em função da porcentagem de LI 2 incorporado.....	124
FIGURA 3. 36- Sorção em água deionizada e NaCl 3,5% (m/v) para a série de membranas modificadas com LI 1.	127
FIGURA 3.37- Sorção em água deionizada e NaCl 3,5% (m/v) para a série de membranas modificadas com LI 2.	128
FIGURA 3. 38- β -T _g em função da % de LIs.....	134

RESUMO

INFLUÊNCIA DA PRESENÇA DE LÍQUIDOS IÔNICOS NO COMPORTAMENTO TÉRMICO, TERMO-MECÂNICO E NAS PROPRIEDADES DE TRANSPORTE EM MEMBRANAS DE POLICARBONATO OBTIDAS VIA *CASTING*

Novas alternativas ao uso de membranas poliméricas como eletrólito sólido em células a combustível têm sido buscadas, visando encontrar soluções a recorrentes empecilhos que limitam o desempenho dessas células, como a dependência do transporte iônico em função do teor de umidade da membrana e a baixa estabilidade térmica dos atuais polímeros utilizados. Nesta investigação, buscou-se uma alternativa, estudando-se a incorporação de sais de imidazolina em matriz de policarbonato (PC) e a subsequente formação de membranas via *casting*. Caracterizações que visaram estabelecer correlações estrutura-propriedades foram realizadas através FTIR, DSC, TGA, DMTA, permeação ao vapor de água (WVT), Sorção e Dessorção e Permeação ao Metanol. Os resultados indicaram que a presença dos diferentes líquidos iônicos (LI) na matriz de PC altera significativamente as características estruturais e de transporte nas membranas analisadas.

Palavras-chave: *Membranas, Células a Combustível, Líquidos Iônicos, Policarbonato*

ABSTRACT

INFLUENCE OF THE PRESENCE OF IONIC LIQUIDS ON THE THERMAL, THERMO-MECHANICAL BEHAVIOR AND ON THE TRANSPORT PROPERTIES OF POLYCARBONATE MEMBRANES OBTAINED VIA CASTING

New alternatives to the use of polymeric membranes as solid electrolyte in fuel cells have been considered, in order to find solutions to recurrent obstacles that limit the performance of these cells, the dependence of the ionic transport due to the water content of the membrane and low thermal stability of the current polymers used. In this investigation, we sought an alternative, by studying the incorporation of imidazolium salts into polycarbonate (PC) matrix and the subsequent formation of membranes via casting. Characterizations that aimed to establish structure-property correlations by FTIR, DSC, TGA, DMTA, Water Vapor Permeation (WVT), Sorption and Desorption and Methanol Permeation were performed. The results indicated that the presence of different ionic liquids (IL) into the PC matrix significantly alter the structural and membrane transport characteristics analyzed.

Key-words: *Membranes, Fuel Cell, Ionic Liquids, Polycarbonate*

Sumário

Introdução.....	1
CAPÍTULO 1 - LEVANTAMENTO BIBLIOGRÁFICO	3
1.1- Membranas Poliméricas.....	3
1.1.1- Estruturação em Membranas	7
1.2- Células a Combustível	11
1.2.1- Proton Exchange Membrane Fuel Cell – PEMFC	15
1.2.2- Condutividade em PEMFC.....	17
1.2.3- Limitações das PEMFC	21
1.2.4- Tipos de Membranas Trocadoras de Íons.....	23
1.3- Policarbonato – PC	28
1.3.1- Propriedades do PC	32
1.4- Líquidos Iônicos – LI.....	34
1.5- Propriedades de Transporte	38
1.5.1- Introdução e Força Motriz.....	38
1.5.2- Transporte através de membranas não porosas ou densas	47
1.5.3- Transporte em Sistemas Ideais	52
1.5.4- Sistemas Dependentes da Concentração	54
1.5.5- Teoria do Volume Livre	56
1.5.6- Transporte em Membranas Trocadoras de Íons	59
1.5.7- Fatores que alteram as propriedades de transporte.....	60
CAPÍTULO 2- MATERIAIS E METODOLOGIA EXPERIMENTAL	67
2.1- Materiais	67
2.2- Metodologia Experimental	68

2.2.1-	Síntese do Cloreto de 1-(2-hidroxietil)-2,3-dimetilimidazolina (LI 1)	68
2.2.2-	Síntese do Cloreto de 1-butil-2,3-dimetilimidazolina (LI 2)	69
2.2.3-	Preparo das Membranas via evaporação de solvente – “casting”	70
2.3-	Caracterizações	72
2.3.1-	Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) do Carbono-13 (^{13}C RMN) e Hidrogênio (^1H RMN)	72
2.3.2-	Espectroscopia no InfraVermelho com Transformada de Fourier com Acessório de Reflectância Total Atenuada – FTIR ATR	73
2.3.3-	Análise Termogravimétrica – TGA	74
2.3.4-	Análise de Calorimetria Diferencial Exploratória – DSC	75
2.3.5-	Análise Dinâmico-Mecânica – DMA	75
2.3.6-	Permeação ao Vapor de Água	76
2.3.7-	Sorção Estática e Dessorção	78
2.3.8-	Permeação ao Metanol	79
CAPÍTULO 3- RESULTADOS E DISCUSSÕES		81
3.1-	Síntese e Caracterização por Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear - RMN ^{13}C e ^1H do cloreto de 1-(2-hidroxietil)-2,3-dimetilimidazolina (LI 1)	81
3.2-	Síntese e Caracterização por Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear - RMN ^{13}C e ^1H do cloreto de 1-butil-2,3-dimetilimidazolina (LI 2)	84
3.3-	Espectroscopia no InfraVermelho com Transformada de Fourier com Acessório de Reflectância Total Atenuada – FTIR ATR	87
3.4-	Análise Termogravimétrica – TGA	93
3.5-	Calorimetria Diferencial Exploratória – DSC	99
3.6-	Análise Termodinâmico-Mecânica – DMTA	102

3.7- Transporte de Vapor de Água – WVT.....	115
3.8- Sorção Estática e Dessorção	124
3.9- Permeação ao Metanol.....	128
3.10- Comparação entre resultados de LI 1 e LI 2.....	130
3.10.1- Espectroscopia no Infra Vermelho com Transformada de Fourier... ..	130
3.10.2- Análise Termogravimétrica.....	131
3.10.3- Calorimetria Diferencial de Varredura.....	132
3.10.4- Análise Termodinâmico-Mecânica	133
3.10.5- Transporte de Vapor de Água.....	134
3.10.6- Sorção Estática e Dessorção.....	135
3.10.7- Permeação ao Metanol	136
CAPÍTULO 4- CONCLUSÕES	138
CAPÍTULO 5- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	140

Introdução

O tema proposto nesta dissertação insere-se no problema crônico e iminente do esgotamento das matrizes energéticas baseado em combustíveis fósseis e aliado a este problema, o colossal impacto ambiental sobre todos os ecossistemas terrestres, nos últimos anos. Assim, o desenvolvimento de células a combustível tem atraído enorme atenção por parte não somente de grupos de pesquisa, mas também de governos e organizações não-governamentais. Células a combustível nos quais o eletrólito sólido se constitui de membranas poliméricas com elevada capacidade de troca iônica são definidas como *Próton Exchange Membrane Fuel Cell*– PEMFC.

Novas alternativas ao uso de membranas poliméricas como eletrólito sólido em células a combustível têm sido buscadas, visando à procura de soluções a recorrentes empecilhos que limitam o desempenho dessas células, como a dependência do transporte iônico em função do teor de umidade da membrana e a baixa estabilidade térmica dos atuais polímeros utilizados.

Esta investigação teve como objetivo avaliar a influência da presença de um líquido iônico, que por definição são sais orgânicos que na temperatura ambiente encontram-se no estado fundido (LU, 2009), sobre as características estruturais e as propriedades de transporte em membranas de policarbonato (PC) em termos das interações observadas. A escolha do líquido iônico visa suprir a necessidade de água para condução enquanto a escolha do policarbonato tem o intuito de fornecer maior resistência térmica e mecânica às membranas produzidas e também por se tratar de um polímero vítreo na temperatura ambiente, a mobilidade molecular global é altamente restrita e as propriedades de transporte são diretamente relacionadas à presença de defeitos na estrutura e aos volumes livres disponíveis oriundos de movimentações moleculares.

A partir dos resultados obtidos pretende-se contribuir no desenvolvimento de membranas PEMFC com características superiores às das membranas tradicionais.

Dessa forma, no Capítulo 1 – Levantamento Bibliográfico tem-se a revisão de literatura incluindo tópicos sobre Membranas Poliméricas, Células a Combustível e Propriedades de Transporte. Também são reportadas informações sobre o Policarbonato e Líquidos Iônicos em especial os sais de imidazolina.

No Capítulo 2 – Metodologia Experimental segue com a compilação das metodologias realizadas neste projeto, entre elas, a síntese dos Líquidos Iônicos e o preparo das membranas, assim como das caracterizações espectroscópicas, térmicas e ensaios de transporte envolvidos para o estudo desses materiais.

O Capítulo 3 – Resultados e Discussões, segue com a reunião e discussão dos resultados, divididos por cada técnica utilizada para ambas as incorporações de LI 1 e LI 2, com posterior comparação entre estes.

Capítulo 4 – Conclusões argumentam sobre as informações da literatura e sobre resultados experimentais as informações obtidas no capítulo anterior, seguido das Referências Bibliográficas no Capítulo 5.

CAPÍTULO 1 - LEVANTAMENTO BIBLIOGRÁFICO

1.1- Membranas Poliméricas

Os polímeros tornaram-se materiais importantes na produção de embalagens e de membranas de separação por apresentarem diversas características atrativas nesse contexto, como leveza, fácil processabilidade, resistência mecânica, baixo custo e reciclabilidade. Quanto a sua permeabilidade os polímeros podem ser divididos em dois grupos: as membranas de separação que apresentam alta seletividade (permeabilidade relativa de um gás, vapor ou líquido em relação a outro), utilizados nos processos de separação e outro grupo de polímeros com propriedades de barreira, apresentando baixa permeabilidade e podem ser utilizados em embalagens como barreiras a gases, líquidos ou vapores (MARCONI, 2007).

Como definição as membranas são barreiras seletivas ao transporte de matéria e energia, entre duas fases ou usadas em processos de separação, com intuito de fracionamento dos componentes de uma determinada mistura em função das diferentes taxas de permeação desses componentes. Assim, as membranas são capazes de restringir parcial ou totalmente o transporte de uma ou várias espécies químicas presentes nessas fases (MULDER, 1992).

A tecnologia de membranas é emergente e devido o seu caráter multidisciplinar podem ser usadas em uma grande variedade de processos de separação. Embora existam diversos processos onde a tecnologia de membranas se aplica, os princípios e mecanismos específicos de separação de cada processo dificultam uma possível comparação entres os mesmos (MULDER, 1992). Atualmente os Processos de Separação por Membranas têm sido utilizados em diferentes setores do ramo das indústrias químicas, na área médica, alimentícia, farmacêutica e nos tratamentos de águas tanto industriais quanto residuais

(HABERT, 2006). A Tabela 1 abaixo exemplifica algumas aplicações de processos de separação por membranas.

TABELA 1.1- Exemplos de Aplicações de Processos de Separação por Membranas (HABERT, 2006).

Área	Aplicações
Química	Recuperação de H ₂ – Síntese da amônia Fracionamento CO ₂ /CH ₄
Biotecnologia e Farmacêutica	Purificação de enzimas Fracionamento de proteínas
Alimentícia e Bebidas	Concentração de leite Concentração de suco de frutas
Tratamento de águas	Dessalinização de águas Eliminação de traços de orgânicos
Tratamento de Despejos Industriais	Separação água/óleo Recuperação de íons metálicos – Couro
Medicina	Hemodiálise Oxigenadores

Uma classificação de alguns dos processos de separação em termos das propriedades físicas e químicas dos componentes a serem separados é resumida na Tabela 1.2 abaixo.

TABELA 1.2-Processos de Separação baseado nas propriedades moleculares (MULDER, 1992).

Propriedade Molecular	Processo de Separação
Tamanho	Filtração Microfiltração Ultrafiltração, Diálise
Pressão de vapor	Destilação
Ponto de Congelamento	Cristalização
Afinidade	Extração Adsorção Absorção Pervaporação
Carga	Troca de íons, Eletrodiálise, Eletroforese
Densidade	Centrifugação
Natureza Química	Complexação

Devido às inúmeras vantagens que a tecnologia de membranas oferece nos processos de separação, estas atingiram o status de processos comerciais. Entre algumas vantagens cabem citar (HABERT, 2006; MULDER, 1992):

- Consumo de energia é normalmente baixo: Os processos envolvendo separação por membranas em sua grande maioria promovem a separação sem que aconteça mudança de fase, dessa forma são processos energeticamente favoráveis;

- Seletividade: Em algumas aplicações a utilização de membranas se apresenta como alternativa única para a técnica de separação;
- Separação de compostos termolábeis: Normalmente os processos envolvendo membranas operam à temperatura ambiente, podendo ser aplicados no fracionamento envolvendo espécies termossensíveis;
- Simplicidade de Operação e Escalonamento: Do ponto de vista operacional os processos por membranas são extremamente simples.

Além das vantagens acima podemos ainda citar: a) a separação pode ser feita de forma contínua; b) os processos de separação por membranas podem ser combinados com outros processos de separação; c) as propriedades das membranas são variáveis e podem ser ajustadas. Porém existem algumas desvantagens como, polarização de concentração e *fouling* e baixo tempo de vida útil.

A morfologia das membranas e a natureza do material são algumas das características que irão definir a que tipo de aplicação a membrana melhor se aplica e a eficiência na separação. Além disso, o tipo de força motriz empregada (gradiente de pressão, concentração, temperatura e de potencial elétrico) define o transporte de espécies através da membrana, por mecanismo convectivo ou difusivo (BASTOS, 2005; HABERT, 2006; MULDER, 1992). O mecanismo difusivo é dado pelo transporte de matéria devido às interações moleculares e o mecanismo convectivo pelo transporte de matéria como consequência do movimento do meio.

As membranas comerciais sintéticas são amplamente preparadas a partir de materiais poliméricos apresentando variadas características químicas e físicas. Membranas inorgânicas também são produzidas, porém embora

apresentem algumas vantagens como tempo de vida útil maior e facilidade de limpeza comparada as de polímero, o custo destas é elevado (HABERT, 2006).

Basicamente todos os polímeros podem ser usados como barreiras ou como material em membranas, no entanto as propriedades químicas e físicas diferem tanto que apenas um número limitado de polímeros pode ser aplicado nesse contexto, como o policarbonato (PC), politetrafluoretileno (PTFE) ou Teflon[®] e polipropileno (PP) utilizados em processos de microfiltração (MULDER, 1992).

1.1.1- Estruturação em Membranas

De um modo geral as membranas podem ser classificadas em duas grandes categorias: porosas e densas. As características da superfície da membrana que estarão em contato com determinada solução é que vão determinar a utilização de uma ou outra. Como citado anteriormente, dois parâmetros são utilizados para a caracterização das membranas, os parâmetros de natureza morfológica e os relativos às suas propriedades de transporte. Os parâmetros de maior relevância para as membranas porosas ou densas não são necessariamente os mesmos. Para as porosas, distribuição de tamanho de poros, porosidade superficial e espessura são características de maior importância. Já para as membranas densas as características compreendem as propriedades físico-químicas dos polímeros, as substâncias a serem separadas e também a espessura do filme (HABERT, 2006; MULDER, 1992).

Membranas densas e porosas podem ser isotrópicas ou anisotrópicas, ou seja, podem ou não apresentar as mesmas características ao longo de sua espessura. As anisotrópicas apresentam uma região superior muito fina e mais fechada, podendo apresentar poros ou não, denominada pele, onde é suportada por uma estrutura porosa. As membranas anisotrópicas integrais são constituídas por um único material, enquanto nas anisotrópicas compostas, cada

região é preparada com material diferente. A Figura 1 abaixo elucida os principais tipos de membranas.

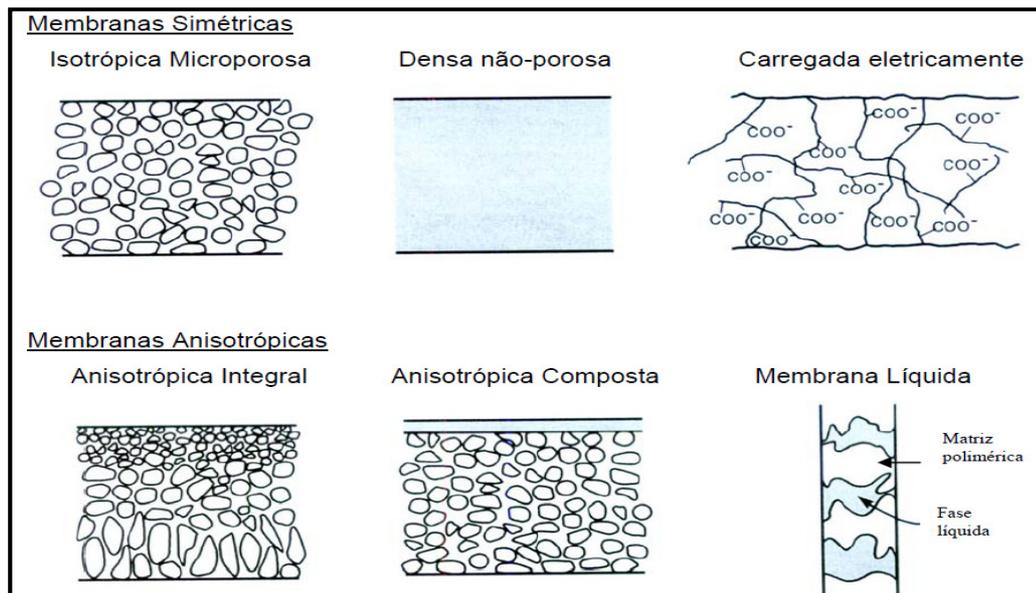


FIGURA 1.1 - Principais tipos de membranas (BASTOS, 2005).

Quando se refere de um modo geral aos processos em que as membranas são aplicadas, independente da morfologia, propriedades de transporte como permeabilidade a gases e líquidos e sua capacidade seletiva são utilizadas como critérios importantes. No entanto tais propriedades estão também ligadas à morfologia dos polímeros.

Para que ocorra o transporte de uma espécie através da membrana, deve existir uma força motriz atuando sobre ela. Como citado anteriormente, os processos de separação por membranas utilizam o gradiente de potencial químico que pode ser expresso em termos do gradiente de pressão e de concentração, e/ou gradiente de potencial elétrico. Em função da morfologia da membrana e do tipo de força motriz empregada, o transporte pode ocorrer tanto por mecanismo convectivo como por difusão. A morfologia ainda define os princípios em que se baseiam a capacidade seletiva (HABERT, 2006).

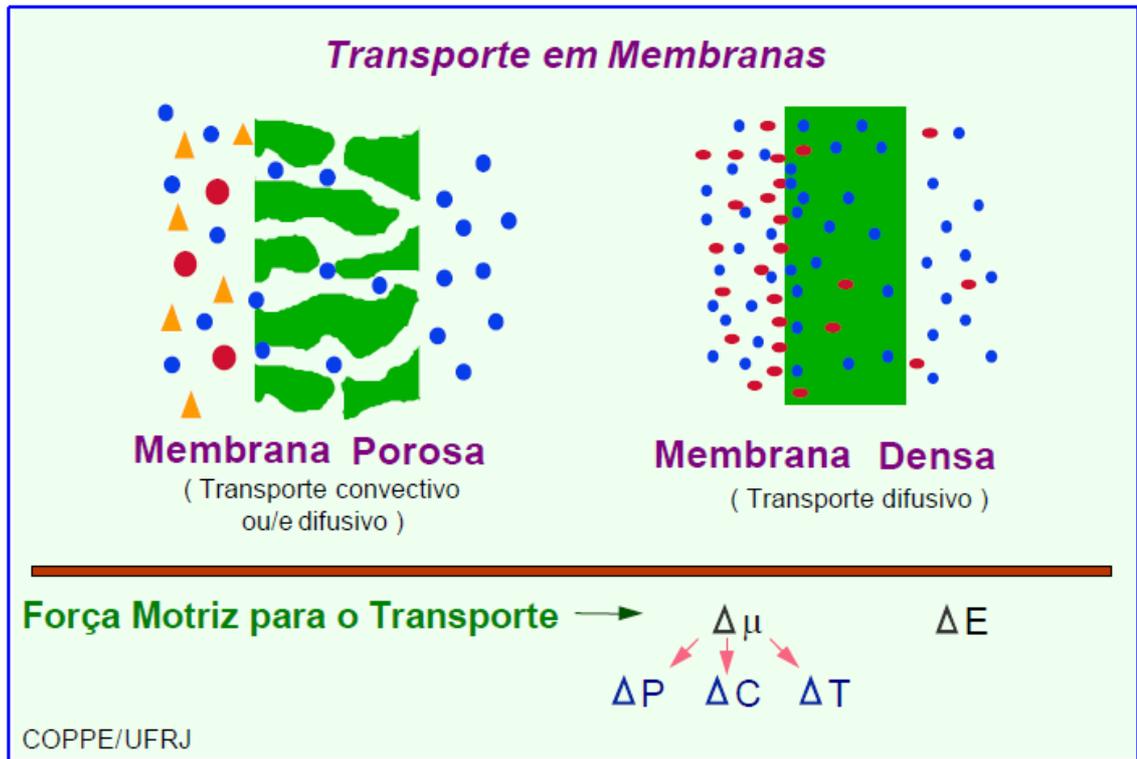


FIGURA 1. 2- Processos de Separação por Membranas (BASTOS, 2005).

Nos processos que utilizam membranas porosas, a capacidade seletiva está ligada diretamente à relação existente entre o tamanho das espécies presentes e o tamanho dos poros da membrana. As espécies devem também ser inertes em relação ao material da membrana. Para as membranas porosas o transporte das espécies pode acontecer tanto por processos convectivos quanto difusivos. Processos que se baseiam na relação entre tamanho de poros e espécies incluem microfiltração (MF), ultrafiltração (UF), nanofiltração (NF) e diálise por exemplo. Os processos de MF, UF e NF, onde a força motriz é o gradiente de pressão através da membrana, o fluxo permeado é fundamentalmente convectivo. Na diálise, o gradiente de concentração das espécies é a força motriz e o fluxo do permeado é de natureza difusiva.

Nos processos que utilizam membranas densas, compostas ou não, a capacidade seletiva depende de duas etapas, uma de natureza termodinâmica e outra de natureza cinética. A primeira compreende a afinidade das diferentes espécies com o material da membrana, a segunda refere-se à difusão das

espécies através da membrana. O fluxo permeado é sempre de natureza difusiva, independente do tipo de força motriz aplicada, já que a membrana não apresenta uma superfície porosa que se encontra em contato com a solução. Osmose Reversa (OR), pervaporação (PV) e permeação a gases (PG) incluem processos envolvendo membranas densas (HABERT, 2006). A Figura 1.3 abaixo esquematiza a relação entre morfologia, força motriz e seletividade das membranas.

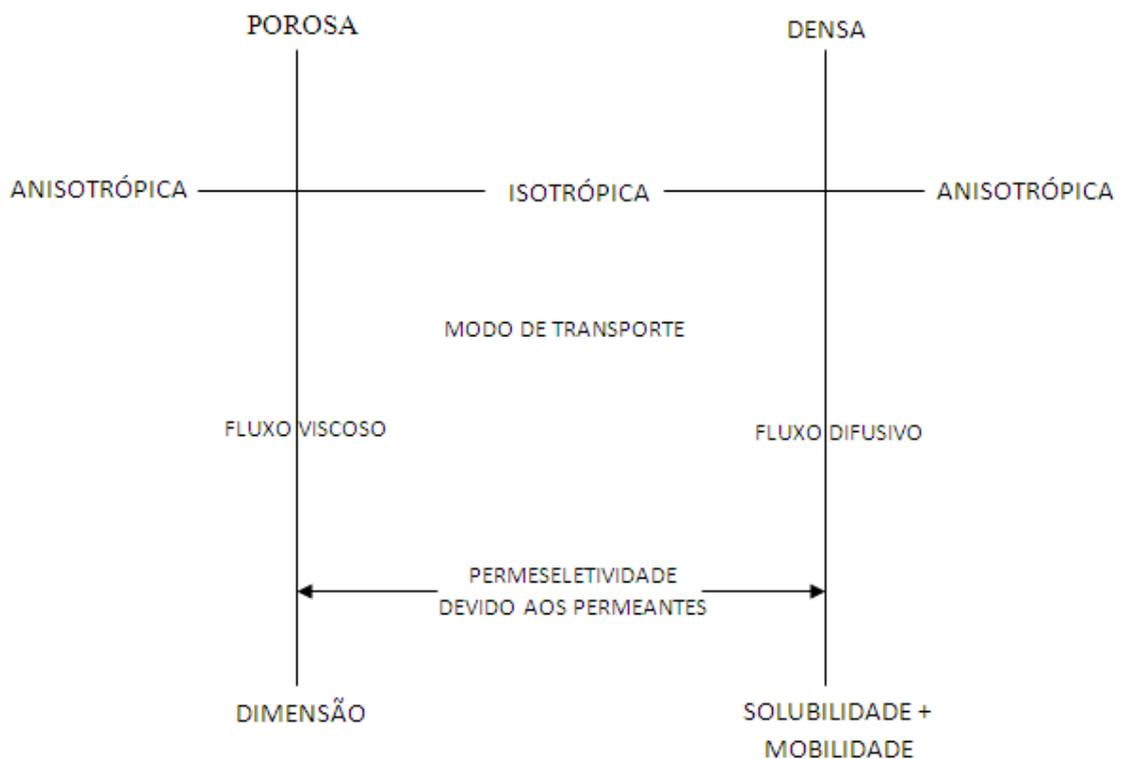


FIGURA 1.3- Relação entre Força Motriz, Morfologia e Seletividade (GEORGE E THOMAS, 2001).

Nos processos em que se utilizam como força motriz um gradiente de potencial elétrico, pelo menos uma das espécies deve apresentar carga elétrica. As membranas nesses processos que recebem o nome de membranas de troca iônica são aplicadas em diversos processos, como eletrodialise, diálise, osmose inversa, eletrólise e células a combustível.

A aplicação das membranas de troca iônica na produção de energia elétrica trouxe um novo conceito tecnológico chamado “Células a Combustível”. Devido a crises de petróleo, dificuldade de construção de centrais hidroelétricas, termelétricas, utilização de carvão mineral e outras formas de energia poluentes, visto que gera uma grande degradação ambiental, fontes alternativas de energia vêm ganhando força e adeptos. Essa tecnologia possibilita a diminuição do consumo de combustíveis fósseis em até três vezes, o que garantiria o prolongamento de reservas existentes hoje no mundo (BASTOS, 2005).

Quando se fala em Células a Combustível uma questão que deve ser estudada e explorada é a otimização da produção das membranas trocadoras de prótons utilizadas nas células a combustível do tipo PEMFC (*Proton Exchange Membrane Fuel Cell*), pois atualmente as membranas existentes que são utilizadas como eletrólitos sólidos nessas células, apresentam alto custo e baixa estabilidade térmica oferecendo empecilhos na aplicação em temperaturas mais elevadas.

1.2- Células a Combustível

Células a combustível foram inventadas como sistemas de conversão de energia em meados do século 19. William Groove desenvolveu células combustíveis aplicadas em sistemas de conversão de energia elétrica. Embora o conhecimento de células a combustíveis seja antigo, o desenvolvimento das mesmas tornou-se mais expressivo no século 20 com o aumento da necessidade de consumo de energia elétrica graças ao aumento do nível populacional mundial, seguido de uma preocupação ambiental (CARRETTE, 2001).

Assim, nos últimos anos, o desenvolvimento de células a combustível tem atraído enorme atenção por parte não somente de grupos de

pesquisa, mas também de governos e organizações não-governamentais. Este interesse se deve ao problema crônico e iminente do esgotamento das matrizes energéticas baseadas em combustíveis fósseis. Aliado a este problema, o colossal impacto ambiental sobre todos os ecossistemas terrestres resultante de décadas de utilização descontrolada destes combustíveis levou a uma situação alarmante, onde a própria sustentabilidade da qualidade de vida das populações ao nível mundial está em cheque.

Células a combustível apresentam diversas vantagens quando comparadas às tecnologias convencionais de obtenção energética. As mais expressivas são: a) redução na emissão de poluentes; b) elevada eficiência; c) simplicidade – as partes essenciais de uma célula são bastante simples, além de apresentarem poucas partes móveis; baixo nível de ruído – requisito importante para aplicações em áreas hospitalares, equipamentos portáteis, usos militares e residenciais (LARMINIE, 2003; O’HARE, 2006).

Células a combustível baseadas em álcoois (metanol e etanol) são mais atraentes do ponto de vista de segurança de operação e estocagem de combustível em comparação às células a hidrogênio, além da ausência da etapa de reforma para a produção de H₂ a partir de líquidos e vapores. Ainda, dentro do contexto da regionalidade brasileira, a produção dos combustíveis etanol e metanol acompanha a exploração agrícola da cana de açúcar. O uso do combustível metanol é favorecido, pois além de ser obtido facilmente do gás natural ou fontes renováveis de biomassa, possui alta densidade de energia específica e é líquido nas temperaturas em que as células operam (CARRETTE, 2000).

Células a combustíveis são células galvânicas constituídas de materiais especialmente desenvolvidos onde os reagentes sofrem processo redox na superfície dos eletrodos. Uma célula combustível é formada por dois eletrodos, que formam uma meia célula, separados por um eletrólito conectados a um circuito externo elétrico, por onde flui a corrente elétrica. (PERLES, 2008).

A Figura 1.4 apresenta o esquema básico de funcionamento de uma célula a combustível baseada em metanol.

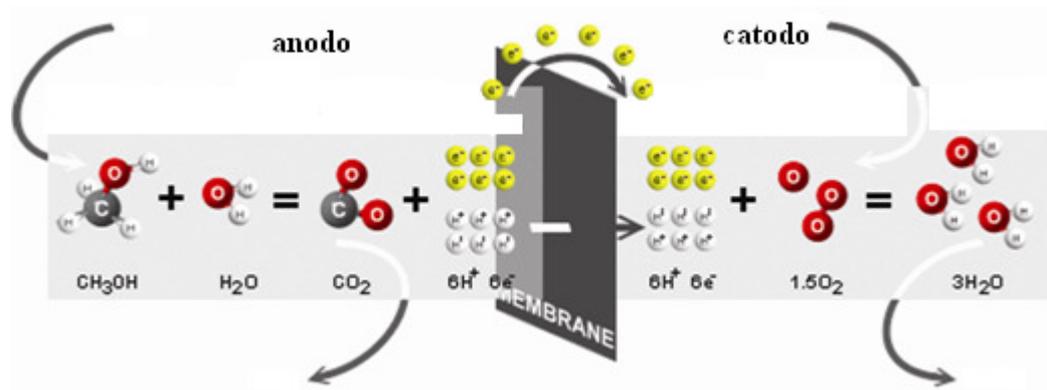


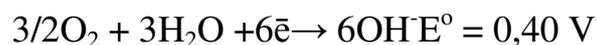
FIGURA 1.4- Esquema de uma célula a combustível baseada em metanol (ANTIG, 2012).

Em resumo, no anodo o metanol é oxidado a CO_2 . Os elétrons gerados são transportados pelo eletrodo sólido, onde oxigênio é reduzido para a forma de íons hidróxido. Os potenciais termodinâmicos em cada componente podem ser expressos pelas seguintes equações (YU, 2010):

Oxidação no anodo:



Redução no catodo:



Reação global:



Segundo Perles (2008) um eletrólito em uma célula combustível deve apresentar algumas propriedades como: ser condutor iônico, seletivo e impermeável aos gases utilizados na alimentação da célula. Como função, o eletrólito possibilita o fluxo entre os eletrodos garantindo a eletroneutralidade nas meias-células e o funcionamento contínuo da célula combustível.

As células a combustível podem ser classificadas de acordo com o tipo de eletrólito utilizado e a temperatura de operação (BALDO, 2003; CARRETTE, 2001), conforme Tabela 1.3 abaixo:

TABELA 1.3-Tipos de células a combustível (BALDO, 2003).

Tipo	Eletrólito (íon transportado)	T (°C)
Alcalina (AFC)	KOH (OH ⁻)	60 – 90
Membrana Polimérica (PEMFC) (DMFC)	Polímero Nafion [®] (H ₃ O ⁺)	80 – 90
Ácido Fosfórico (PAFC)	H ₃ PO ₃ – Matriz SiC(H ₃ O ⁺)	160 – 200
Carbonatos Fundidos (MCFC)	Carbonatos – Matriz LiAlO ₂ (CO ₃ ²⁻)	650 – 700
Cerâmicas (SCFC)	ZrO ₂ (O ²⁻)	800 – 1000

Os tipos de células a combustível citadas acima, possuem cada uma, algumas desvantagens. Células de baixa temperatura como a PEM e a AFC possuem como inconvenientes respectivamente o custo elevado do polímero utilizado como eletrólito e o custo do eletrocatalisador de platina. Já no grupo de células que operam nas mais altas temperaturas, como as MCFC e as SCFC, existem problemas relacionados com os materiais utilizados em função dessas altas temperaturas (BALDO, 2003).

Células a combustível nos quais o eletrodo sólido se constitui de membranas poliméricas com elevada capacidade de troca iônica são definidas como *Proton Exchange Membrane Fuel Cell*– PEMFC.

1.2.1- Proton Exchange Membrane Fuel Cell – PEMFC

A primeira PEMFC foi desenvolvida pela General Electric (GE) para o projeto Gemini por volta de 1960. Era sintetizada pela reação de polimerização entre o ácido fenol sulfônico e formaldeído, mais tarde substituído pelo ácido poliestireno sulfônico, visando a melhora da performance da célula. (BALDO 2003, PERLES, 2008)

Membranas para PEMFC normalmente têm uma faixa curta resistente à temperatura. Esse limite de temperatura é estabelecido pela necessidade de umidificação da membrana, visto que a água é indispensável para a condução (CARRETE, 2001).

Para serem utilizadas como eletrólitos em células a combustível, membranas poliméricas devem apresentar elevada condutividade a prótons, impermeabilidade aos gases combustíveis e boa estabilidade química e térmica frente ao álcool utilizado como combustível. Segundo GUO (2012), falhas em alguma dessas funções resultam na diminuição da performance da célula, causado pelo aumento da resistência iônica e então dificuldade no processo de transporte. Atualmente, as membranas poliméricas mais amplamente utilizadas são baseadas em polímeros perfluorados comerciais, tais como Nafion[®] (Figura 1.5), Flemion[®], Dow[®] e Aciplex[®] (PERLES, 2008; SAVAGODO, 2004). A Nafion[®] consiste no polímero politetrafluoroetileno (PTFE), fase hidrofóbica e cadeias laterais de éter vinila com terminações sulfônicas ácidas (fase hidrofílica), que é quimicamente inerte em ambientes oxidantes e redutores (CARRETE, 2001). As cadeias de PTFE conferem estabilidade química e

mecânica enquanto os grupos terminais das cadeias laterais SO_3H favorecem a condutividade protônica (ISIDORO, 2010; MAURITZ, 2004). YOSHIMURA, (2009) e GHASSEMI (2011) apresentaram resultados envolvendo a condutividade iônica para polímeros aromáticos tendo grupos perfluorados sulfonados nas extremidades dessas cadeias laterais, revelando uma melhor condutividade. DORENBOS e SUGA (2009), simularam por meios computacionais e estatísticos processos de difusão de moléculas de água através da membrana Nafion[®] e verificaram que a presença dos grupos sulfônicos terminais na cadeia lateral auxiliam no processo de difusão das moléculas de água. Porém, é frequentemente observado que em células a combustível que são operadas por um longo período, processos de degradação física da membrana acontecem (GUO, 2012). Pesquisadores acreditam que as umidades dinâmicas nas células mudam constantemente o teor de água e a dimensão na membrana, gerando uma tensão induzida pela umidade, levando a degradação da mesma (GUO, 2012; SGRECCIA, 2010).

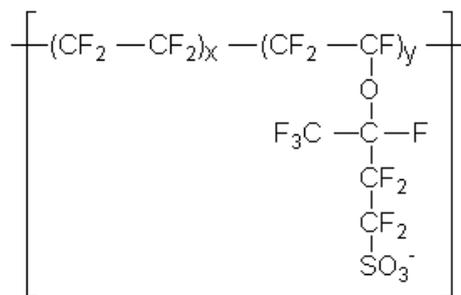


FIGURA 1.5- Estrutura química do Nafion[®].

Têm-se pesquisado melhorias nas estruturas das membranas e na condutividade, para isso têm-se produzido membranas compósitas. De acordo com CARRETTE (2001), essas membranas podem ser modificadas de diversas formas, reforçando membranas com componentes de PTFE como em membranas perfluorsulfônicas, impregnando membranas com soluções ou pós sólidos, com intuito de diminuir a permeabilidade dos gases reagentes. Outra

alternativa é a dissolução da membrana em um solvente adequado seguida de uma mistura em uma outra substância, que após a evaporação do solvente, pode ser usada como membrana.

1.2.2- Condutividade em PEMFC

A condutividade iônica em membranas perfluoradas se baseia na formação de agregados (*clusters*) de água ao redor dos grupos sulfonados da cadeia polimérica hidratada, aumentando a mobilidade dos prótons, como pode ser observado na Figura 1.6 (BROOKMAN, 1986). A hidratação da membrana perfluorada Nafion[®] ocorre com mudanças estruturais e na morfologia. O aumento do teor de água durante a hidratação da membrana ocorre pela expansão do tamanho dos *clusters*. Essa expansão acarreta em uma redistribuição espacial dos sítios sulfonados e um aumento na quantidade de água de hidratação por sítio iônico (MAURITZ, 2004; PERLES, 2008). Isso também foi observado por simulações computacionais e estatísticas realizadas por DORENBOS (2009). No estado hidratado, esses *clusters* atingem uma distância média de 5 nm entre si, chegando a possuir cerca de 1000 moléculas de água dentro de um único poro (PERLES, 2008). GIERKE (1981) e (1982), propôs em seu modelo e verificado por CHOU (2005), a existência desses canais hidrofílicos, que formam vias de percolação, caminhos contínuos através da membrana, os quais encontram-se completamente preenchidos com moléculas de água com diferentes graus de orientação. Essas vias de percolação controlam o processo de transporte iônico. A diminuição dessa hidratação reduz a condutividade da membrana, logo, manter a hidratação dessas membranas é uma das principais questões envolvendo a tecnologia das PEMFC (CARRETTE, 2001; GUO, 2012). Fatores que influenciam o conteúdo de água nas membranas são o arraste eletro-osmótico através da célula e a difusão reversa da água como produto do catodo para a membrana (CARRETTE, 2001).

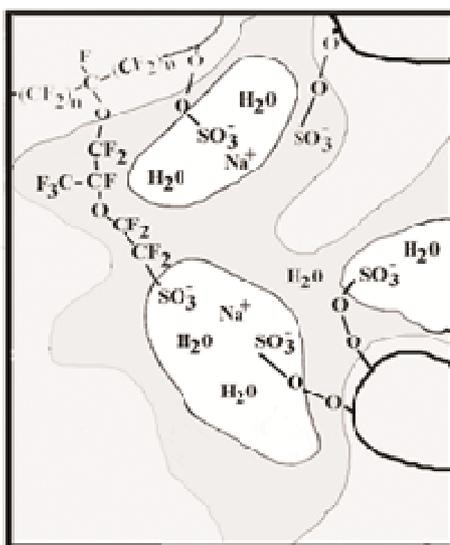


FIGURA 1.6- Formação de clusters aquosos em membranas de Nafion®
(BROOKMAN, 1986).

O processo de difusão de prótons pela membrana é conhecido por dois mecanismos: a) mecanismo de *Grotthus* e b) difusão molecular. A condutividade depende da química do próton. Como acontece a formação de canais preenchidos com moléculas de água devido ao comportamento hidrofílico de parte da cadeia polimérica da membrana, pode-se relacionar o mecanismo de transporte molecular e iônico à difusão no ambiente aquoso, dessa forma a difusão de prótons acontece pelos mesmos mecanismos pelos quais acontecem em água pura. (PERLES, 2008)

Mecanismo de *Grotthus* ou difusão estrutural ou ainda *proton hopping* é um modelo para justificar a mobilidade anômala dos prótons em meio aquoso. A condutividade acontece pela formação e quebra das ligações hidrogênio, migrando através de estruturas de *clusters* de água em equilíbrio, ocorrendo uma organização das moléculas de água vizinhas. Para as membranas sulfonadas, os prótons “saltam” de um sítio iônico hidrolisado para outro (Figura 1.7). Neste mecanismo temos a umidificação dos *clusters* iônicos, favorecendo a coalescência dos mesmos, gerando mecanismos para o processo de percolação,

para que o transporte de prótons aconteça. (ISIDORO, 2010; PEIGHAMBARDUST, 2010; PERLES, 2008; MAURITZ, 2004).

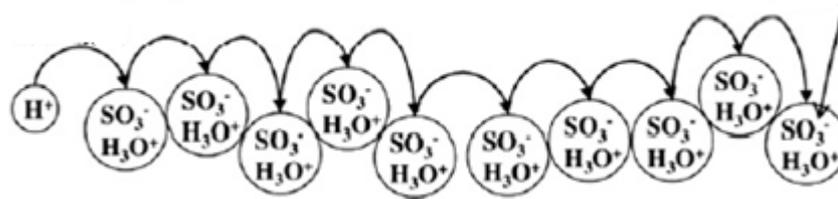


FIGURA 1.7- Mecanismo de Grotthus em Membranas Sulfonadas
(PEIGHAMBARDUST, 2010).

Segundo PERLES (2008), conforme a membrana é desidratada, a fase hidrofílica correspondente torna-se menor e assim as interações água-água são reduzidas, as ligações hidrogênio são enfraquecidas e por fim desfavorece a difusão estrutural ou mecanismo de *Grotthus*. Para um rápido mecanismo do tipo *Grotthus*, defeitos protônicos e a capacidade de fornecer fortemente funções receptoras e doadoras de prótons mesmo em outro ambiente não polar, devem existir. Este último evita os fortes efeitos de solvente que tendem a suprimir as reações de transferência de prótons. Heterociclos como imidazol e pirazol são promissores nesse respeito, graças ao caráter básico do nitrogênio atuando como forte receptor de prótons formando portadores de carga protônicos com os grupos sulfônicos, $(C_3H_3NH_2)^+$ (KREUER, 1998).

No processo de difusão veicular (Figura 1.8) os prótons são transportados por um veículo que o carrega de um ponto a outro dentro de um meio contínuo. Em um meio aquoso os transportadores são as moléculas de água. Essas moléculas de água ao difundirem-se levam os prótons que estão solvatando. O principal fator da formação do mecanismo veicular é a existência de volumes livres dentro da cadeia polimérica da membrana que permite a transferência dos prótons hidratados através da membrana. (PERLES, 2008; PEIGHAMBARDUST, 2010).

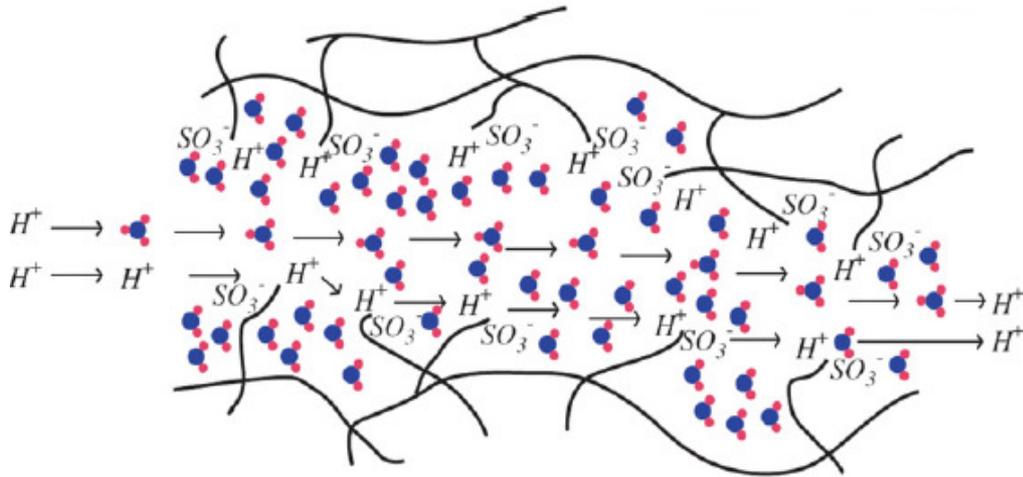


FIGURA 1.8- Mecanismo de difusão veicular de prótons
(PEIGHAMBARDOUST, 2010).

Os processos de transporte iônico são influenciados pelo gerenciamento do teor de umidade das células quando em operação, já que se sabe que o melhor desempenho da condutividade é influenciado pelo teor de umidade, portanto quanto ao transporte de água, o mesmo é dado por dois principais tipos, o fluxo eletro-osmótico e a difusão reversa (ISIDORO, 2010; PEIGHAMBARDOUST, 2010; PERLES, 2008).

Segundo PERLES (2008), o fluxo de água através da membrana pode afetar o desempenho da célula de algumas maneiras, como a desidratação das regiões da membrana localizadas no lado do cátodo, afetando a condutividade de prótons. O fluxo de água pode promover o acúmulo de água no catodo dificultando a difusão de gás O_2 . Pode também minimizar os efeitos do fluxo eletro-osmótico pela difusão de retorno da água, já que esses processos acontecem em sentidos contrários na célula.

O fluxo eletro-osmótico é o fluxo de solvente da esfera de solvatação de um íon, quando este migra em função de um campo elétrico através de uma membrana, na ausência de diferença de potencial químico do solvente. Os prótons originados da oxidação no anodo são hidratados pelas moléculas de água e migram para o cátodo devido à diferença de potencial

existente entre as meias células. A difusão de retorno é dada pela diferença de concentração de água entre as duas meias células, já que água é produto da reação que ocorre no cátodo, funcionando como força-motriz para que ocorra a difusão da água no sentido contrário ao fluxo eletro-osmótico (PERLES, 2008).

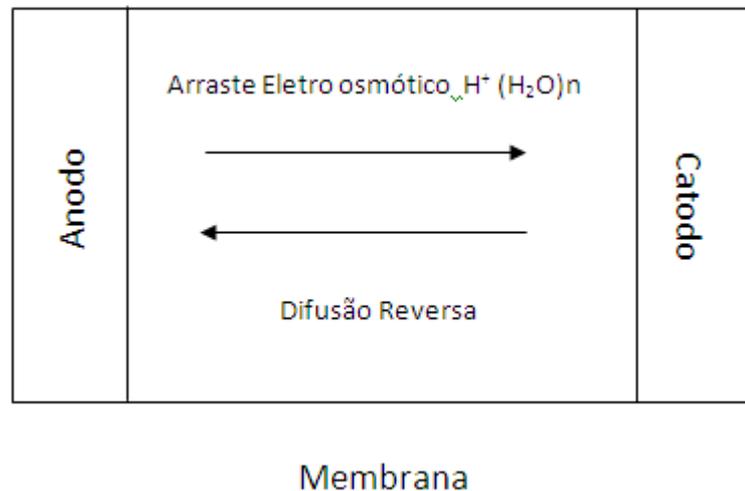


FIGURA 1.9- Fluxo eletro osmótico e Difusão Reversa.

1.2.3- Limitações das PEMFC

Apesar da ampla utilização das membranas baseadas em polímeros perfluorados, três fatores limitam seu uso em PEMFC baseadas em metanol: a) elevada permeabilidade ao metanol; b) utilização sob temperaturas inferiores a 80°C; c) elevado custo da matéria-prima (US\$ 800 – 2.000 por m²). Membranas poliméricas normalmente tem uma faixa restrita de temperatura em que são estáveis. Elevadas temperaturas de operação garantem um aumento na cinética das reações, mas levam à desidratação das membranas e a conseqüente perda da capacidade de transportar íons. Além disso, a temperatura de transição vítrea dos polímeros perfluorados se encontra na faixa de 100°C – 130°C, podendo ocorrer à perda da estabilidade mecânica das membranas em temperaturas acima de 80°C.

A degradação das propriedades das membranas perfluorosulfônicas a temperaturas elevadas é um grande inconveniente. A condutividade de uma membrana em uma célula que opera a 80°C chega a ser 10 folds menor do que as que atuam a 60°C. Além disso, em temperaturas acima de 80°C temos a diminuição da afinidade por água, visto a perda da umidade, diminuição da resistência mecânica devido ao amolecimento da cadeia principal do polímero e aumento de perdas parasitas através da alta permeação de combustíveis. As membranas Nafion[®] aplicada em células a combustível a metanol apresentam um valor de permeabilidade elevados a 80°C, tornando-a menos adequada para o uso nesses tipos de célula (SMITHA, 2005). A condutividade a prótons das membranas Nafion[®] sofrem fortemente a temperaturas acima de 90°C. Normalmente as propriedades de barreira são insuficientes quando se trata de metanol como combustível (JANNASCH, 2003). Com o aumento da temperatura pode acontecer a dessulfonação das membranas que sofreram essa modificação e assim redução no processo de transporte de prótons, a informação a respeito de quando se dá o processo de dessulfonação pode nos oferecer idéias sobre a estabilidade da membrana a altas temperaturas (PEIGHAMBARDOUST,2010). Embora as condições de operação para a Nafion[®] estejam em torno de 80°C existem vantagens na utilização, por exemplo, em 100°C para aplicações em transportes (KALAPOUS, 2007).

O teor de umidade e a temperatura de operação das células a combustível estão associadas entre as altas e baixas potências. Normalmente, células que operam com razões estequiométricas fixas, operam a baixas correntes implicando uma célula relativamente fria e úmida. Ao contrário, células que operam a altas correntes implicam em células quentes e secas (BORUP, 2007). O inchamento de sítios hidrofílicos, ionômeros, pela absorção da água devido a condições de alto teor de umidade relativa pode levar a tensões dentro da membrana, levando a possíveis falhas mecânicas na mesma (GUO, 2012; SGRECCIA, 2010; BORUP, 2007).

Considerando a importância da temperatura no transporte de água, sabe-se que o fluxo eletro-osmótico é influenciado pela temperatura. Essa relação é direta, pois os poros e canais do polímero expandem com o aumento de temperatura, principalmente acima da T_g no caso da Nafion[®] onde a perda da cristalinidade da cadeia hidrofóbica permite maior expansão, admitindo que mais água adentre os poros e canais. A temperatura também pode afetar o mecanismo de difusão estrutural, pois dificulta a formação de *clusters* de água, acarretando no desfavorecimento da transferência de prótons por esse mecanismo (PERLES, 2008).

Células a combustível que atuam a altas temperaturas oferecem diversas vantagens como alta condutividade a prótons, baixo coeficiente de fluxo eletro-osmótico, boa estabilidade química e térmica, boas propriedades mecânicas, e baixo custo. Devido a essas características membranas que atuam a altas temperaturas (100 – 200°C) têm tido preferência sobre as que atuam a baixas temperaturas (BOSE, 2011).

1.2.4- Tipos de Membranas Trocadoras de Íons

Como alternativa ao uso das membranas comerciais de polímeros perfluorados, vários grupos de pesquisa alteram a microestrutura local polimérica de forma a introduzir grupos transportadores de íons e manter em níveis adequados a estabilidade mecânica e a permeabilidade ao álcool. SMITHA (2005) e PEIGHAMBARDoust (2010) afirmam que o desenvolvimento de membranas trocadoras de prótons pode ser classificado de acordo com os materiais utilizados em suas sínteses:

Membranas Perfluoradas: estrutura perfluorada atacada por grupos ácidos sulfônicos. Como exemplo temos o Nafion[®], produzida pela

DuPont[®] e preferencialmente utilizada em células a combustível. Flemion[®] produzida pela Asahi Glass e Aciplex-S[®] produzida pela Asahi Chemical.

Membranas de Hidrocarboneto: Fiada principal de cadeia alifática. Permitem algumas vantagens em comparação as membranas perfluoradas. Comercialmente são mais baratas e permitem a introdução de grupos polares na cadeia principal para favorecer a absorção de água. Podemos exemplificar com o copolímero poli(butadieno-*bl*-estireno) (SMITHA, 2005).

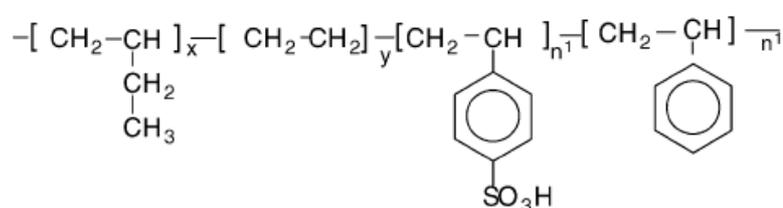


FIGURA 1.10- Copolímero Poli(butadieno-*bl*-estireno) (SMITHA, 2005).

Membranas de Polímeros Aromáticos: A aplicação de polímeros aromáticos visa à melhora da estabilidade térmica a elevadas temperaturas. Os hidrocarbonetos podem ser incorporados diretamente na cadeia principal do polímero de hidrocarboneto ou polímeros modificados com grupos volumosos para torná-los adequados para a condução protônica.

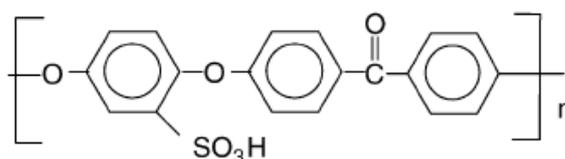


FIGURA 1.11- Poli(éter-éter cetona) sulfonada, SPEEK (SMITHA, 2005).

Complexos ácido-base: Têm sido considerado como uma alternativa para aplicação em membranas pois podem manter a alta condutividade a altas temperaturas sem sofrerem efeitos de desidratação. Normalmente, os complexos ácido-base para membranas em células a

combustível envolvem a incorporação de um componente ácido numa base de polímero alcalino com o intuito de favorecer a condução de prótons.

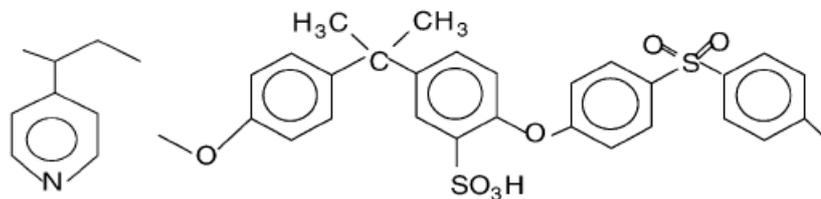


FIGURA 1.12- Polímero Básico e Ácido respectivamente (SMITHA, 2005).

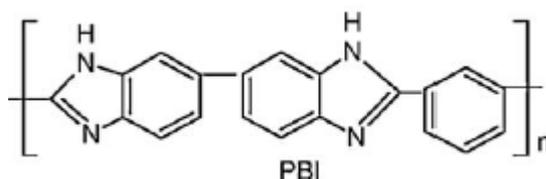


FIGURA 1. 13- Polibenzimidazolona (BOSE, 2011).

A Tabela1.4 abaixo resume a relação entre as estruturas, propriedades e performance para os grupos citados anteriormente.

TABELA 1.4- Relação entre categoria, estrutura, propriedade físicas e performance (Adaptado, SMITHA, 2005).

Categoria	Estrutura	Propriedades Físicas	Performance
Membranas perfluoradas	Espinha dorsal perfluorada; Cadeia lateral fluorocarbono; <i>Clusters</i> iônicos consistindo de íons ácidos sulfônico das cadeias laterais.	Resistentes e estáveis tanto em ambientes oxidantes como redutores	Durável até 60.000h de utilização
Membranas parcialmente fluoradas	Base de fluorocarbono; Cadeia lateral de hidrocarbonetos ou aromáticos; enxertados na espinha dorsal, que podem ser modificados	Relativamente mais resistentes que as anteriores, mas degradam-se rapidamente	Menos durável que as anteriores; Baixo desempenho; Quando modificadas adequadamente, consideráveis resultados de condutividade
Membranas de hidrocarbonetos não fluorados	Base de hidrocarboneto, modificada com grupos polares	Boa estabilidade mecânica, mas baixa estabilidade química e térmica	Baixa condutividade de prótons; Baixa durabilidade devido ao inchaço obtido pela incorporação de grupos polares na matriz polimérica
Membranas aromáticas não fluoradas	Base aromática, tipicamente modificada com grupos polares e sulfônicos	Boa resistência mecânica e química e termicamente estável mesmo a altas temperaturas	Boa absorção de água; Condutividade relativamente alta de prótons
Membranas de blendas ácido-base	Incorporação de um componente ácido em uma base de polímero de caráter alcalino	Estável em ambientes oxidantes, redutores e acidificados; Alta estabilidade térmica	Boa estabilidade dimensional; Condutividade a prótons comparável ao Nafion; Durabilidade em estudo

Como citado anteriormente, uma das alternativas explorada é a sulfonação de polímeros vítreos com baixa densidade de empacotamento, como o poli(éter-éter cetona) – PEEK, poli(étersulfona) – PES, poli(fenilquinoxalina) – PPQ e poli(benziimidazol) – PBI (PU 2004; KAWAHARA, 2000; LI, 2003). Ao contrário das membranas perfluoradas, a condutividade iônica nestes polímeros é independente da presença de água. Logo, a inserção de sítios contendo cargas fixas, que temporariamente podem receber ou liberar íons em movimento pode ser alcançada através da sulfonação das cadeias poliméricas. Por apresentarem grupos fenila volumosos e apresentarem elevada temperatura de transição vítrea, os volumes livres intrínsecos aumentam a capacidade

difusional dos íons ao longo da matriz polimérica ao mesmo tempo em que diminuem a permeabilidade aos alcoóis. Entretanto, a modificação química das matrizes poliméricas via sulfonação deve apresentar níveis de controle elevados, pois os métodos convencionais incluem a utilização de ácido sulfúrico ou sulfato de acila, que podem levar a degradação das cadeias poliméricas durante o processo, resultando em perdas nas propriedades desejadas (BASTOS, 2005).

Dentro do quadro apresentado, o principal desafio atual no desenvolvimento de PEMFC é a utilização a temperaturas elevadas, uma vez que a desidratação das membranas pelo aumento da temperatura resulta na diminuição do teor de água nas membranas e, conseqüentemente, na condutividade iônica.

Uma interessante estratégia seria a utilização de membranas poliméricas com elevada estabilidade térmica que contenham um condutor iônico não-aquoso, que pode aumentar o desempenho da membrana no contexto da condutividade. Líquidos iônicos têm sido propostos como solução para a superação dos problemas envolvendo a perda de água com a temperatura, entre eles, sais de imidazolina (NEVES, 2010).

Com o exposto anteriormente, este projeto consiste na conciliação de um polímero estável termicamente como o policarbonato de bisfenol-A com a devida incorporação de um condutor iônico não-aquoso como os líquidos iônicos baseados em sais de imidazolina, buscando a superação de alguns empecilhos recorrentes às células a combustível. Além disso, pretende-se avaliar quais as alterações estruturais podem ocorrer com a inserção dos LIs na matriz polimérica.

1.3- Policarbonato – PC

Reações entre poli-hidroxi e ácidos polibásicos originam polímeros de condensação contendo grupos ésteres (-COO-). Devido à presença desses grupos funcionais, esses materiais são conhecidos como poliésteres, encontrando diversas aplicações entre elas, fibras, revestimentos de superfície, plastificantes, resinas de laminação e borrachas. Pela reação de poli-hidroxi com derivados de ácido carbônico, uma série de polímeros podem ser relatados com ligações carbonato (-OC(=O)O) (BRYDSON, 1999). Os policarbonatos (Figura 1.14) são uma variedade de poliésteres termoplásticos, baseiam-se na constituição de ácido carbônico, substituído pelo mais convencional dos compostos como o adípico, sebácico ou ácido ftálico, e o difenol (MURAKAMI, 2000).

Einhorn em 1898 preparou pela primeira vez o policarbonato, pela reação de dihidroxibenzenos, hidroquinona e resorcinal, em solução aquosa com fosfogênio na presença de tolueno. Em 1941, Whinfield e Dickson anunciaram a descoberta de uma fibra de poli(etileno tereftalato). Movido pelo sucesso desse polímero desenvolvido, Schnell e colaboradores da Farbenfabriken Bayer, iniciaram um programa de pesquisa de outros polímeros aplicados, contendo anéis aromáticos na cadeia principal. Um policarbonato aromático a partir do bisfenol A, com derivados de ácido carboxílico foi sintetizado. O polímero obtido tratou-se do primeiro policarbonato com potencial aplicação industrial. A partir de 1958 o policarbonato de bisfenol A estava sendo produzido não somente pela empresa alemã como também pela General Electric Company nos EUA (MURAKAMI, 2000; BRYDSON, 1999).

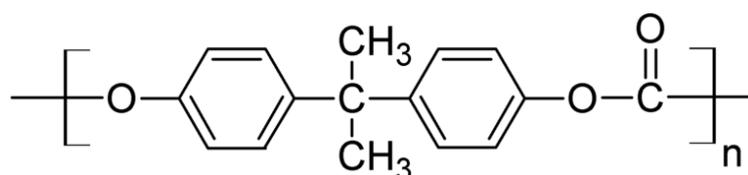


FIGURA 1. 14- Policarbonato de Bisfenol A (PC).

Entre as mais conhecidas vias de síntese do policarbonato estão a polimerização por reação de transesterificação e polimerização via reação direta. Ambas utilizadas na obtenção de polímero com alta massa molar (MURAKAMI, 2000; BRYDSON, 1999).

Os processos de polimerização a partir do bis(fenolcarbonato) de bisfenol-A, começam pela clivagem térmica do grupo fenólico terminal. Como exemplo de polimerização por transesterificação (Figura 1.15), podemos citar a reação entre o derivado difenólico citado anteriormente e o difenil carbonato. A alta viscosidade do fundido devido à inflexibilidade das cadeias poliméricas, graças à presença de anéis aromáticos, limita a obtenção do polímero com alta massa molar, embora um polímero de massa molar numérica média de 50.000 g mol⁻¹ pode ser obtido com equipamento especial.

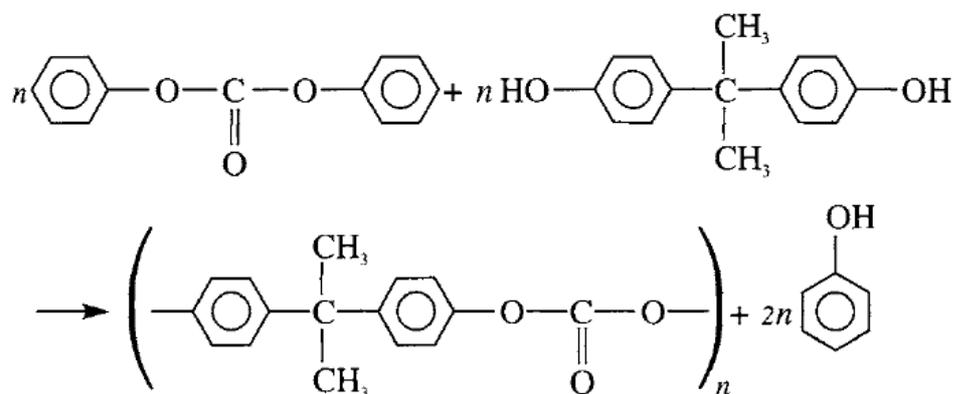


FIGURA 1.15- Exemplo de polimerização por transesterificação (BRYDSON, 1999).

No entanto o policarbonato de alta massa molar pode ser mais facilmente obtido pelo método direto ou fosgenação direta (Figura 1.16). Neste método temos a reação pelo derivado difenólico e diácidos clorados, nesse caso, o fosgênio. Inicialmente o bisfenol A é dissolvido em piridina, em seguida o fosgênio é borbulhado na solução, precipitando hidrocloreto de piridina. Com o aumento da viscosidade da solução polimérica, o polímero é recuperado com a

adição de um solvente como metanol que dissolve o hidrocloreto de piridina e precipita o polímero.

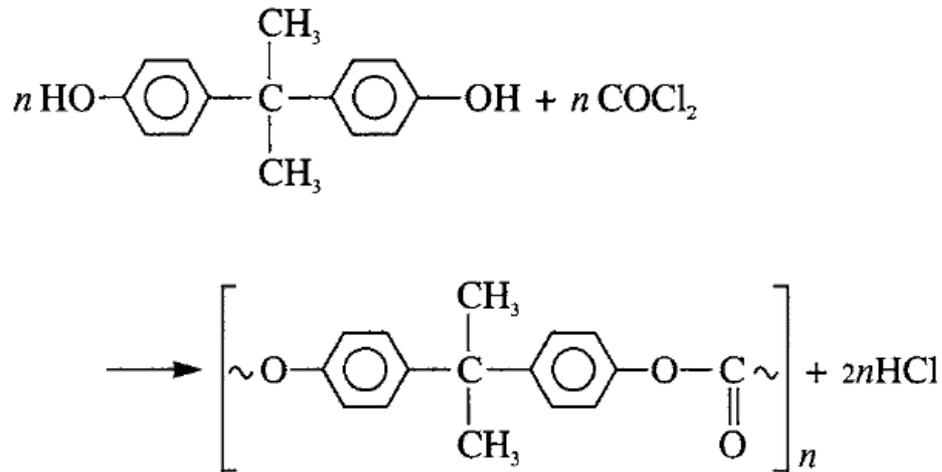


FIGURA 1.16- Exemplo de Polimerização por Reação Direta (BRYDSON, 1999).

Um estudo da estrutura molecular do policarbonato de bisfenol A nos permite fazer uma previsão bastante precisa das propriedades do polímero. Os fatores mais relevantes são citados abaixo (BRYDSON, 1999):

- A molécula possui estrutura simétrica e então questões de estereoespecificidade não se justificam;
- Os grupos carbonatos polares são separados por grupos de hidrocarbonetos aromáticos;
- A flexibilidade da cadeia é restringida graças à presença anéis benzeno;
- A unidade de repetição da molécula é bastante longa.

O tipo de configuração, simetria, da cadeia do policarbonato, o faz um material de natureza tipicamente amorfa, necessita de um longo período de tempo para se ordenar, recebendo a classificação de polímero cristalizável. O

grau de cristalização e o tamanho das estruturas cristalinas diminuem com o aumento da massa molar do polímero. Esses efeitos são associados com tanto a rigidez da molécula quanto pelas longas unidades de repetição (BRYDSON, 1999; LAMERS, 1992; BILLMEYER, 1984).

Referências (LAMERS, 1992; PAUL, 1991; POLIKS, 1990) quanto à estrutura do policarbonato ao nível conformacional, o classificam do tipo helicoidal torcida (Figura 1.17).

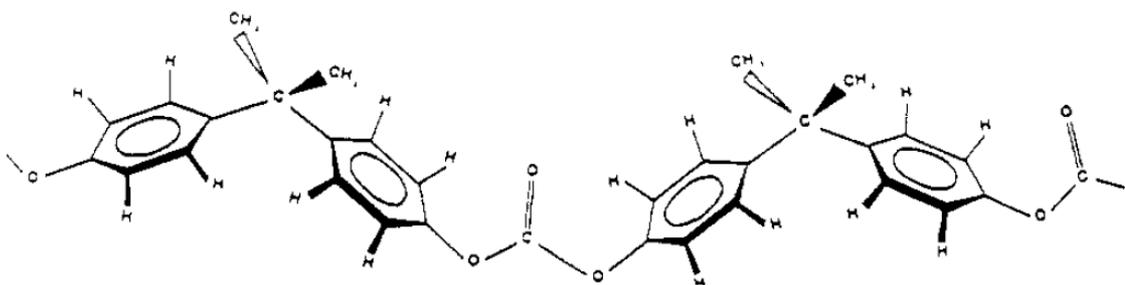


FIGURA 1.17- Estrutura conformacional do policarbonato (PAUL, 1991).

Quanto às superestruturas do policarbonato, alguns autores (HO, 1998; RADHAKRISHNAN, 1994; SCHORN, 1986), demonstraram por microscopia eletrônica de varredura e ótica, estruturas ordenadas do tipo lamelas, fibrilas e esferulitos. A cristalização do PC é um processo demorado. A alta rigidez da cadeia do PC garante uma natureza amorfa no material. Temperatura de 190°C por um dia é necessário para o desenvolvimento do primeiro cristalito de PC simples e uma semana ou mais para obter um material cristalino com superestrutura esferulita (JI, 1995). Para a formação dessas superestruturas é necessário submeter o polímero a alguns tratamentos especiais, visto que as regiões ordenadas em policarbonato de bisfenol A compreende a 10-30% da massa total do polímero. Como exemplo de tratamentos especiais, podemos citar o *annealing*, que é o tratamento térmico entre as temperaturas de T_g e T_m do polímero, por um longo período de tempo (MURAKAMI, 2000; JI, 1995; RADHAKRISHNAN, 1994). Tratamentos como a cristalização induzida

por solvente líquido (SINC) e cristalização induzida por vapor de solvente (VINC) utilizam um solvente como agente de indução da cristalização. O solvente deve interagir com o material polimérico favorecendo o aumento da mobilidade dos segmentos da cadeia, levando ao reordenamento do polímero numa forma parcialmente cristalina. Essas duas técnicas permitem a obtenção de estruturas ordenadas em um curto período de tempo, devido ao possível inchamento seguido de plasticização da matriz polimérica. Dessa forma, as macromoléculas adquirem mobilidade suficiente para se ordenarem e formarem as superestruturas (MURAKAMI, 2000; RADHAKRISHNAN, 1994).

1.3.1- Propriedades do PC

O policarbonato possui lugar de destaque no comércio de Polímeros de Engenharia, devido suas propriedades únicas. O PC surgiu no final da década de 50, e seu consumo está em constante crescimento. Entre as propriedades únicas do PC estão à transparência óptica, elevada resistência mecânica, estabilidade térmica, tenacidade e propriedades elétricas. Estas propriedades são contribuições da ordem relativa na região amorfa e considerável desordem na região cristalina. Quanto a sua utilização, tem sido direcionado na forma pura (chapas, lâmina, peças transparentes para linha branca, etc), em blendas poliméricas e em compostos, como cargas minerais e fibras de vidro (FENG, 2012; DULCINI, 1994, BILLMEYER, 1984). O PC apresenta propriedades físicas semelhantes aos polímeros amorfos a temperatura ambiente, porém suas propriedades de resistência ao impacto e módulo elástico estão muito acima dos polímeros similares. Esta característica é incomum visto que termoplásticos amorfos são normalmente vítreos e rígidos abaixo da T_g , ou seja, apresentam fratura frágil (DULCINI, 1994). A Tabela 1.5 abaixo elucida algumas das propriedades do policarbonato de bisfenol A.

TABELA 1.5- Propriedades Gerais do Policarbonato de Bisfenol-A
(MURAKAMI, 2000).

Propriedades	Valores
Densidade (g/cm ³)	1,20 (amorfo) 1,30 (cristalino)
Resistência à flexão (Kg/cm ²)	1100-1200
Resistência ao impacto, sem entalhe (cm.Kg/cm ²)	Não quebra
Resistência à compressão (Kg/cm ²)	790-840
Tensão de escoamento (Kg/cm ²)	625
Módulo de elasticidade (Kg/cm ²)	25
Elongação na ruptura (%)	
No escoamento	5-7
Na flexão	>60
Inflamabilidade	Auto-extingüível
Absorção de água (%)	0,15

No que se refere à aplicação do polímero policarbonato como membranas de troca iônica em células a combustíveis, SMITHA (2003) e co-autores, realizaram a sulfonação de alguns polímeros comerciais de cadeia principal aril entre eles o PC, e processaram as membranas via *casting* e evaporação de solvente. Com a modificação do policarbonato esses autores conseguiram encontrar propriedades desejáveis requeridas para a aplicação com célula combustível como alta capacidade de troca iônica, resistência a tração (157 N/mm²), estabilidade térmica (T_g = 120°C), além de uma baixa afinidade para metanol (% sorção = 2,97). Porém como citado anteriormente, BASTOS (2005) reporta que a modificação via sulfonação deve apresentar níveis de controle elevado, para que não ocorra perda das propriedades desejadas.

Neste projeto de mestrado, a modificação do policarbonato de bisfenol A, será realizada pela incorporação de sais orgânicos que se encontram

fundidos em temperatura ambiente, recebendo o nome de líquidos iônicos. Esses LIs apresentam uma série de características atrativas para a sua aplicação em membranas poliméricas.

1.4- Líquidos Iônicos – LI

Líquidos iônicos 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 (LU, 2009).

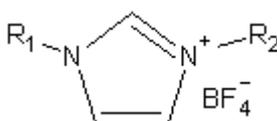


FIGURA 1. 18- Tetrafluorborato de Imidazolina.

Possuem várias propriedades interessantes, como baixa inflamabilidade, elevada estabilidade térmica e elevada condutividade iônica até a sua temperatura de decomposição (MARCERREYES, 2011; LU, 2009). Líquidos iônicos são considerados não-voláteis, uma vez que suas pressões de vapor à temperatura ambiente são mínimas, sendo dessa forma promovido majoritariamente como “solvente verde”, porém tendo aplicações em catalises, eletroquímica, nanotecnologia, entre outras (MARCERREYES, 2011).

Atualmente os líquidos iônicos na ciência de polímeros têm sido utilizados e estudados principalmente como meios de polimerização por diversas vias, incluindo, por exemplo, a convencional via radicalar. Entretanto os LIs não se limitam apenas aos processos de polimerização, mas também são investigados como *templates* para polímeros porosos e componentes de matrizes poliméricas (LU, 2009).

Existem duas novas áreas de aplicação referentes aos líquidos iônicos suportados. No primeiro caso, temos a presença desses LIs ligados covalentemente através de um agente ligante ao polímero ou a superfícies inorgânicas ou partículas, nesse caso pode-se ter a mudança em alguma característica desses LIs, mas na maioria dos casos não acontece. O segundo caso de aplicação de LIs suportados acontece em membranas poliméricas, matrizes porosas, partículas ou *bulk*. Esses materiais absorvem o líquido iônico por solubilização ou embebição do LI dentro da respectiva matriz. A alta densidade de carga que pode ser oferecida por esses LIs pode favorecer a sua condutividade iônica e assim a sua aplicação em materiais como membranas para sensores, células a combustível e tecnologia de baterias (LU, 2009). NEVES (2010) realizou a incorporação de LIs em membranas Nafion[®] pelo processo de imersão dessas membranas em soluções dos LIs por períodos pré-estabelecidos. A monitoração da incorporação do LI na membrana foi realizada pelas medidas de pH e condutividade das soluções dos mesmos onde estavam imersas as membranas. Verificaram que é possível obter membranas com propriedades adaptadas de acordo com o líquido iônico utilizado e o grau de incorporação. FRIESS (2012) realizou a incorporação de LI por agitação, seguida pela evaporação de solvente, relacionando a presença do LI com as modificações nas propriedades de transporte de gases, como permeação e difusão.

Imidazolina e seus sais são alguns dos mais estudados líquidos iônicos, como N-vinilimidazolina (CARLISLE, 2012), 1-etil-3-metilimidazolina (FRIESS, 2012), 1-butil-3-metilimidazolina; 1-octil-3-metilimidazolina (NEVES, 2010). A natureza polar do anel de imidazolina, contendo dois nitrogênios separados por um grupo metilênico, pode levar a interações via ligação hidrogênio a partir do hidrogênio da amina (doador) ou do hidrogênio da imina (aceptor), como pode ser visto na Figura 1.19.

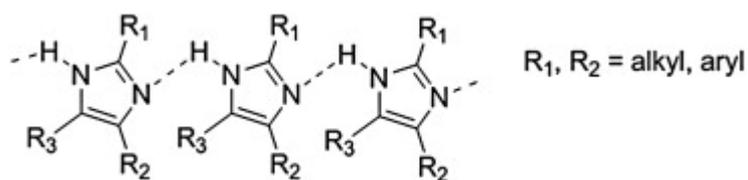


FIGURA 1.19- Estrutura química de imidazolina (BREDAS, 1984).

Esta estrutura permite a alquilação da amina secundária da imidazolina através da desprotonação do hidrogênio da amina com uma base e seguindo-se do ataque de haletos de alquila. O segundo nitrogênio é subsequentemente alquilado em uma posterior reação de alquilação com haletos de alquila. A Figura 1.20 resume a estratégia para a síntese de sais de imidazolina alquídicos contendo hidroxilas.

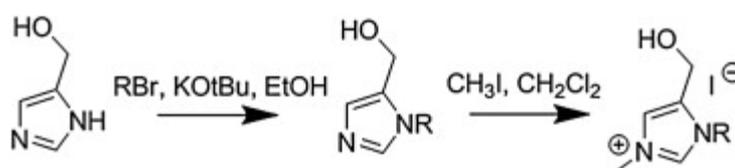


FIGURA 1.20- Exemplo de rota química para obtenção de sais de imidazolina (EL SEOUD, 2007).

Outro exemplo de síntese de um sal de líquido iônico está representado na Figura 1.21 abaixo. Envolvendo a condensação entre 1-clorobutano com N-metilimidazolina, produzindo cloreto de 1-butil-3-metilimidazolina.

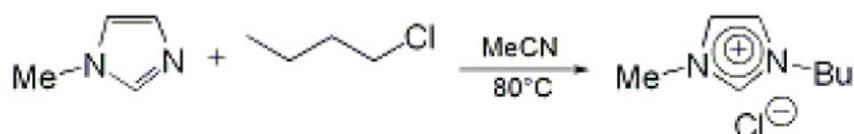


FIGURA 1.21- Rota química de síntese do cloreto de 1-butil-3-metilimidazolina (DUPONT, 2004).

Logo, ao combinar a capacidade de formação de íons e contra-íons de natureza orgânica, fácil manipulação por se apresentar no estado líquido e elevada estabilidade térmica, líquidos iônicos baseados em sais de imidazolina possuem elevada perspectiva para o uso como *clusters* extrínsecos, resultado em membranas poliméricas com excelentes propriedades de condutividade iônica. Poucos trabalhos na literatura estão disponíveis em relação à incorporação de líquidos iônicos na matriz polimérica. Além de NEVES (2010), citado anteriormente, FRIESS (2012), incorporou sal de imidazolina em poli(vinilideno fluoreto-co-hexafluorpropileno) e YANG (2011), que realizou a incorporação do cátion 1-butil-3-metilimidazolina com contra-íons OH^- e Cl^- a elevadas temperaturas em membranas Nafion[®] previamente protonadas. A incorporação processou-se com a imersão das membranas Nafion[®] previamente secas nos respectivos líquidos iônicos. A maioria dos demais artigos concentra-se na obtenção de membranas baseadas na polimerização de líquidos iônicos (CARLISLE, 2012; JINGSHUAI, 2012) ou na preparação de membranas líquidas (LOZANO, 2011; VANGELI, 2010; FORTUNATO, 2004).

Desta forma, este projeto de pesquisa pode colaborar no sentido de se contribuir na caracterização de sistemas poliméricos com elevada condutividade iônica e estabilidade térmica, facilidade de processamento e atuação como barreira a metanol.

1.5- Propriedades de Transporte

1.5.1- Introdução e Força Motriz

Como já mencionado uma membrana é definida como uma espécie de barreira permeável entre duas fases homogêneas. Partículas ou moléculas são transportadas de uma fase para outra devido a uma força motriz que atua nessas espécies. A extensão dessa força é determinada pelo gradiente de potencial, através da membrana (ΔX) dividida pela espessura desta (l).

$$forçamotriz = \frac{\Delta X}{l} [N/mol]$$

No transporte passivo, os componentes são transferidos de um alto potencial para um baixo potencial. A força motriz é esse gradiente de potencial, $\frac{\partial X}{\partial x} \approx \frac{\Delta X}{\Delta x}$. Assim a força motriz média é igual à diferença de potencial através da membrana dividida pela espessura.

$$F_{média} = - \frac{\Delta X}{l}$$

Se não existir uma força externa atuando no sistema, o equilíbrio será então atingido quando a diferença de potencial for zero. Quando uma força dirigente é mantida constante, um fluxo constante ocorrerá pela membrana após estabelecimento do estado estacionário. Uma relação de proporcionalidade entre fluxo (J) e força motriz (X) pode ser representada:

$$fluxo (J) = fator\ de\ proporcionalidade\ (A) \times força\ motriz\ (X)$$

O fator de proporcionalidade determina o quão rápido o componente é transportado pela membrana, ou, é uma medida da resistência exercida pela membrana.

Componentes também podem ser transportados contra seus gradientes de potencial, isso é apenas possível quando energia é adicionada ao sistema, por exemplo, resultado de uma reação química. No caso de misturas de múltiplos componentes, o fluxo frequentemente não pode ser descrito por simples equações fenomenológicas porque os componentes individuais não permeiam independentemente um do outro. Por exemplo, uma diferença de pressão através da membrana resulta no fluxo do solvente, mas também fornece um fluxo de massa e o desenvolvimento de um gradiente de concentração do soluto.

O transporte através de uma membrana acontece quando uma força motriz atua nos componentes individuais no sistema. A força motriz é uma diferença de potencial químico ou elétrico que surge como resultado das diferenças de pressão, concentração, temperatura ou potencial elétrico. A maioria dos transportes ocorre devido à diferença de potencial químico $\Delta\mu$. Em condições isotérmicas, a pressão e a concentração contribuem para o potencial químico do componente denominado i em uma mistura, conforme equação abaixo:

$$\mu = f(T, P, a \text{ ou } c)$$

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i + V_i P$$

A diferencial do potencial químico pode ser dada pela diferenciação na composição e pressão:

$$\Delta\mu_i = RT \ln \Delta a_i + V_i \Delta P$$

A concentração ou composição é dada em termos da atividade, a_i , a fim de expressar a não-idealidade, onde:

$$a_i = \gamma_i x_i$$

γ_i é o coeficiente de atividade e x_i a fração molar, para soluções ideais γ_i é igual a um e a_i igual a x_i .

Se o potencial elétrico é considerado, além do potencial químico, como força motriz em condições ideais $x_i = a_i$ e $\Delta \ln x_i = \frac{1}{x_i}$, a força motriz média, torna-se:

$$F_{m\acute{e}dia} = \frac{RT}{l} \frac{\Delta x_i}{x_i} + \frac{z_i F}{l} \Delta E + \frac{V_i}{l} \Delta P$$

Os processos de transporte não podem ser considerados como processos de equilíbrio termodinâmico e então apenas a termodinâmica de processos irreversíveis pode ser usada para descrever o transporte de membranas. Nos processos irreversíveis energia livre é dissipada continuamente, se uma força motriz é mantida e entropia é produzida. A taxa de entropia aumenta devido à irreversibilidade do processo e é dado pela função dissipação ϕ . Esta pode ser expressa como a somatória de todos os processos irreversíveis que podem ser descritos como produto do fluxo (J) referente ao transporte de massa, calor ou corrente elétrica e força (X).

$$\phi = T \frac{dS}{dt} = \sum J_i X_i$$

Pode ser assumido que cada fluxo é linearmente relacionado às forças e vice-versa.

$$J_i = \sum L_{ij} X_j$$

Se a força motriz é o gradiente de potencial químico, então:

$$J_1 = L_1 X_1 = -L_1 \frac{d\mu_1}{dx}$$

No caso de transporte de dois componentes, existem duas equações de fluxo com quatro coeficientes. Tendo-se como força motriz apenas o potencial químico:

$$J_1 = -L_{11} \frac{d\mu_1}{dx} - L_{12} \frac{d\mu_2}{dx}$$

$$J_2 = -L_{21} \frac{d\mu_1}{dx} - L_{22} \frac{d\mu_2}{dx}$$

Os subscritos (11) e (22) referem-se ao fluxo do componente sob seu próprio gradiente, enquanto que, o (12) refere-se a contribuição do gradiente do componente 2 para o fluxo do componente 1, representa o efeito de influência de um componente sobre o outro. Para o subscrito (21) têm-se o mesmo raciocínio. Como $L_{12} = L_{21}$ apenas três coeficientes fenomenológicos devem ser considerados. Normalmente o fluxo de um componente aumenta o fluxo do segundo componente, porém resultando em uma diminuição na seletividade.

As características de uma membrana em sistemas de não-equilíbrio termodinâmico podem ser descritos em termos de três coeficientes ou parâmetros de transporte. A permeabilidade do solvente, L ; a permeabilidade do soluto, ω ; e o coeficiente de reflexão σ . A função de dissipação (produção de

entropia) em uma solução aquosa diluída é a soma do fluxo do solvente e do soluto multiplicado por suas forças motrizes.

$$\phi = J_{\text{água}}\Delta\mu_{\text{água}} + J_{\text{soluto}}\Delta\mu_{\text{soluto}}$$

A diferença de potencial químico para o solvente água é:

$$\Delta\mu_{\text{água}} = \mu_{\text{água},2} - \mu_{\text{água},1}$$

$$\Delta\mu_{\text{água}} = V_{\text{água}}(P_2 - P_1) + RT(\ln a_2 - \ln a_1)$$

Aqui o subscrito (1) refere-se à fase 1, lado da corrente de alimentação da membrana, *input* e (2) refere-se a fase permeada, *output*. Sabendo-se que a pressão osmótica é dada pela relação:

$$\pi = \frac{RT}{V_w} \ln a$$

Teremos:

$$\Delta\mu_{\text{água}} = V_{\text{água}}(\Delta P - \Delta\pi)$$

Para o soluto, a diferença de potencial químico é dada por:

$$\Delta\mu_{\text{soluto}} = V_{\text{soluto}}\Delta P + \frac{\Delta\pi}{\bar{c}_{\text{soluto}}}$$

Assim a função de dissipação em uma determinada solução aquosa diluída com determinado soluto, torna-se:

$$\phi = J_{\text{água}}\Delta\mu_{\text{água}} + J_{\text{soluto}}\Delta\mu_{\text{soluto}}$$

$$\phi = (J_a V_a + J_s V_s) \Delta P + \left(\frac{J_s}{\bar{c}_s} - J_a V_a \right) \Delta \pi$$

Onde, o total do fluxo de volume, J_v é dado por:

$$J_v = (J_a V_a + J_s V_s)$$

E o fluxo difusivo, J_d :

$$J_d = \left(\frac{J_s}{\bar{c}_s} - J_a V_a \right)$$

Por fim, a função de dissipação pode ser escrita como:

$$\phi = J_v \Delta P + J_d \Delta \pi$$

E as correspondentes equações fenomenológicas como:

$$J_v = L_{11} \Delta P + L_{12} \Delta \pi$$

$$J_d = L_{21} \Delta P + L_{22} \Delta \pi$$

As equações de fluxo representadas anteriormente indicam que mesmo se não houver diferença de pressão hidrodinâmica através da membrana, ou seja, $\Delta P = 0$, há ainda um fluxo de volume, e se a concentração em ambos os lados da membrana é igual $c_1 = c_2 \Rightarrow \Delta \pi = 0$. Há ainda um fluxo de soluto quando ΔP é diferente de zero. Isto é um exemplo da ocorrência de

acoplamento, ou seja, o fluxo do solvente sob influência do transporte de soluto e o fluxo de soluto devido ao transporte de solvente.

A partir das equações de fluxos, podem-se estabelecer alguns coeficientes característicos que foram citados anteriormente. Quando não há diferença de pressão osmótica através da membrana ($c_1 = c_2 \Rightarrow \Delta\pi = 0$ ou $\Delta c = 0$), um fluxo de solvente ocorre devido a uma diferença de pressão. Podendo ser descrito como:

$$(J_v)_{\Delta\pi=0} = L_{11}\Delta P$$

Ou,

$$L_{11} = \left(\frac{J_v}{\Delta P} \right)_{\Delta\pi=0}$$

Então, aqui L_{11} é denominado permeabilidade hidrodinâmica ou permeabilidade a água (solvente), frequentemente assinalado como L_p .

Quando $\Delta P = 0$ o fluxo difusivo do soluto ocorre devido a uma diferença de pressão osmótica. L_{22} é então denominado permeabilidade osmótica ou permeabilidade do soluto, ω .

$$(J_d)_{\Delta P=0} = L_{22}\Delta\pi$$

$$L_{22} = \left(\frac{J_d}{\Delta\pi} \right)_{\Delta P=0}$$

Falta apenas estabelecer uma relação para o terceiro coeficiente característico citado, o coeficiente de reflexão, σ . Este pode ser derivado das

medidas de permeação do estado estacionário, onde não ocorre fluxo de volume sob essas condições $J_v = 0$. Da equação:

$$J_v = L_{11}\Delta P + L_{12}\Delta\pi = 0$$

$$(\Delta P)_{J_v=0} = -\frac{L_{12}}{L_{11}}\Delta\pi$$

Quando a diferença de pressão hidrodinâmica é igual à diferença de pressão osmótica, L_{11} é igual a L_{12} , ou seja, não há transporte de soluto através da membrana esta é então completamente semipermeável. Normalmente as membranas não apresentam tal característica e então a razão $\frac{L_{12}}{L_{11}}$ que é denominado o coeficiente de reflexão é menor que 1. O coeficiente de reflexão é uma medida da seletividade de uma membrana, então se:

$$\sigma = -\frac{L_{12}}{L_{11}}$$

e

$\sigma = 1$; membrana ideal, não transporta soluto

$\sigma < 1$; membrana não completamente semipermeável - transporta soluto

$\sigma = 0$; membrana sem nenhuma seletividade

Determinados os coeficientes característicos da propriedade de transporte via membranas, podemos finalmente relacioná-los com as equações de fluxo obtidas anteriormente.

Se:

$$J_v = L_{11}\Delta P + L_{12}\Delta\pi$$

Então:

$$J_v = L_p(\Delta P - \sigma\Delta\pi)$$

E, se:

$$J_d = L_{21}\Delta P + L_{22}\Delta\pi$$

Então:

$$J_d = \bar{c}_s(1 - \sigma)J_v + \omega\Delta\pi$$

Por fim, estas duas equações finais, indicam que o transporte através da membrana é caracterizado por três parâmetros de transporte, isto é, a permeabilidade do solvente L_p ; a permeabilidade do soluto, ω e o coeficiente de reflexão σ . Se a solução não é completamente retida pela membrana então a diferença de pressão osmótica não é $\Delta\pi$, mas $\sigma\Delta\pi$. Quando a membrana é livremente permeável ao soluto ($\sigma = 0$), a diferença de pressão osmótica se aproxima de zero ($\sigma\Delta\pi \rightarrow 0$) e o fluxo de volume é descrito simplesmente como

$$J_v = L_p\Delta P$$

Esta é a equação característica para membranas porosas onde o fluxo de volume é proporcional a diferença de pressão.

1.5.2- Transporte através de membranas não porosas ou densas

Como parte deste projeto, cabe agora detalhar o processo de transporte em membranas densas. Quanto às propriedades em membranas porosas, estas não serão discutidas, o que fugiria do escopo deste projeto.

Previamente a apresentação dos formalismos envolvendo as membranas densas não porosas, cabe uma discussão sucinta entre a interação entre permeantes e a membrana polimérica. No geral, a afinidade de líquidos e polímeros é muito maior do que entre gases e polímeros, ou seja, a solubilidade de um líquido em um polímero é muito maior que a do gás. Uma alta solubilidade tem uma considerável influencia na difusividade pelas membranas, fazendo as cadeias do polímero mais flexíveis resultando em um aumento na permeabilidade. Outra diferença entre gases e líquidos quanto ao transporte, é que os primeiros fluem pela membrana densa de uma forma bastante independente, enquanto nas misturas líquidas, o transporte dos componentes é influenciado pelo fluxo acoplado e a interação termodinâmica entre os componentes.

Basicamente, o transporte de um gás, vapor ou líquido através de uma membrana densa, pode ser descritos em termos de um mecanismo solução-difusão, em que os permeantes dissolvem no polímero, difundem através da membrana sob um gradiente de concentração e, então, desolvem do outro lado da membrana (MULDER, 1992).

$$Permeabilidade (P) = Solubilidade (S) \times Difusividade (D)$$

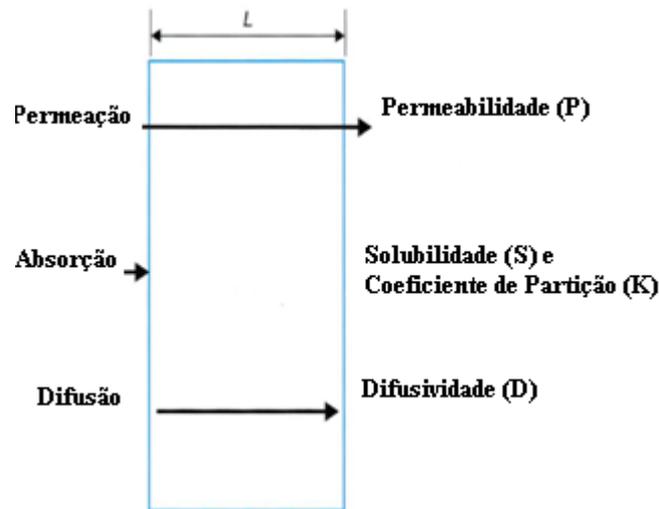


FIGURA 1.22- Principais propriedades de transporte em membranas.

A solubilidade é um parâmetro termodinâmico e fornece uma medida da quantidade de penetrante sorvido pela membrana sob condições de equilíbrio. A solubilidade de gases em polímeros elastoméricos é muito baixa e pode ser descrito pela lei de Henry. Entretanto, com vapores e líquidos orgânicos, que não podem ser considerados como ideais, a Lei de Henry não se aplica.

A difusividade, em contraste, é um parâmetro cinético que indica o quanto rápido um penetrante é transportado através da membrana. A difusividade é dependente da geometria do penetrante, quanto maior o tamanho molecular do penetrante, menor será o coeficiente de difusão. Porém o coeficiente de difusão é dependente da concentração e mesmo moléculas orgânicas grandes tendo habilidade para inchar o polímero podem ter altos coeficientes de difusão. Quanto à solubilidade de gases em polímeros, esta é geralmente muito baixa e é assumido que o coeficiente de difusão do gás é constante, nesses casos a Lei de Fick é obedecida. A solubilidade de líquidos orgânicos e vapores podem ser relativamente alta dependendo da interação específica e o coeficiente de difusão é assumido ser dependente da concentração, as difusividades aumentam com aumento da concentração.

Dessa forma, dois casos devem ser considerados, os sistemas ideais e os sistemas dependentes da concentração. Nos sistemas ideais, tanto a solubilidade quanto a difusividade são constantes. A solubilidade é independente da concentração e assim a sorção isotérmica é linear, ou seja, obedece a Lei de Henry, a concentração dentro do polímero é proporcional à pressão aplicada. Geralmente observa-se esse tipo de comportamento de gases em elastômeros. Considerando os polímeros vítreos, o comportamento das isotermas de sorção são normalmente mais curvadas que lineares. Quando uma forte interação acontece entre o penetrante, como vapores orgânicos e líquidos, e o material da membrana, as isotermas de sorção são altamente não-lineares. Tais comportamentos de sorção não-ideais podem ser descritos pelo modelo do volume livre e pela termodinâmica de Flory-Huggins (MULDER, 1992).

A permeabilidade é função tanto da solubilidade quanto da difusividade ($P = SD$). A maneira mais simples para descrever o transporte de gases através das membranas é pela primeira lei de Fick.

$$J = -D \frac{dc}{dx}$$

O fluxo J de certo componente através de um plano perpendicular à direção da difusão é proporcional ao gradiente de concentração $\frac{dc}{dx}$. A constante de proporcionalidade é chamada de coeficiente de difusão D .

A difusão pode ser considerada como o transporte molecular estatístico como um resultado dos movimentos aleatórios das moléculas. Um fluxo de massa macroscópico ocorre devido a uma diferença de concentração.

Vamos considerar agora dois planos, pertencentes à espessura da membrana, x e $x + \delta$

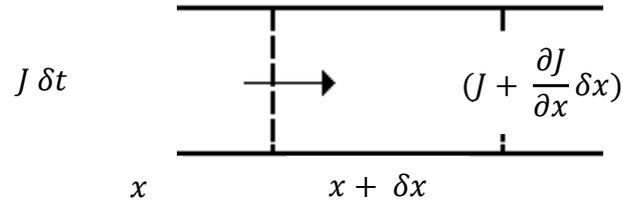


FIGURA 1. 23- Fluxo através da espessura da membrana.

A quantidade de penetrante que entra no plano em x no tempo δt é igual a $J \delta t$. Portanto a quantidade que deixa o plano em x é $\left[J + \left(\frac{\partial J}{\partial x} \right) \delta x \right] \delta t$.

A mudança na concentração dc no volume entre x e $x + dx$ é:

$$dc = \frac{\left[J \delta t - \left(J + \left(\frac{\partial J}{\partial x} \right) \delta x \right) \delta t \right]}{\delta x}$$

Que origina:

$$dc = - \left(\frac{\partial J}{\partial x} \right) \delta t$$

Para uma secção pequena infinita e um pequeno período infinito de tempo ($\delta x \rightarrow 0$, $\delta t \rightarrow 0$).

$$\frac{\partial c}{\partial t} = - \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial c}{\partial x} \right)$$

Se adotarmos o coeficiente de difusão constante, obtém-se:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$$

A expressão acima é denominada segunda Lei de Fick. A mesma oferece a mudança na concentração como uma função da distância e do tempo. Uma interação forte entre o polímero e o penetrante torna D dependente da concentração e, portanto:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -D \frac{\partial D(c) \frac{\partial c}{\partial x}}{\partial x}$$

Analiticamente, a fórmula acima não pode ser resolvida facilmente e dessa forma há outra relação comumente utilizada:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D(c) \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial D(c)}{\partial c} \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)^2$$

Normalmente, os experimentos são conduzidos sob intervalos relativamente pequenos de c e assim o termo $\frac{\partial D(c)}{\partial c}$ é desprezível comparado a $D(c)$. Então é possível obter um coeficiente de difusão médio \bar{D} , para um intervalo de concentração de c_1 (face de alta concentração) para c_2 (face de baixa concentração do penetrante do filme).

$$\bar{D} = \int_{c_1}^{c_2} D(c) \frac{dc}{c_1 - c_2}$$

A ordem de magnitude dos coeficientes de difusão das moléculas permeando através das membranas não porosas depende do tamanho das partículas difundindo e da natureza do material através a qual a difusão ocorre. No geral, coeficientes de difusão diminuem com o aumento das partículas. Em casos em que o sistema é dependente da concentração, a membrana pode inchar consideravelmente a ponto de alterar a difusividade

média. Graças ao inchamento, a concentração do penetrante dentro da membrana aumentará. O coeficiente de difusão também aumenta e sob essas circunstâncias o efeito do tamanho da partícula tornar-se-á menor. No geral, o efeito da concentração aumentará com a diminuição dos coeficientes de difusão a menores valores de inchamento.

1.5.3- Transporte em Sistemas Ideais

Nos sistemas ideais é assumido que tanto o comportamento da sorção quanto difusão sejam ideais. A solubilidade de um gás em uma membrana pode ser descrita pela Lei de Henry, que indica uma relação linear entre a pressão externa p , e a concentração dentro da membrana c , isto é

$$c = Sp$$

A pressão é p_1 , no lado da alimentação e a concentração do penetrante é c_1 , enquanto no lado permeado a pressão é p_2 e a concentração do penetrante é c_2 . Aplicando a Lei de Henry na primeira Lei de Fick, onde o estado estacionário é adotado, fluxo de difusão constante e independente da concentração, fornece após a integração através da membrana de espessura l ,

$$J = \frac{SD}{l}(p_1 - p_2)$$

Esta é a equação conhecida da permeação. Desde que o coeficiente de permeabilidade P , seja definido como:

$$P = DS$$

Então:

$$J = \frac{P}{l}(p_1 - p_2)$$

Esta equação mostra que o fluxo de um componente através de uma membrana é proporcional a diferença de pressão através da membrana e inversamente proporcional a espessura da membrana.

O transporte de pequenas moléculas pelas membranas poliméricas acontece por movimentos aleatórios das moléculas individuais. Dessa maneira o transporte de gás pelo polímero, ocorre através de dois fenômenos, onde o mecanismo inicial deve-se a sorção superficial do penetrante na superfície do polímero, seguido então pela condensação dessas moléculas no interior do polímero e então pelo processo de difusão dos penetrantes (OTAGURO, 2013).

O principal parâmetro que determina a solubilidade é a facilidade de condensação, com moléculas tornando-se mais condensáveis com aumento do diâmetro. Abaixo de certa temperatura, o gás pode ser liquefeito pelo aumento da pressão, então o volume é reduzido e as moléculas são comprimidas tão próximas umas das outras que a condensação ocorre.

Quanto à permeabilidade, moléculas menores não garantem uma permeação mais rápida. A solubilidade relativa também deve ser levada em consideração. Moléculas pequenas como as de H₂ e He podem ter altas permeabilidades decorrentes de suas altas difusividades, no entanto moléculas maiores como CO₂ podem ser altamente permeáveis graças a sua alta solubilidade. Normalmente altas permeabilidades acontecem em polímeros borrachosos enquanto menores permeabilidades em vítreos.

1.5.4- Sistemas Dependentes da Concentração

Ao considerar apenas o tamanho dos penetrantes para explicar os valores dos coeficientes de permeabilidade, seria de se esperar que moléculas orgânicas maiores no estado vapor apresentassem menores coeficientes de permeabilidade comparados a gases simples. Porém, como citado anteriormente, isso não é sempre verdadeiro. Diferenças nas permeabilidades decorrem das diferenças de interação e conseqüentemente na solubilidade. Maior solubilidade acarreta no aumento do movimento segmental do polímero que constitui a membrana e assim o volume livre é aumentado. Soma-se a isso o fator de que a solubilidade é não-ideal, isso significa que o coeficiente de solubilidade é uma função da concentração (ou atividade).

Uma vez que altas solubilidades podem acontecer em polímeros vítreos tão bem como em borrachosos, os coeficientes de difusão também são dependentes da concentração de tal maneira que as difusividades aumentam com aumento da concentração das moléculas penetrantes (HABERT, 2006; GEORGE, 2001; MULDER, 1992).

Assim, a principal diferença entre sistemas não-ideais e ideais, é que no primeiro a solubilidade não pode ser descrita pela Lei de Henry e o coeficiente de difusão não é uma constante.

Um método conveniente para a descrição de vapores orgânicos e líquidos nos polímeros é via a termodinâmica de Flory-Huggins. A atividade do penetrante dentro do polímero é dada pela relação abaixo (MULDER, 1992):

$$\ln a_i = \ln \frac{p_i}{p^0} = \ln \phi + \left(1 - \frac{V_i}{V_p}\right) \phi_p + \chi \phi_p^2$$

Onde:

χ é o parâmetro de interação

Quando:

$\chi > 2$; as interações são pequenas;

$0,5 < \chi < 2$; interações fortes, altas permeabilidades;

$\chi < 0,5$; o polímero deve estar reticulado.

O coeficiente de difusão é dependente da concentração, no entanto, não existe uma única relação que explique essa dependência, porque varia de polímero para polímero e de penetrante para penetrante. Porém, uma relação exponencial empírica é frequentemente usada (MULDER, 1992):

$$D = D_0 \exp(\gamma\phi)$$

Onde:

D_0 é o coeficiente de difusão a concentração zero;

ϕ é a fração volumétrica do penetrante;

γ é uma constante exponencial.

D_0 pode ser relacionado ao tamanho molecular do penetrante, para moléculas pequenas D_0 é pequeno, enquanto para moléculas maiores D_0 assume maiores valores.

Pela relação empírica é possível verificar que o fator γ e a fração volumétrica do penetrante influenciam muito mais na difusividade, visto que ambas compõem o termo exponencial. A grandeza pode estar relacionada como uma constante de plasticização indicando a ação plasticizante do penetrante nos movimentos dos segmentos da cadeia. Para gases simples sem interação com o polímero o fator γ tende a zero e então D a D_0 . A dependência da concentração no coeficiente de difusão pode ser descrito adequadamente pela teoria do volume livre, que assume que a introdução de um penetrante aumenta o volume livre do polímero.

Embora neste projeto, as moléculas penetrantes não sejam gases, e sim vapor de água, íons Na^+ e Cl^- , e metanol, assumir-se-á, o transporte como em sistemas ideais.

1.5.5- Teoria do Volume Livre

Não apenas as propriedades mecânicas e físico-químicas são influenciadas pelo tamanho, o formato, a concentração dos volumes livres e sua distribuição nos polímeros. Estes também afetam as propriedades de transporte. As considerações sobre volume livre são capazes de explicar muitas relações entre estrutura e propriedade, como variação nos valores de temperatura de transição vítrea (MARCONE, 2007). Para que os movimentos das cadeias poliméricas aconteçam, devem existir vazios ou vacâncias próximas a elas, assim para um segmento polimérico se mover de uma posição para outra, um valor crítico de vazios deve existir antes que esse movimento aconteça.

No caso de polímeros no estado vítreo, a mobilidade dos segmentos é extremamente limitada e a energia térmica muito pequena para permitir rotações em torno do eixo da cadeia principal. Poucos segmentos têm energia suficiente para mobilidade embora alguma mobilidade possa acontecer nos grupos laterais. Em temperaturas bem acima da T_g , o volume livre ao redor das moléculas é alto, o que favorece rápidos movimentos brownianos dessas moléculas, os microvazios congelados não existem mais.

A Teoria do Volume Livre (TLV) oferece uma aproximação mais quantitativa para expressar a dependência da concentração do coeficiente de difusão. A aproximação do volume livre é muito útil para descrever o entendimento do transporte de moléculas pequenas através do polímero. O conceito básico, é que uma molécula pode apenas difundir-se de um lugar para outro se houver espaço vazio suficiente ou volumes livres.

O volume livre V_f pode ser definido como o volume gerado pela expansão térmica das moléculas empacotadas a 0K.

$$V_f = V_T - V_0$$

Onde:

V_T : volume específico na temperatura T

V_0 : volume ocupado pelas moléculas a 0K

O volume específico a uma determinada temperatura pode ser obtido da densidade do polímero, enquanto o volume ocupado a 0K pode ser estimado das contribuições dos grupos. Frequentemente usa-se o parâmetro fração de volume livre v_f , em substituição ao volume livre V_f quando se compara as propriedades de diversos polímeros, já que é isento de influências das diferentes massas moleculares dos diferentes polímeros comparados.

$$v_f = \frac{V_f}{V_T} = \frac{V_T - V_0}{V_T}$$

A fração de volume livre mensura a quantidade de volume não ocupado pelos segmentos de cadeias causados por constantes flutuações de vazios na matriz polimérica.

A mobilidade de um determinado penetrante depende da probabilidade de se encontrar um buraco de tamanho suficiente que permita seu deslocamento. Essa mobilidade pode estar relacionada ao coeficiente de difusão termodinâmico que por sua vez está relacionado a um fator exponencial.

$$D_T = RTA_f \exp\left(-\frac{B}{v_f}\right)$$

Onde:

A_f : dependente do tamanho e forma das moléculas penetrantes;

B : relacionado ao mínimo volume livre local necessário para permitir o deslocamento.

A equação mostra que o coeficiente de difusão aumenta com aumento de T e também que diminui com o aumento do tamanho do penetrante desde que B aumente.

Para sistemas onde haja interação, por exemplo, transporte de vapores orgânicos, o volume livre é função da temperatura e da concentração do penetrante. Sob essas circunstâncias o volume livre aumentará se a concentração do penetrante aumentar e se a atividade é assumida.

O volume livre do polímero, para uma dada fração volumétrica do penetrante, em uma determinada temperatura, é dado por:

$$v_f(\phi, T) = v_f(0, T) + \beta(T)\phi$$

Onde:

$v_f(0, T)$: volume livre do polímero na temperatura T na ausência de penetrante;

ϕ : fração volumétrica do penetrante;

$\beta(T)$: constante caracterizando a extensão cujo penetrante contribui para o volume livre.

A relação que estabelece o coeficiente de difusão com o volume livre em sistemas não-ideais é, portanto:

$$\ln \frac{D_T}{D_0} = \frac{B}{v_f(0, T)} - \frac{B}{v_f(0, T)}$$

1.5.6- Transporte em Membranas Trocadoras de Íons

Embora o presente projeto não envolva membranas de troca iônica, visto que não houve a modificação do polímero com grupos carregados, tem-se a incorporação de sais orgânicos líquidos carregados na matriz polimérica. Visto isso, uma breve introdução sobre o transporte em membranas trocadoras de íons será dada.

A força motriz para o transporte de íons é a diferença de concentração, mas se membranas carregadas ou membranas de troca iônica são usadas ao invés de membranas neutras, o transporte de íon é também afetado pela presença de carga fixa.

A teoria de carga fixa tem sido usada para descrever o transporte iônico através desses tipos de sistemas. A teoria é fundamentada em dois princípios: Equação de Nernst-Planck e equilíbrio Donnan (BASTOS, 2005; MULDER, 1992).

O efeito de exclusão de Donnan pode ser explicado pela situação seguinte: se uma membrana de troca iônica está em contato com uma solução iônica, então íons com mesma carga que a carga fixa da membrana são excluídos e não podem passar pela membrana.

O potencial Donnan fornece o potencial de acumulação na interface membrana-solução, que é determinado pela distribuição iônica, que determina largamente o transporte de moléculas carregadas.

$$E_{don} = \frac{RT}{z_i F} \ln \left(\frac{a_{i,m}}{a_i} \right)$$

Membranas de troca iônica são frequentemente usadas na combinação com uma diferença de potencial elétrico. Duas forças agora atuam nos solutos iônicos, a diferença de concentração e a diferença de potencial

elétrico. Assim, o transporte de um íon pode ser descrito pela combinação desses dois processos, uma difusão Fickiana e uma condutância iônica, resultando na equação conhecida como Nernst-Planck.

$$J_i = -D_i \frac{dc}{dx} - z_i F m_i c_i \frac{dE}{dx}$$

1.5.7- Fatores que alteram as propriedades de transporte

O estudo das correlações entre morfologia e propriedades físico-químicas em materiais poliméricos tem se apresentado como um tema de grande importância, do ponto de vista tanto do conhecimento básico quanto do conhecimento aplicado. A estrutura e conseqüentemente as propriedades de materiais poliméricos estão relacionadas com seu histórico de processamento, como temperatura, pressão, solventes, substrato, velocidades de resfriamento e evaporação de solventes. A avaliação de possíveis correlações entre as propriedades de transporte e o histórico de processamento do material, ou seja, também as suas variáveis, possibilitam a proposição de modelos que podem caracterizar a morfologia do polímero.

Para descrever os fundamentos de separação, entretanto, fatores relacionados à natureza do polímero, isto é, sua estrutura química, precisa ser considerada. Como o transporte de um determinado penetrante varia seu comportamento de acordo com a matriz pela qual se difundem, as propriedades de transporte dependem do volume livre do polímero e da mobilidade dos segmentos das cadeias poliméricas. Essa mobilidade é influenciada pela extensão das insaturações, grau de reticulação, natureza dos substituintes e grau de cristalinidade, onde a maioria desses fatores é correlacionada à temperatura de transição vítrea, T_g .

A T_g determina se um polímero está no estado vítreo ou borrachoso. Os movimentos dos segmentos das cadeias poliméricas são limitados em um polímero amorfo no estado vítreo, ao passo que no estado borrachoso, energia térmica suficiente para permitir rotações em torno da cadeia principal está disponível. A T_g é principalmente determinada pela flexibilidade da cadeia e a interação da cadeia (MULDER, 1992). Polímeros com baixa temperatura de transição vítrea possuem maior mobilidade da cadeia e terão maior difusividade. BROWN (1970) *apud* GEORGE (2001) que correlacionou o coeficiente de difusão para o benzeno com a temperatura de transição vítrea, para diferentes meios de difusão: cis-polibutadieno, PBD; borracha natural, NR; poli(etilaacrilato), PEA; poli(vinilalcool), PVA entre outros, verificou que um considerável aumento acontece com o decréscimo do valor da T_g . Os mesmos autores citaram AUERBACH (1958), onde este último reportou que a difusividade aumenta quando a extensão da insaturação na estrutura do polímero é reduzida, fornecendo uma maior mobilidade à cadeia.

NAIR (2000) e co-autores reportaram o efeito do grau de reticulação e cristalinidade nas propriedades de transporte em borracha etileno-propileno reticuladas com diferentes concentrações do agente dicumil peróxido. Para os ensaios de sorção realizados em tolueno e benzeno, a diferença encontrada no comportamento é principalmente devido à diferença no grau de ligações cruzadas nas amostras. A absorção de solventes em geral diminui com o aumento da densidade de reticulação, graças a pouca mobilidade da rede reticulada. No entanto, os autores não observaram essa tendência totalmente. Em até certo valor do agente reticulante, as amostras apresentaram maiores sorções graças a uma diminuição no grau de cristalinidade após a reticulação. Após essa concentração, a sorção diminuiu, embora o grau de cristalinidade também tenha diminuído, o grau de ligações cruzadas é maior o que leva a uma menor embebição dos solventes.

Regiões cristalinas ou ordenadas são consideradas impermeáveis nos estudos de propriedades de transporte. Em geral, os parâmetros de transporte diminuem drasticamente com o aumento da cristalinidade, o que reflete de maneira direta no estado interno original da matriz polimérica. Nas matrizes poliméricas semicristalinas, o penetrante se difunde apenas na região amorfa. Tamanho, quantidade e perfeição de regiões cristalinas são fatores que impedem a difusão do penetrante (MURAKAMI, 1995).

LUE (2008), expressou a difusividade da água em poli(álcool-vinílico) e em membranas nanocompósitas do mesmo polímero com sílica coloidal em termos da fração do volume livre e da cristalinidade usando a teoria do volume livre. Reportaram que o volume livre das membranas nanocompósitas aumenta com o aumento do teor da sílica, em virtude da interrupção da sílica na cristalização do PVA, durante a formação do filme. Esse aumento na v_f facilitou a difusão de vapor de água para os nanocompósitos.

WANG (2012) e co-autores realizaram a reticulação do poli(arileno éter cetona) contendo grupos laterais amônio quaternário para membranas de troca aniônica. Verificaram a relação entre o grau de reticulação e a sorção de água e também entre a permeação ao metanol. Concluíram que para ambos os processos quanto maior o grau de reticulação menor a intensidade da propriedade de transporte. Isso aconteceu porque com o aumento do agente reticulante, estruturas mais compactas da rede são formadas dentro da membrana, reduzindo o volume livre para a retenção de água e eventualmente restringindo o inchamento da membrana e para a passagem de metanol, diminuindo seu coeficiente de difusão. Quando comparado o ensaio de capacidade de troca iônica com diferentes grupos iônicos reticulantes, verificaram que com a utilização de sais quaternários de amônio apresentaram maior capacidade de troca iônica que sais quaternários de fosfônio e imidazolina. VAN AMERONGEN (1950) *apud* GEORGE (2001), reportou que a introdução de substituinte volumosos ou polares na cadeia polimérica, tem

influências nos processos de transporte. Borrachas com maior número de substituintes metila têm menor permeabilidade ao oxigênio, possivelmente devido ao movimento mais lento dos segmentos da cadeia polimérica que é favorecido pelo impedimento estérico causado pelas metilas laterais presentes ao longo da cadeia principal.

FRIESS e co-autores (2012) realizaram a incorporação de diferentes concentrações do líquido iônico [EMIM][TFSI] no polímero (p(VDF-HFP)) com o intuito também de verificar mudanças nas propriedades de transporte. As presenças de LIs nas membranas apresentam múltiplos efeitos. Primeiramente reduzem, sobretudo, a cristalinidade. Considerando que a fase cristalina é impermeável ao transporte de gás, uma redução da cristalinidade permite um aumento na permeabilidade. O LI pode atuar como um plastificante para a matriz polimérica, ocasionando uma redução no módulo de elasticidade. O efeito combinado é um aumento na permeabilidade e uma redução no caráter da dependência do tamanho com a capacidade seletiva em relação ao polímero puro. A redução da habilidade de separação por tamanho como um resultado da plasticização, também por um componente fortemente adsorvente, não é necessariamente prejudicial aos processos de separação. A plasticização pode ser usada para melhorar o desempenho da separação. A permeabilidade dos gases (He, H₂, CH₄, N₂, O₂ e CO₂) aumentou consideravelmente em relação ao polímero puro que é naturalmente uma barreira a gases, próprio de sua natureza semicristalina. O aumento na permeabilidade pela presença do LI é principalmente devido a um maior coeficiente de difusão efetivo para todos os gases. Já quanto à solubilidade os autores reportaram que o coeficiente de solubilidade depende muito menos da concentração do LI que do coeficiente de difusão.

O mesmo autor (FRIESS, 2012) realizou no mesmo trabalho publicado, medidas das propriedades de transporte de vapores, dessa forma, aproveitando tal estudo cabe utilizá-lo para exemplificar outro fator contribuinte

para os processos de transporte, ou seja, a natureza do penetrante. Estes autores compilaram em uma tabela (Figura 1.24) a seguir, os diferentes resultados obtidos para os coeficientes de transporte.

Table 2
Molecular properties [29] of the studied permeants and pure gas and vapour permeability, diffusion coefficient, solubility and their respective ideal selectivities (P/P_{N_2} , D/D_{N_2} and S/S_{N_2}) from time-lag measurements on the membrane with 80 wt.% IL^a)

Gas/vapour	Kinetic diameter (Å)	Critical volume (cm ³ mol ⁻¹)	Critical temperature (K)	P (Barrer) ^b	D (10 ⁻⁸ cm ² s ⁻¹)	S (cm ³ STP cm ⁻³ bar ⁻¹)	P/P_{N_2} (-)	D/D_{N_2} (-)	S/S_{N_2} (-)
Nitrogen	3.64	89.0	126.2	18	204	0.066	1.0	1.0	1.0
Hydrogen	2.89	65.0	33.2	44	831	0.040	2.4	4.1	0.61
Helium	2.60	57.3	5.2	40	1890	0.016	2.2	9.3	0.24
Oxygen	3.46	73.4	154.6	36	240	0.11	2.0	1.2	1.7
Carbon dioxide	3.30	94.3	304.2	533	181	2.21	30	0.89	33.5
Methane	3.80	98.6	190.6	31	141	0.17	1.7	0.69	2.5
Butane	4.30	255	425.1	180	48.6	2.77	10	0.24	42.0
Pentane	4.52	311	469.7	378	49.7	5.70	21	0.24	86.4
Hexane	4.53	368	507.6	585	46.5	9.40	26	0.23	142
Heptane	4.53	428	540.2	890	56.2	11.9	49	0.28	180
Cyclohexane	6.80	308	553.5	798	34.1	17.5	44	0.17	265
Toluene	6.10	316	591.8	3500	79.2	33.2	194	0.39	503
Methanol	4.10	118	512.5	22300	215	77.9	1240	1.1	1180
Ethanol	4.46	167	514.0	15400	138	83.8	856	0.68	1270
Propanol	4.70	219	536.8	11300	106	79.7	628	0.52	1210
Butanol	4.90	275	563.0	6640	83.3	59.8	369	0.41	906
Water	2.65	647	56.0	24600	249	74.3	1370	1.2	1130

^a Gas feed pressure 1 bar and vapour activity equal to 0.67.

^b 1 Barrer = 10⁻¹⁰ cm³ cm cm⁻² cmHg⁻¹ s⁻¹.

FIGURA 1. 24- Compilação dos resultados de ensaios de transporte obtidos por Friess e co-autores (FRIESS, 2012).

Os autores reportaram que para concentrações acima de 60% de LI o mecanismo de transporte mesmo para gases é dado pelo da solubilidade controlada. Assim, a alta permeação do dióxido de carbono comparada aos demais gases pode ser justificada por ser uma espécie maior e mais condensável.

As permeabilidades observadas dos vapores são ordens de magnitude maior comparadas aos dos gases permeantes, mais evidenciado para alcoóis e água. Isso é particularmente mais evidente por virtude de suas maiores solubilidades. O comportamento da membrana rica em LI em termos das propriedades de vapor está entre as dos materiais vítreos, com um mecanismo controlado de difusão e os das borrachas, com um mecanismo de solubilidade controlada. O mecanismo de solubilidade controlada é dominante para aquelas espécies que interagem mais fortemente com a matriz polimérica, tais como vapor de água e alcoóis. Maiores permeabilidade são observadas para moléculas com maior polaridade.

O tamanho e a forma da molécula penetrante influenciam na velocidade de transporte pela matriz. O coeficiente de difusão diminui com o aumento do tamanho do penetrante. KIM (1993) *apud* GEORGE (2001) reportou uma diminuição na constante de solubilidade do penetrante com o aumento do comprimento da cadeia do penetrante no transporte de alcanos através do poliestireno. Moléculas achatadas ou alongadas têm coeficientes maiores que moléculas esféricas de igual volume molecular (GEORGE, 2001). A forma altera os processos de mistura permeante-polímero. Em polímeros borrachosos as energias requeridas para geração de sítios ocupáveis pelos permeantes é menor, mas o tamanho do permeante aumenta o calor de sorção. Isto permite que permeantes sejam sorvidos com maior velocidade levando a um aumento da plasticização da cadeia polimérica. Permeantes menores terão coeficiente de difusão maior, mas terão menor poder plasticizante. Os coeficientes de difusão serão comparativamente menores para os maiores permeantes, mas tal fato será compensado por uma maior sorção. Com o exposto, minimizar as diferenças nos coeficientes de difusão para permeantes pequenos e grandes é o efeito total gerado (HORIKAWA, 2003).

A temperatura também influencia nas propriedades de transporte uma vez que os coeficientes de difusão, sorção e permeabilidade podem ser descritos como função da temperatura pela relação de Arrhenius:

$$D = D_0 \left(e^{\frac{-E_D}{RT}} \right)$$

$$S = S_0 \left(e^{\frac{-\Delta H_S}{RT}} \right)$$

$$P = P_0 \left(e^{\frac{-E_P}{RT}} \right)$$

Onde:

E_D : Energia de ativação da difusão

E_P : Energia de ativação da permeação

ΔH_S : Calor de solução do penetrante

D_0, S_0 e P_0 : Fatores pré-exponenciais

As energias de ativação da difusão e da permeação estão relacionadas pela equação abaixo:

$$E_P = E_D + \Delta H_S$$

A entalpia de sorção pode ser obtida pela relação de Van't Hoff:

$$\log K_s = \frac{\Delta S}{2,303R} - \frac{\Delta H}{2,303RT}$$

Onde:

K_s : Constante de sorção termodinâmica

ΔS : Entropia de sorção

$$\Delta H_S \cong \Delta H$$

CAPÍTULO 2- MATERIAIS E METODOLOGIA EXPERIMENTAL

2.1- Materiais

Para o desenvolvimento do projeto foram utilizados os seguintes reagentes para a síntese dos líquidos iônicos: 1,2 – dimetilimidazolina (Sigma-Aldrich[®]), 2-cloroetanol (Merck[®]) e 1-clorobutano (Sigma[®]), todos com pureza de 99% e o resina de policarbonato Lexan[®] 101 (GE Plastic[®]). A Tabela 2.1 abaixo reúne algumas propriedades desses reagentes.

TABELA 2. 1- Propriedades dos reagentes utilizados na síntese dos líquidos iônicos.

Propriedade	1,2- dimetilimidazolina	2-cloroetanol	1-clorobutano
Massa Molar (g/mol)	96,13	80,51	92,57
Ponto de Fusão (°C)	37-39	-63	-123
Ponto de Ebulição (°C)	204	129	79
Densidade a 20°C (g/mL)	1,084	1,201-1,203	0,88

Para o Policarbonato Lexan[®] 101:

Densidade: 1,19 g/cm³; Absorção H₂O: 0,35%; Temperatura de Transição Vítrea: 150°C.

2.2- Metodologia Experimental

2.2.1- Síntese do Cloreto de 1-(2-hidroxietil)-2,3-dimetilimidazolina (LI 1)

Tendo-se o trabalho proposto por TONLE (2009), 2-cloroetanol (Merck[®]) foi adicionado gota a gota em 1,2-dimetilimidazolina (Sigma-Aldrich[®]). Primeiramente a mistura foi agitada a temperatura ambiente por 20 minutos e posteriormente a 80°C por 48 horas sob atmosfera inerte de nitrogênio, N₂. O excesso de 1,2-dimetilimidazolina foi extraído três vezes com éter etílico. A Figura 2.1 apresenta a síntese do LI 1 e a Figura 2.2 o aspecto final do líquido iônico obtido.



FIGURA 2.1- Síntese do Cloreto de 1-(2-hidroxietil)-2,3-dimetilimidazolina (LI 1).

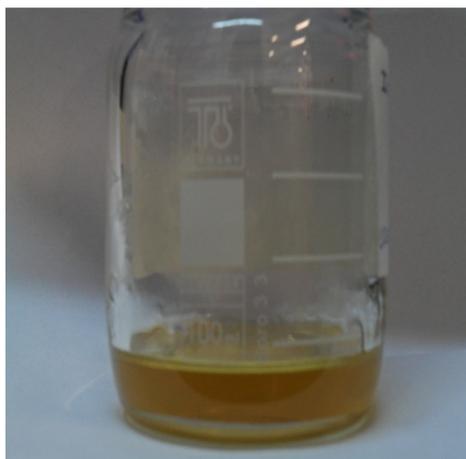


FIGURA 2.2- Cloreto de 1-(2-hidroxietil)-2,3-dimetilimidazolina (LI 1).

2.2.2- Síntese do Cloreto de 1-butil-2,3-dimetilimidazolina (LI 2)

Tomando-se como base o trabalho de CAMMARATA (2001), adicionou-se 1,2-dimetilimidazolina (Sigma-Aldrich[®]) a um balão de três bocas, contendo tolueno sob agitação vigorosa. Em seguida adicionou-se à solução, 1-clorobutano (Sigma[®]). A solução resultante foi mantida em refluxo por 24 horas a 110°C. Posteriormente, colocou-se a solução em um refrigerador a -12°C por 12 horas. Após a decantação do tolueno, retirou-se o sal orgânico com auxílio de uma pipeta, adicionou-se acetonitrila para a cristalização, decantou-se novamente, retirou-se a acetonitrila e realizou-se mais uma cristalização com acetato de etila sob agitação a 40°C por 48 horas. Colocou-se o LI em uma placa de Petri e deixou-se secar por 24 horas. O aparato utilizado para a síntese do líquido iônico pode ser visto na Figura 2.3, assim como o LI 2 sintetizado na Figura 2.4.



FIGURA 2. 3- Síntese do Cloreto de 1-butil-2,3-dimetilimidazolina (LI 2).

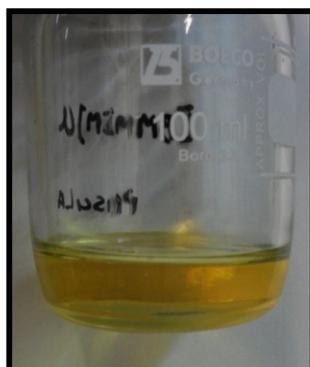


FIGURA 2. 4- Cloreto de 1-butil-2,3-dimetilimidazolina (LI 2).

2.2.3- Preparo das Membranas via evaporação de solvente – “casting”

Primeiramente soluções de policarbonato (GE Plastics - Lexan 101[®]) 10% (m/v) em diclorometano P.A (Merck[®]) foram preparadas, mantendo-se sob agitação até completa dissolução do polímero. Para as membranas

modificadas com LIs, adicionou-se o líquido iônico, após a dissolução do PC, nas proporções de 1, 5 e 10% (v/m de PC). As soluções resultantes foram mantidas sob agitação mecânica por 12 horas e levadas a um homogeneizador IKA modelo Turrax por 2 min a 11000 rpm.

As membranas foram preparadas, pelo método de evaporação do solvente, *casting*. As soluções obtidas foram dispersas em placas de vidro com auxílio de um extensor para 40 μ m de espessura úmida, isoladas em atmosfera saturada de diclorometano até a formação do filme e posteriormente por um processo de secagem em estufa de 12h a 80°C. Após a formação dos filmes, as membranas apresentaram espessura seca média de 30 \pm 6,8 μ m e foram armazenadas em envelopes de papel a temperatura ambiente de 25°C.



FIGURA 2.5- Preparo das membranas em atmosfera saturada de diclorometano.

2.3- Caracterizações

É importante ressaltar que anterior ao preparo das membranas modificadas os líquidos iônicos sintetizados foram caracterizados por Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear do Carbono-13 e Hidrogênio.

As caracterizações visaram estabelecer uma correlação entre estrutura e propriedade das membranas preparadas. Para isso foram realizadas as técnicas de análise térmica: Análise Termogravimétrica, TGA; Calorimetria Diferencial Exploratória, DSC; Análise dinâmico-mecânica, DMA. Procurando-se estabelecer uma relação de curto-médio alcance para elucidação estrutural foram obtidos espectros de Espectroscopia no Infravermelho e então realizados os ensaios visando estudar as propriedades de transporte de água e íons: Transporte de Vapor de água, WVT; Sorção e Dessorção em água e solução de NaCl 3,5% (m/v) ; Permeação a Metanol.

2.3.1- Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) do Carbono-13 (^{13}C RMN) e Hidrogênio (^1H RMN)

A confirmação da estrutura dos sais de imidazolina foi obtida por meio da técnica ^{13}C RMN e ^1H RMN.

A espectroscopia de ressonância magnética nuclear está baseada na medida de absorção eletromagnética na região de radiofrequência de cerca de 4 a 900 MHz. Nesta técnica os núcleos dos átomos é que estão envolvidos no processo de absorção. 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 ^{13}C RMN foram realizadas a 100 MHz, utilizando-se água deuterada (D_2O) como solvente. Para os espectros de ^1H RMN, as análises foram realizadas a 400 MHz, utilizando-se clorofórmio deuterado como solvente. Os deslocamentos químicos foram calculados a partir do padrão interno tetrametilsilano (TMS).

2.3.2- Espectroscopia no InfraVermelho com Transformada de Fourier com Acessório de Reflectância Total Atenuada – FTIR ATR

A região espectral do infravermelho compreende radiação com números de onda no intervalo $12800 - 10 \text{ cm}^{-1}$ aproximadamente, sendo a região entre 4000 a 200 cm^{-1} mais interessante para compostos de origem orgânica e organometálicos. A radiação infravermelha não é energética suficiente a ponto de causar transições eletrônicas. A absorção dessa frequência de radiação está restrita a espécies moleculares que têm diferenças de energia pequenas entre vários estados vibracionais e rotacionais. Uma molécula para absorver a radiação IV precisa sofrer uma variação no momento de dipolo como consequência do movimento vibracional ou rotacional. Uma variação no momento de dipolo origina um campo capaz de interagir com o campo elétrico associado à radiação. Se a frequência da radiação coincidir com a frequência de vibração natural da espécie, ocorre uma transferência de energia resultando na absorção da radiação.

A espectroscopia de reflexão interna é usada na obtenção de espectros de amostras de difícil manuseio, como filmes, pastas e fios. As absorvâncias embora dependam do ângulo de incidência, são independentes da espessura da amostra, uma vez que o método baseia-se na reflexão do feixe (Figura 2.6) de radiação (SKOOG, 2002).

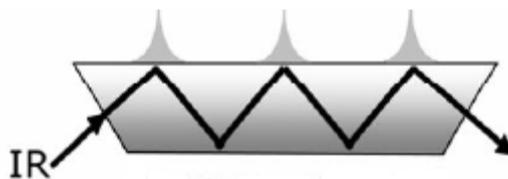


FIGURA 2.6- Reflectância Total Atenuada.

Foi utilizado um FTIR Varian 3100 com acessório de reflectância total atenuada (ATR) com resolução de 2 cm^{-1} e 20 varreduras a temperatura ambiente.

2.3.3- Análise Termogravimétrica – TGA

Análise térmica é definida como um grupo de técnicas por meio das quais uma propriedade física de uma substância e/ou de seus produtos de reação é medida em função da temperatura, enquanto essa substância é submetida a uma programação controlada de temperatura sob uma atmosfera específica. Dessa forma para que uma técnica térmica seja considerada termoanalítica, existem três critérios: uma propriedade física deve ser medida; a medida deve ser expressa em função da temperatura, direta ou indiretamente e a medida deve ser realizada sob um programa de temperatura controlado (CANEVAROLO, 2004; LUCAS, 2001).

A análise termogravimétrica é definida como um processo contínuo que envolve a medida da variação de massa (perda ou ganho) de uma amostra em função da temperatura, ou seja, varredura de temperatura, ou do tempo a uma temperatura constante, modo isotérmico. Possibilita conhecer as alterações que o aquecimento pode provocar na massa do material, permitindo estabelecer a faixa de temperatura na qual adquire composição química fixa, definida e constante, permitem também estabelecer a temperatura em que começam a decompor-se e também possibilitam o acompanhamento de reações como, por

exemplo, desidratação, decomposição e combustão (CANEVAROLO, 2004; LUCAS, 2001).

As análises termogravimétricas foram realizadas em um TGA Q50 da TA Instruments. Cerca de 10,0 mg de cada amostra foram analisadas sob fluxo de N₂ a uma taxa de 20°C/min, no intervalo de 30 – 800°C.

2.3.4- Análise de Calorimetria Diferencial Exploratória – DSC

Mudanças físicas ou químicas sofridas por uma determinada substância originam uma variação correspondente de entalpia. A técnica DSC consiste na medida da variação de entalpia entre o material em estudo, utilizando uma amostra inerte como referência ou padrão com uma variação controlada de temperatura. Entre as aplicações gerais do DSC cabem citar a determinação de temperaturas de transição em polímeros, vítrea T_g, cristalização T_c, fusão T_m e medidas quantitativas, calor específico C_p, calores de fusão ΔH_f, cristalização ΔH_c e de reação ΔH_r (LUCAS, 2001).

As membranas foram caracterizadas em termos de sua temperatura de transição vítrea (T_g) por calorimetria diferencial exploratória (DSC) Q2000 da TA Instruments, sob fluxo de N₂. Foram utilizados ciclos de aquecimento e resfriamento entre 20 – 180°C a uma taxa de 20°C/min. A T_g foi determinada na segunda varredura de aquecimento pelo método do ponto de inflexão.

2.3.5- Análise Dinâmico-Mecânica – DMA

Essa técnica fornece informações a respeito do módulo elástico (E'), do módulo de dissipação viscosa ou módulo de perda (E'') de um material quando sujeito a uma solitação dinâmica. Dessa forma com o intuito de obter

informações quanto a resistência mecânica do material e relacioná-las às suas transições e relaxações secundárias, que ocorrem abaixo da T_g e dessa forma envolvem movimentos moleculares mais localizados, visto a menor mobilidade das cadeias, realizou-se essa caracterização.

Nesta análise foram utilizadas amostras de dimensões 15 x 6 mm e espessura $30 \pm 6,8 \mu\text{m}$. Inicialmente as amostras foram resfriadas e mantidas isotermicamente a -120 durante 3 min. Na sequência, as amostras foram submetidas a aquecimento de $3^\circ\text{C}/\text{min}$ a uma frequência de oscilação de 10Hz até 160°C . A amplitude de deformação fixa $25 \mu\text{m}$, após verificar-se que no intervalo de 15-50 μm não houve variação no módulo de armazenamento a 25°C (região viscoelástica linear).

2.3.6- Permeação ao Vapor de Água

As medidas de transporte de vapor de água (WVT) foram realizadas segundo a norma ASTM E96, a 30°C . Mediu-se a espessura das membranas em três pontos e tomou-se a média aritmética. Copos de Payne (Figura 2.7 e 2.8) foram preenchidos com água deionizada e vedados com as membranas preparadas com diâmetro igual ao do copo. Em seguida esses copos foram levados ao dessecador contendo um frasco preenchido com pentóxido de fósforo (P_2O_5) para garantir que o ambiente não saturasse com vapor de água ($a_w = 0$). Tomou-se a preocupação de remover a camada úmida de P_2O_5 que se formava, a cada pesagem realizada. Dentro do copo de Payne a atividade do penetrante $a_w = 1$ é referente à água deionizada. Pesaram-se os copos uma vez por dia, por um período de 18 dias. Pela relação abaixo, foi possível encontrar os valores P. A partir da regressão linear dos pontos experimentais é determinado o valor de WVT pela relação da variação temporal da massa corrigida pela área do filme exposta e com o uso da primeira lei de Fick que é a proporcionalidade entre o fluxo de matéria e o gradiente de concentração:

$$WVT = \frac{\Delta m}{\Delta t A_d} \left(\frac{g}{dia \ m^2} \right)$$

Onde:

$\frac{\Delta m}{\Delta t}$ = inclinação da curva

A_d = área do filme

O valor do coeficiente de permeação é obtido pela relação:

$$P = \frac{WVT \text{ Espessura}}{\Delta P_v(T)} \left(\frac{g}{Pa \ s \ m} \right)$$

Onde:

O denominador é a diferença de pressão de vapor numa dada temperatura, sendo 4159,8 Pa a 30°C.

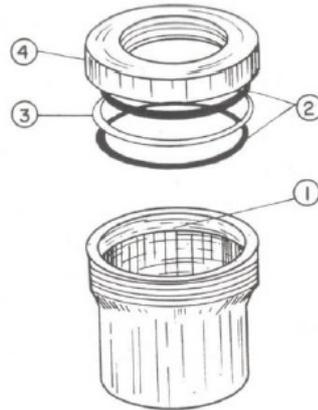


FIGURA 2.7- Copo de Payne utilizado no ensaio de permeação ao vapor d'água.

Os números indicam 1) Espaço interno a rosca para colocação do filme polimérico. 2) Anéis de vedação da borracha; 3) Anel de alumínio; 4) Tampa do Copo de Payne (KOMATSU, 2013).



FIGURA 2.8- Ensaio de WVT.

2.3.7- Sorção Estática e Dessorção

Os ensaios de sorção foram realizadas em água deionizada e solução de NaCl 3,5% (m/v) para possível aplicação em dessalinização de água. Para os ensaios de sorção as amostras de dimensões 2 x 1 cm foram previamente pesadas e então imersas nas soluções por 12 dias e então pesadas novamente, obtendo-se então a porcentagem do grau de inchamento resultante.

Quanto aos ensaios de dessorção, as amostras após serem removidas das soluções em que estavam imersas foram isoladas em ambiente anidro e pesadas até obtenção do peso original das amostras.



FIGURA 2.9- Ensaio de Sorção.

2.3.8- Permeação ao Metanol

Este ensaio consiste na montagem de uma cela de permeação como mostrado na Figura 2.10, em banho a 30°C. Um lado da cela é preenchido com solução 1M de metanol, o outro lado com água deionizada sendo separados pelas membranas poliméricas. Durante um período de 10 dias foram recolhidas alíquotas do lado contendo água deionizada, sendo que o índice de refração dessas alíquotas foi lido em um refratômetro da Megabrix[®], modelo ABBE AR 1000S, previamente calibrado. A opção pela determinação do metanol pelo índice de refração foi tomada pelo trabalho reportado por LI (2003).

A calibração constituiu-se da criação da curva do índice de refração em função da concentração de solução aquosa de metanol de concentrações 1, 10⁻¹, 10⁻², 10⁻³ e 10⁻⁴ M

O coeficiente de difusão do metanol na membrana pode ser dada por:

$$C_M(t) = \frac{A}{V_B L} DK C_A (t - t_0)$$

Onde: A é a área da membrana, V_B é o volume do compartimento, L é a espessura da membrana, C_A é a concentração inicial de metanol. O produto DK (coeficiente de difusão x coeficiente de partição) é igual a permeabilidade e t_0 é assumido como o tempo de *time-lag* ($t_0 = L^2/6D$).

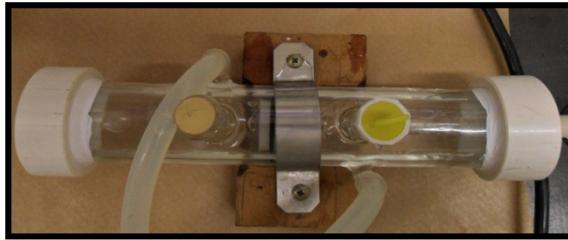


FIGURA 2.10- Cella de Transporte ao Metanol.

CAPÍTULO 3- RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1- Síntese e Caracterização por Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear - RMN ^{13}C e ^1H do cloreto de 1-(2-hidroxi-etil)-2,3-dimetilimidazolina (LI 1).

Tomando-se como referência a metodologia e dados experimentais reportados por TONLE, 2009, realizou-se a síntese do líquido iônico cloreto de 1-(2-hidroxi-etil)-2,3-dimetilimidazolina, reagindo-se 1,2-dimetilimidazolina com 2-cloroetanol conforme reação abaixo. Após a síntese do líquido iônico, o mesmo foi caracterizado por RMN ^{13}C e ^1H .

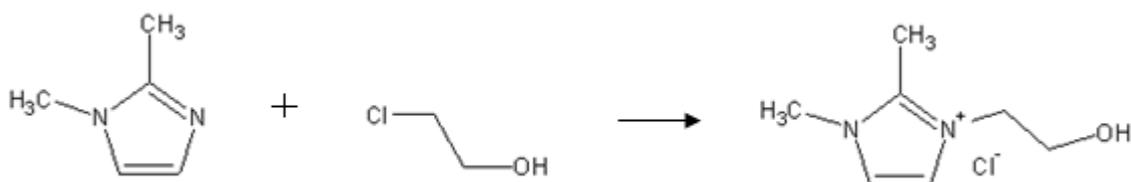


FIGURA 3.1- Reação de síntese do 1-(2-hidroxi-etil)-2,3-dimetilimidazolina (LI 1).

A Figura 3.2 apresenta os espectros de RMN realizados para o líquido iônico. Considerando os dados relatados pelo mesmo autor da via de síntese pode-se observar a presença de deslocamentos que evidenciam e comprovam a síntese do mesmo.

O espectro ^{13}C -RMN mostra a presença do deslocamento em aproximadamente 54,2 ppm referente ao carbono ligado ao cloro do 2-cloroetanol que é substituído pela ligação com nitrogênio do anel imidazolina (OH-CH₂-CH₂-N). De acordo com SILVERSTEIN (1981), deslocamento δ em torno de 68,0 ppm, refere-se ao grupo (CH₃-CH₂-O-) do éter etílico, solvente

utilizado para a extração do sal orgânico. Este deslocamento é verificado no espectro mostrado na Figura 3.2, indicado pela seta.

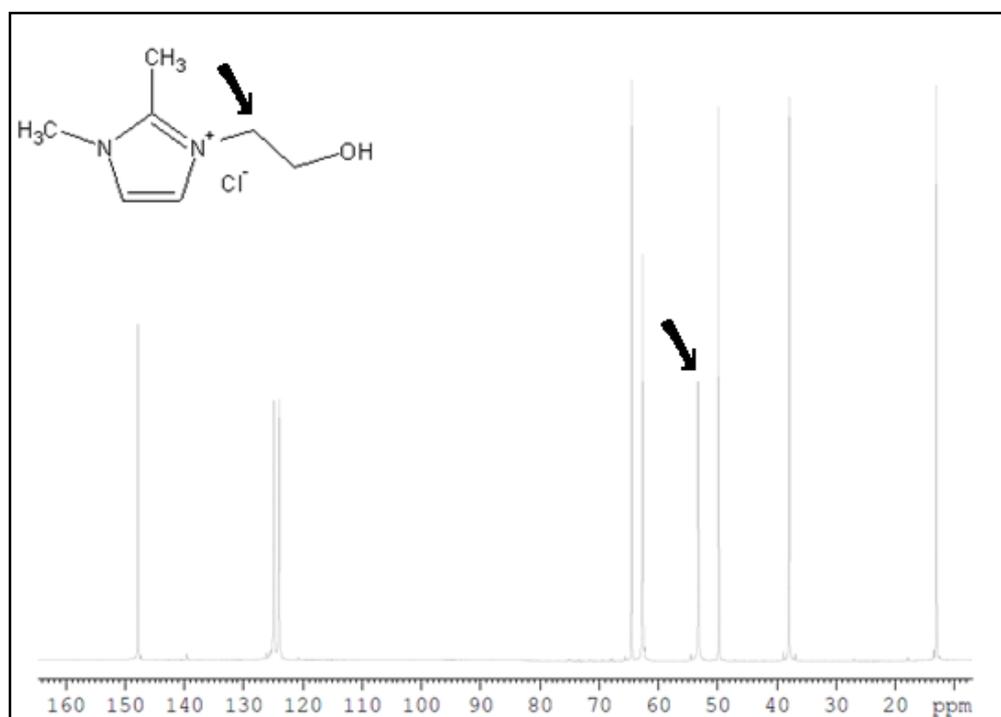


FIGURA 3.2- Espectro ¹³C-RMN do cloreto de 1-(2-hidroxiethyl)-2,3-dimetilimidazolina.

A Tabela 3.1 apresenta a relação dos demais deslocamentos relatados por TONLE (2009), e evidenciados do espectro obtido.

TABELA 3.1- Deslocamentos ^{13}C -RMN referentes ao cloreto de 1-(2-hidroxi-etil)-2,3-dimetilimidazolina (TONLE, 2009).

δ (ppm)	Carbono
38,7	$\text{CH}_3\text{-N}$
54,2	$\text{HO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$
62,6	$\text{OH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$
125,3 e 126,42	Anel imidazolina C-C-N
139,1	Anel imidazolina N-C-N

Na Figura 3.3 é apresentado o espectro de ^1H -RMN do LI 1. Reportando os valores de TONLE (2009) (Tabela 3.2) é possível verificar uma diferença no deslocamento referente aos hidrogênios do $\text{HO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$, possivelmente a não pureza do material, como confirma a presença de deslocamentos do reagente 2-cloroetanol em torno de 3,6 ppm (SILVESRTEIN, 1981) e a presença do contra íon cloreto, alterando assim o ambiente químico.

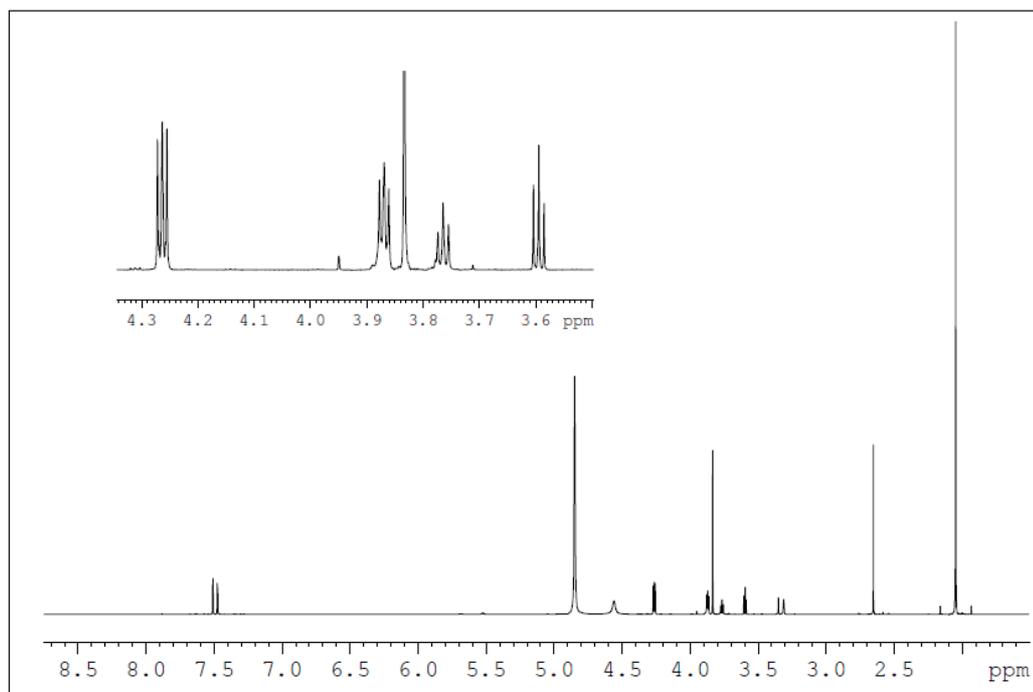


FIGURA 3.3- Espectro ^1H -RMN do cloreto de 1-(2-hidroxi-etil)-2,3-dimetilimidazolina.

TABELA 3.2-Deslocamentos do ^1H -RMN referentes ao cloreto de 1-(2-hidroxiethyl)-2,3-dimetilimidazolina (TONLE, 2009).

δ (ppm)	Hidrogênios, multiplicidade
3,9	(m, 3H, $\text{CH}_3\text{-N}$)
4	(m, 2H, $\text{HO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$)
4,4	(m, 2H, $\text{HO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$)
7,5-7,6	(m, 2H, anel imidazolina)
8,8	(s, H, anel imidazolina, N-CH-N)

3.2- Síntese e Caracterização por Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear - RMN ^{13}C e ^1H do cloreto de 1-butil-2,3-dimetilimidazolina (LI 2).

Utilizando a rota de síntese relatada por Cammarata e co-autores, realizou-se a síntese do líquido iônico, pela reação entre 1,2-dimetilimidazolina e 1-clorobutano, conforme reação representada pela Figura 3.4:

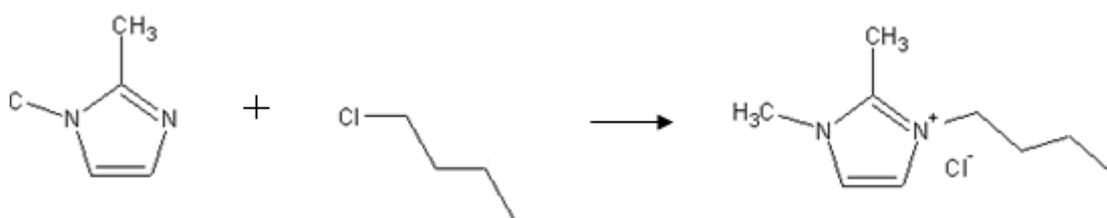


FIGURA 3.4- Reação de síntese do cloreto de 1-butil-2,3-dimetilimidazolina (LI 2).

Após a síntese, realizou-se a caracterização por ^1H -RMN e ^{13}C -RMN, para confirmação da estrutura do sal orgânico.

Os deslocamentos químicos observados tanto para os espectros de ^{13}C (Figura 3.5) e ^1H (Figura 3.6 e 3.7) para o cloreto de 1-butil-2,3-dimetilimidazolina obtidos estão em concordância com os valores reportados por DUPONT (2004). Diferenças observadas para o deslocamento da região-

CH₂ é possivelmente decorrente da presença do contra íon cloreto, conforme relatado por XU (2010). Para o ¹³C-RMN, Dupont relatou os seguintes deslocamentos: 19,6; 32,3; 36,6; 49,8; 122,3; 124,0 e 137,8 ppm.

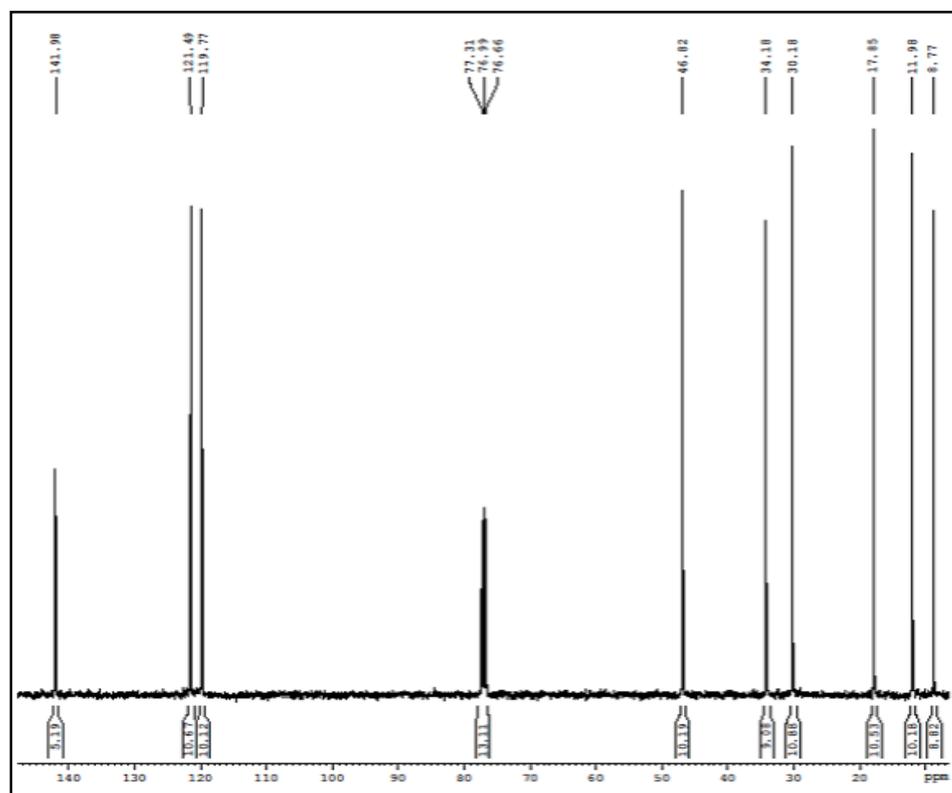


FIGURA 3.5- Espectro ¹³C-RMN do cloreto de 1-butil-2,3-dimetilimidazolina.

Para ¹H-RMN alguns dos valores relatados por DuPont são: 0,8 (t, 3H); 1,23 (m, 2H); 1,75 (m, 2H); 3,98 (s, 3H); 4,19 (t, 2H); 7,46 (s, 1H); 9,55 (s, 1H).

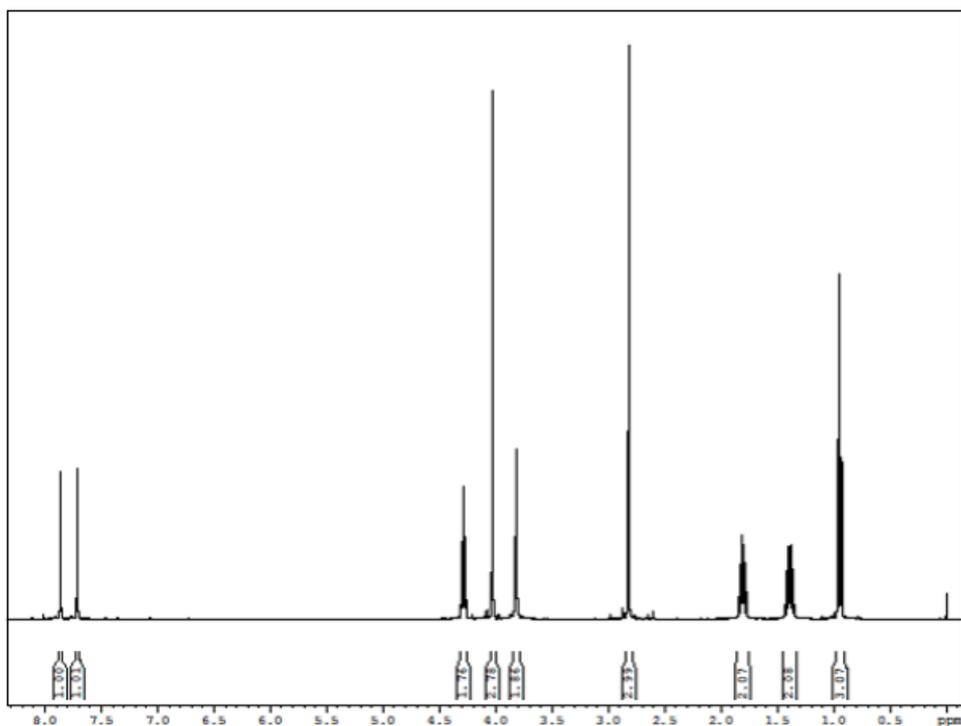


FIGURA 3.6- Espectro ^1H -RMN do cloreto de 1-butil-2,3-dimetilimidazolina.

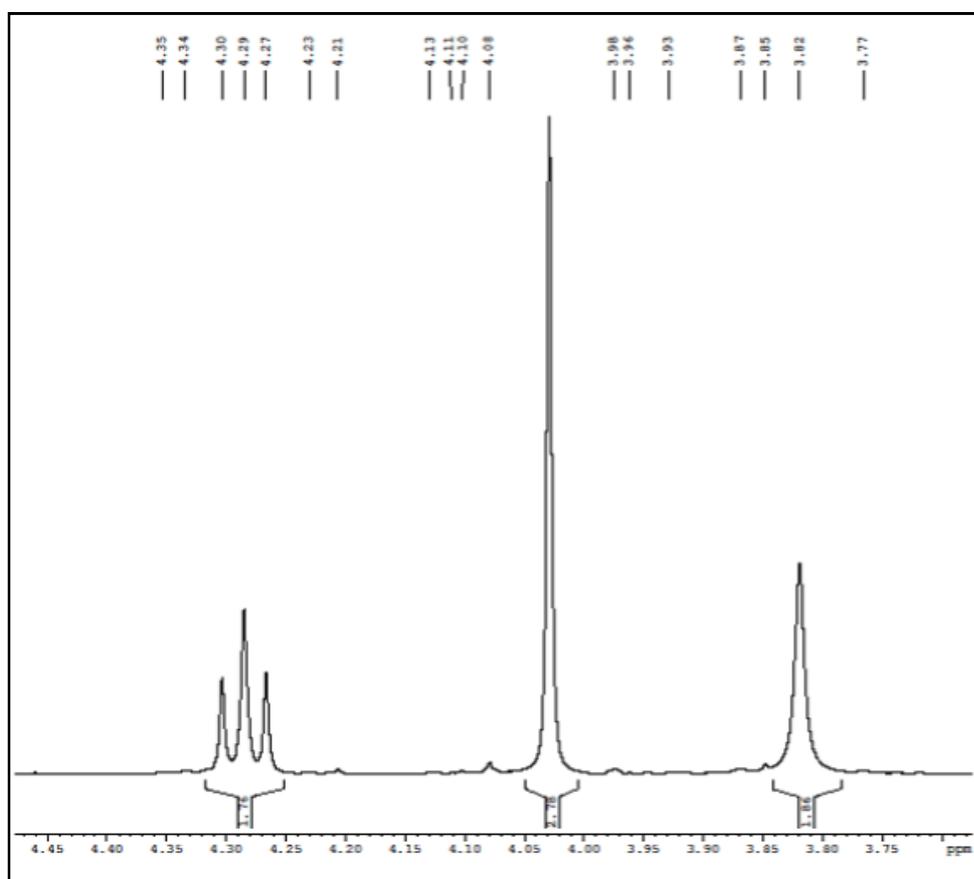


FIGURA 3.7- Ampliação na região das metilas em ^1H -RMN.

3.3- Espectroscopia no InfraVermelho com Transformada de Fourier com Acessório de Reflectância Total Atenuada – FTIR ATR

Com a série de caracterizações por FTIR ATR, para as membranas processadas e respectivos precursores foi possível verificar algumas modificações em bandas ativas comparando-se os reagentes e membranas, favorecendo a afirmativa de que há interação entre os líquidos iônicos e o policarbonato. É importante reforçar que essas caracterizações foram feitas com acessório ATR apenas para as membranas e não para os líquidos iônicos, assim uma comparação entre as intensidades de bandas entre LIs e membranas não é possível.

Para o espectro do policarbonato é possível verificar a presença das bandas mais características ativas no IV, como esperado. De acordo com KRAUS (2007), as principais bandas também encontradas na nossa caracterização são: estiramento simétrico (O-C-O) ν_s em 1015 cm^{-1} ; deformação δ (C-C-C) 1080 cm^{-1} ; estiramento ν do anel (C-C-C) em torno de 1505 cm^{-1} ; $\nu(\text{C}=\text{O})$ em 1772 cm^{-1} ; combinação dos estiramentos assimétricos das metilas ν_a (C-H) em 2970 cm^{-1} .

Para o cloreto de 1-(2-hidroxietil)-2,3-dimetilimidazolina (LI 1), temos uma larga e intensa banda na região na faixa de 3100 a 3500 cm^{-1} , referentes às vibrações de grupos hidroxila, possivelmente devido a água contida no material e também à vibração da hidroxila terminal da cadeia substituinte do sal orgânico. GOSWAMI (2012), relatou a presença da banda em torno de 3345 cm^{-1} para o líquido iônico com grupo hidroxila terminal, referindo-se a esse resultado a vibração de grupos $-\text{OH}$. Também foi reportado vibrações em 2848 e 2933 cm^{-1} para $\text{CH}_2\text{-CH}_2$, essas bandas podem ser verificadas na curva amarela referente ao LI 1, porém a intensidade da curva referente as hidroxilas quase sobrepõe as primeiras. Bandas ativas no IR referentes ao anel imidazolina foram

reportadas por alguns autores em seus estudos sobre respectivos líquidos iônicos (RAO, 2008; CHOWDHURY, 2006). Embora os LIs sintetizados pelos autores sejam diferentes, existe uma concordância próxima entre as vibrações referentes ao anel imidazolina. Estiramentos do anel em torno de $1570\text{-}1550\text{ cm}^{-1}$ e estiramentos C=C e C=N na faixa de $1100\text{ - }1060\text{ cm}^{-1}$ são também verificados no espectro obtido.

Quando se refere aos espectros FTIR ATR obtidos para as membranas modificadas com LI 1, é possível verificar predominantemente a ausência da banda referente a hidroxila livre. A ausência dessas bandas pode ser estabelecida pela possível expulsão de moléculas de água do líquido iônico pelo solvente diclorometano, quando adicionados em solução de policarbonato. No entanto, será visto posteriormente que este possível efeito não é presenciado para a série de membranas modificadas com LI 2 e ainda, não se justifica a ausência de vibração dos grupos hidroxilas terminais das cadeias laterais do LI. Acredita-se que possa haver um “aprisionamento” de grupos hidroxilas que impossibilitaria modos ativos no IV. A ausência do sinal pode estar relacionada às interações do tipo ligação de hidrogênio entre o grupo hidroxila terminal e a carbonila do grupo carbonato da cadeia do polímero. Reação de transesterificação pode acontecer entre esses dois grupos, no entanto tal fato não é observado visto que as condições de incorporação do LI não favorecem vias reacionais confirmadas pela não degradação da cadeia polimérica.

Não verificamos para as membranas incorporadas as bandas em torno de 2970 cm^{-1} região dos estiramentos assimétricos das metilas do PC, indicando que a nível local, moléculas de LI podem estar dificultando as vibrações que resultam nesses sinais. Modificações entre as membranas incorporadas e a matriz pura são observadas com relação aos sinais característicos do policarbonato.

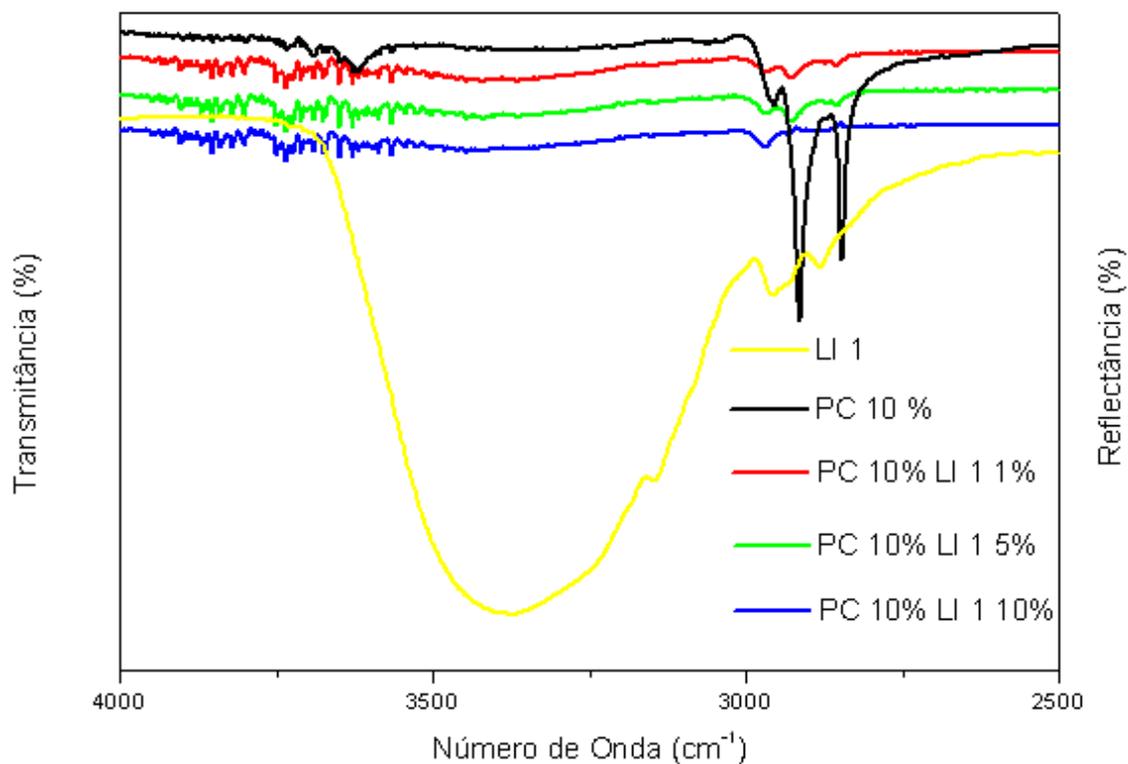


FIGURA 3.8- FTIR-ATR na região entre $4000 - 2500 \text{ cm}^{-1}$ para série com LI 1.

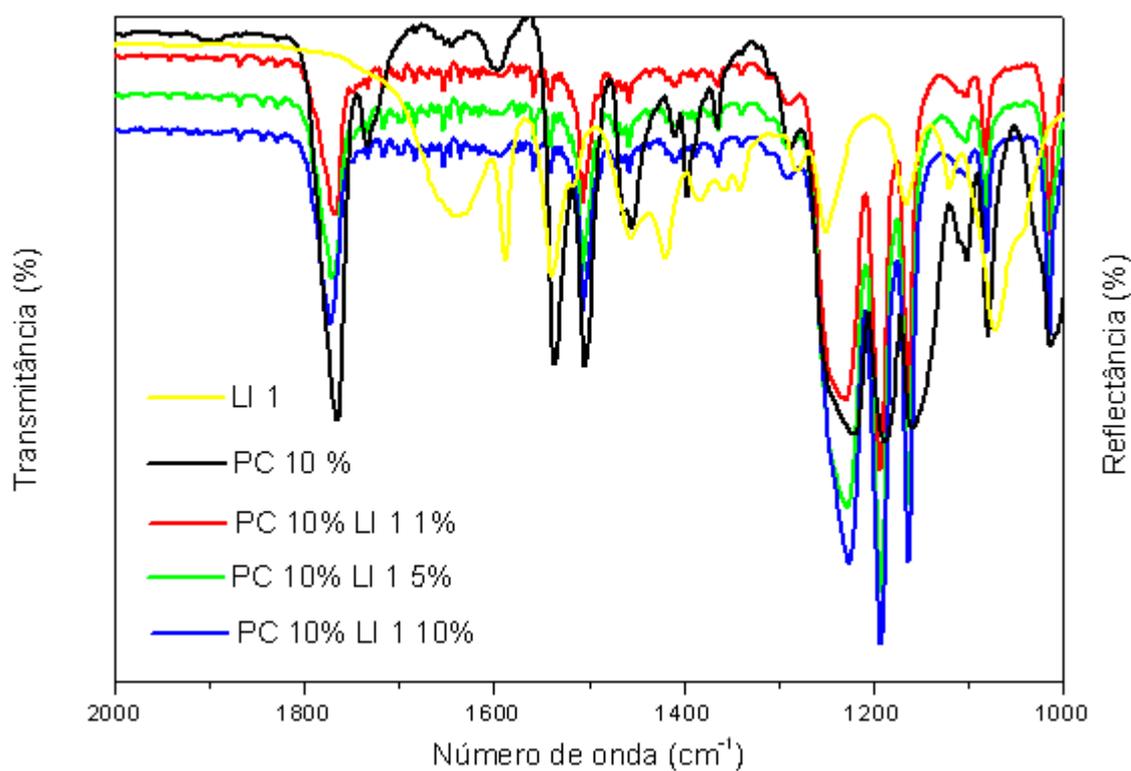


FIGURA 3.9- FTIR-ATR na região entre $2000 - 1000 \text{ cm}^{-1}$ para série com LI 1.

O espectro FTIR do cloreto de 1-butil-2,3-dimetilimidazolina (LI 2) evidencia também as bandas características do anel imidazolina. RAO (2008), na síntese do brometo de 1-butil-3-metilimidazolina reportou que em 620 cm^{-1} , temos a flexão da ligação C-N-C, onde a este nitrogênio está ligado o radical butil, este pico discreto aparece um pouco deslocado para o LI 2 em torno de 650 cm^{-1} , mostrado na Figura 3.10, possivelmente devido a interferência do contra íon cloreto podendo estar ocupando regiões que modificam as intensidades de vibração. Uma banda intensa e larga na região característica de grupamentos hidroxila também é visualizada, considerando que o sal orgânico sintetizado não apresenta a função hidroxila em sua estrutura, a banda intensa é exclusivamente referente às moléculas de água presente no líquido, apresentando assim sua propriedade hidrofílica. A hidroflicidade de líquidos iônicos pode ser uma vantagem no contexto a que se aplicam aqui, favorecendo o transporte iônico através das membranas, como mencionado anteriormente na introdução desta dissertação. SINGH (2011) e co-autores, dizem-nos que moléculas de água podem perturbar a organização estrutural supramolecular nos líquidos iônicos, pois podem mudar a conformação da cadeia lateral alquílica do cátion com a formação de uma série de redes de ligações hidrogênio com o ânion, deslocando assim a posição do ânion. Estes mesmos autores em suas pesquisas sobre o comportamento do líquido iônico em diversas concentrações em meio aquoso, revelaram que em concentrações altas do líquido iônico, estes formam *clusters* como no estado puro e moléculas de água interagem com os grupamentos do sal, no entanto, sem formar uma rede de ligações hidrogênio entre si. Ao sintetizarem o sal tetrafluorborato de 1-butil-3-metilimidazolina, SINGH, verificou que quanto maior o teor de água, maior é a interação com a cadeia alquílica sem preferência alguma. Já CAMMARATA (2001) e co-autores; estabelecem uma relação entre o caráter ácido dos prótons do anel e a interação com moléculas de água. Ao analisarem a região de $\nu(\text{O-H})$ em $3000\text{--}3800\text{ cm}^{-1}$, com a síntese do hexafluorofosfato e tetrafluorborato de 1-butil-2,3-

dimetilimidazolina, concluíram que a substituição de um átomo de hidrogênio no anel de imidazolina, não exclui a possibilidade de interação entre moléculas de água e os demais prótons restantes no anel. Além disso, a introdução de grupos $-CH_3$ no anel é capaz de criar mais volumes livres, o que facilita que moléculas de água atinjam seus sítios de interação preferenciais com maior facilidade. Considerando o exposto acima é evidente a característica hidrofílica dos líquidos iônicos, visto as inúmeras possibilidades de sítios de interação com a água.

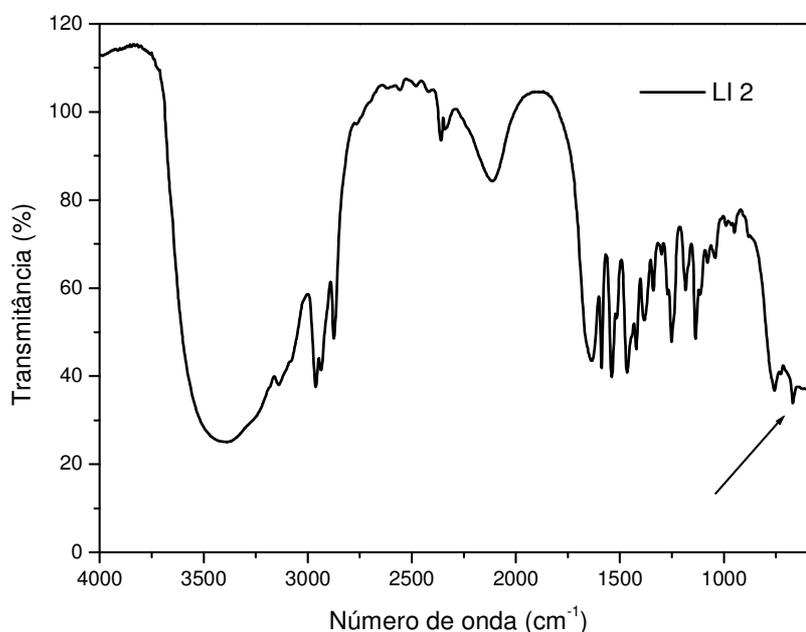


FIGURA 3.10- FTIR referente ao LI 2.

Diferentemente das membranas modificadas com LI 1, as bandas referentes a hidroxilas aparecem intensas nas membranas modificadas com LI 2. Fica evidente que quanto maior a concentração do LI maior a intensidade dessas bandas, visto a afinidade por água, podendo-se assumir que a incorporação em teor gradual foi obtida.

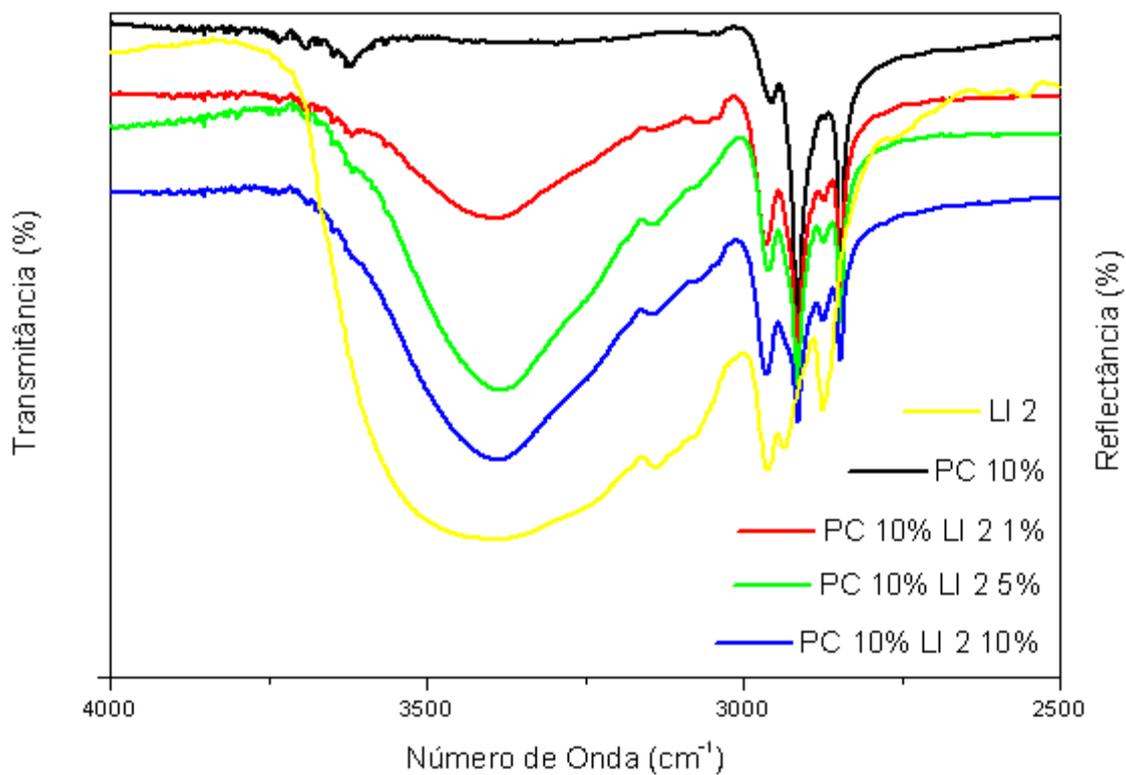


FIGURA 3. 11- FTIR-ATR na região entre 4000 – 2500 cm⁻¹ para série com LI 2.

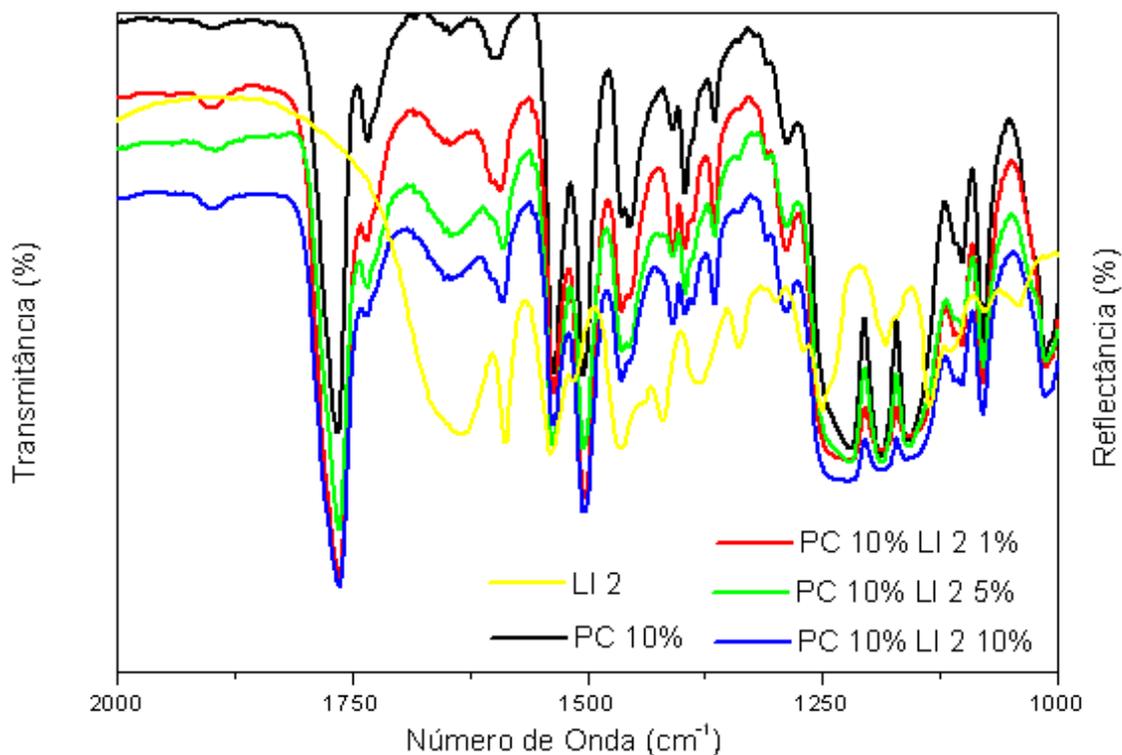


FIGURA 3.12- FTIR-ATR na região entre 2000 – 1000 cm^{-1} para série com LI 2.

3.4- Análise Termogravimétrica – TGA

Através dos resultados obtidos (Tabela 3.3), para a série de membranas modificadas com o sal orgânico, cloreto de 1-(2-hidroxietil)-2,3-dimetilimidazolina (LI 1), é possível verificar que a T_{onset} atinge seu maior valor para as membranas de PC 10% modificadas com 5% (v/m PC) de LI 1. A T_{onset} de degradação refere-se ao limite de temperatura as quais os processos térmicos a partir dessa temperatura são irreversíveis, dessa forma, as membranas modificadas com 5% de LI 1 apresentaram maior estabilidade térmica, sendo que para as demais porcentagens de LI 1, a estabilidade térmica também mostrou-se favorável em relação às membranas puras. Os valores de máxima temperatura de degradação foram obtidas nos picos das curvas DTGA, onde é possível observar que as membranas modificadas com 5% apresentaram um $T_{\text{máx}}$

de degradação bem acima das demais membranas evidenciando mais uma vez a maior estabilidade térmica. O mesmo pode ser observado para os valores encontrado de $T_{10\%}$ e $T_{50\%}$, onde as temperaturas são maiores para a mesma membrana. Os valores percentuais de resíduos nos mostram que aparentemente a incorporação dos líquidos iônicos não somente alteram a estabilidade térmica das membranas como também a existência de uma possível interação entre o LI e o PC capaz de modificar o mecanismo do processo de degradação do material a ponto de reduzir o teor residual das amostras modificadas em comparação com a amostra do PC puro.

TABELA 3. 3- Valores obtidos no tratamento termogravimétrico para a série de membranas modificadas com o cloreto de 1-(2-hidroxietil)-2,3-dimetilimidazolina (LI 1).

Amostra	Tonset (°C)	T máx (°C)	T 10% (°C)	T50% (°C)	R(%)
LI 1	302,24	346,58	95,65	323,43	0,00
PC 10%	467,04	520,41	474,76	527,15	32,32
PC 10% LI 1 (1%)	469,06	519,12	461,63	516,89	14,74
PC 10% LI 1 (5%)	495,6	536,00	473,89	534,28	18,42
PC 10% LI 1 (10%)	481,89	529,88	443,63	525,48	10,26

A Figura 3.13 representa a compilação de todas as curvas TGA para a série de membranas modificadas com o LI 1, contendo também a curva de degradação do próprio líquido iônico. Observando a curva para a membrana de PC 10% pura, é possível notar que o processo de degradação acontece em uma única etapa. Os valores de início de degradação térmica concordam com os valores encontrados por FENG (2012), onde o processo de degradação acontece entre 450-600°C com temperatura de máxima degradação em torno de 528°C. Já para o LI 1 o processo de degradação térmica ocorre em múltiplas etapas, melhor visualizadas na Figura 3.14 referente à compilação das curvas DTGA.

Temos uma etapa de degradação menos acentuada com pico máximo em torno de 205°C, essa etapa está creditada ao início da decomposição do LI 1, possivelmente a degradação do grupamento hidroxietil. A segunda etapa mais acentuada que as anteriores, apresenta pico máximo em torno de 346°C referentes a degradação do anel imidazolina. GOSWAMI (2012) e co-autores, sintetizaram o sal orgânico, brometo de 2-dimetil-3-(11-hidroxiundecil)imidazolina, embora a cadeia substituinte lateral tenha maior comprimento e o contra-íon não ser o mesmo que para o LI 1 e de acordo com GOSWAMI, 2012; AWAD, 2004 e NGO, 2000; quanto maior: a) a cadeia alquílica substituinte; b) sua funcionalidade; c) maior a estabilidade do contra íon (supondo mecanismos de síntese via S_N2), maior será a estabilidade térmica do sal orgânico. Portanto, seria de se esperar que os valores encontrados para LI 1 seriam menores que os reportados por GOSWAMI, primeiramente devido ao tamanho da cadeia substituinte diferir em nove grupos $-CH_2$ a menos para o LI 1 e menor estabilidade do contra-íon (estabilidade Cl^- menor que do ânion Br^-). Contraditoriamente, a T_{onset} igual a 260°C e $T_{máx}$ igual a 339°C reportadas por GOSWAMI são inferiores aos valores obtidos experimentalmente para o LI 1. As membranas que tiveram o LI 1 incorporado apresentaram todas, picos discretos em torno de 260°C, isso mais uma vez evidencia que o processo de degradação ocorre por mecanismos diferentes com a incorporação do sal orgânico. Outro ponto a ser estudado refere-se ao teor de LI incorporado. Pode-se observar que realmente a tendência de intensidade dos picos em torno de 245°C aumenta de acordo com o aumento teórico de incorporação do LI, assim a proposta de aumento no teor de incorporação foi obtida.

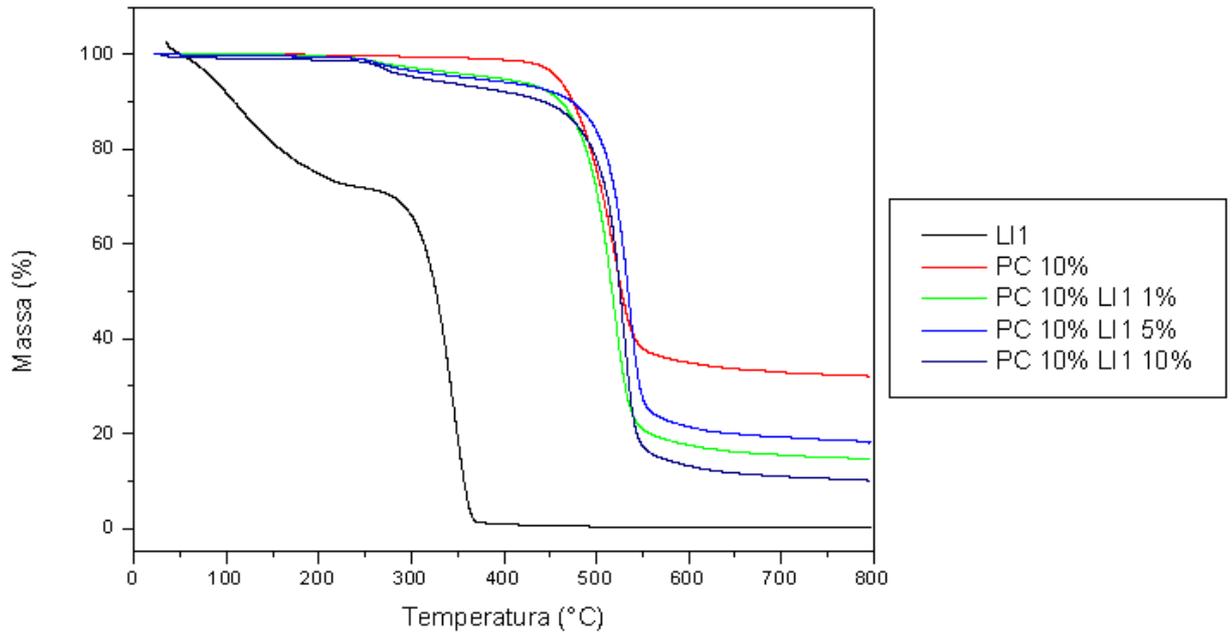


FIGURA 3.13- Compilação das curvas TGA para a série de membranas modificadas com LI 1.

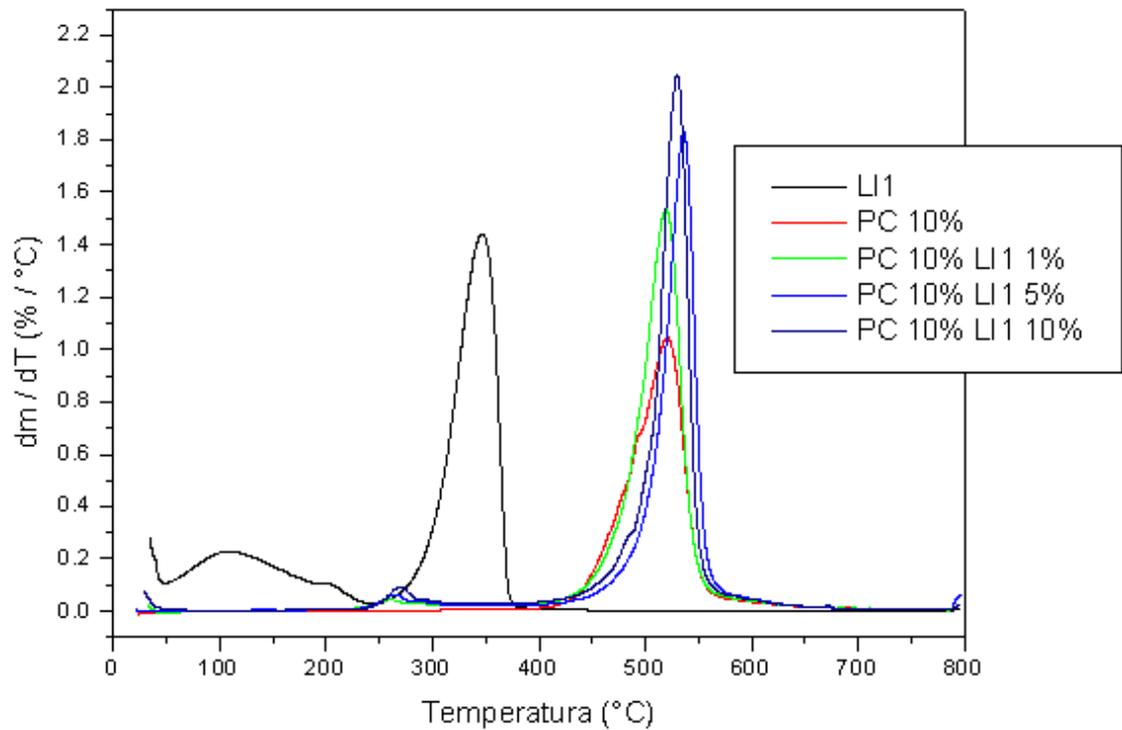


FIGURA 3.14- Compilação das curvas DTGA para a série de membranas modificadas com LI 1.

Abaixo segue a compilação dos resultados obtidos por TGA e DTGA para a série de membranas modificadas com o líquido iônico cloreto de 1-butil-2,3-dimetilimidazolina (LI 2). Assim como para o LI 1, nesse caso também tivemos uma maior estabilidade térmica para as membranas modificadas com 5% (v/m PC) de LI 2. Para as membranas modificadas com 1% e 10% estas tiveram uma diminuição na T_{onset} em comparação com as membranas de PC pura, assim com nas $T_{10\%}$ e $T_{50\%}$, juntamente com uma análise residual é possível verificar que o processo de degradação acontece de modos diferentes. Pelas curvas DTGA podemos verificar que os picos referentes à degradação do LI 2 são mais intensos para as maiores concentrações do modificante, comprovando que a incorporação gradual foi obtida.

TABELA 3.4- Valores obtidos no tratamento termogravimétrico para a série de membranas modificadas com o cloreto de 1-butil-2,3-dimetilimidazolina (LI 2).

Amostra	Tonset (°C)	T máx (°C)	T 10% (°C)	T50% (°C)	R(%)
LI 2	276,64	323,95	113,39	303,48	0,00
PC 10%	467,04	520,41	474,76	527,15	32,32
PC 10% LI 2 (1%)	455,47	515,35	458,55	519,95	28,14
PC 10% LI 2 (5%)	471,93	520,05	453,70	518,49	16,84
PC 10% LI 2 (10%)	449,84	499,54	328,26	492,36	8,378

As curvas TGA (Figura 3.15) e DTGA (Figura 3.16) para a série de membranas modificadas com LI 2, mostram que a degradação deste líquido iônico aparentemente acontece em duas etapas. No entanto a primeira acontece em torno de 100°C, possivelmente devido à perda de água da amostra, seguida por uma etapa de máxima degradação em torno de 323°C. AWAD (2004), mostrou que as T_{onset} e $T_{\text{máx}}$ para o líquido iônico cloreto de 1-butil-2,3-dimetilimidazolina, foram respectivamente 257°C e 294°C, embora ambas estejam abaixo dos valores encontrados, tal diferença pode ser justificada pelas diferenças nas metodologias de sínteses. AWAD e co-autores utilizaram

acetonitrila como solvente, sob atmosfera de N_2 por seis dias para realização da síntese, conforme citado anteriormente, a metodologia de síntese proposta por CAMMARATA (2001), difere em muitos pontos. Impurezas do sal sintetizado pode também ter originado essa diferença. As curvas DTGA nos mostram que a incorporação do LI 2 no PC levam a processos de degradação em duas etapas, a primeira em menor temperatura entre $255 - 275^\circ C$ correspondente a degradação do LI 2, importante realçar que a temperatura de degradação para o sal puro é maior do que quando o mesmo está incorporado na matriz, isso possivelmente acontece devido as interações entre o sal e o polímero. A outra etapa de degradação mais intensa, em torno de $500^\circ C$ refere-se à degradação do PC juntamente com o sal. Até o momento podemos verificar que a incorporação é vantajosa termicamente apenas em 5% de LI 2.

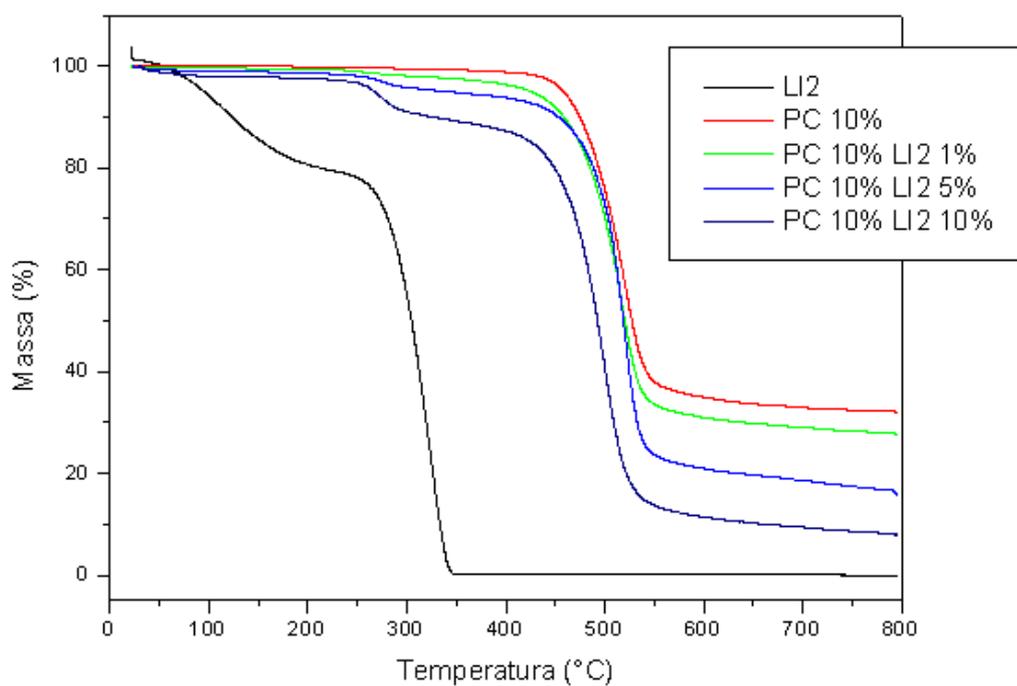


FIGURA 3.15- Compilação das curvas da TGA para a série de membranas modificadas com LI 2.

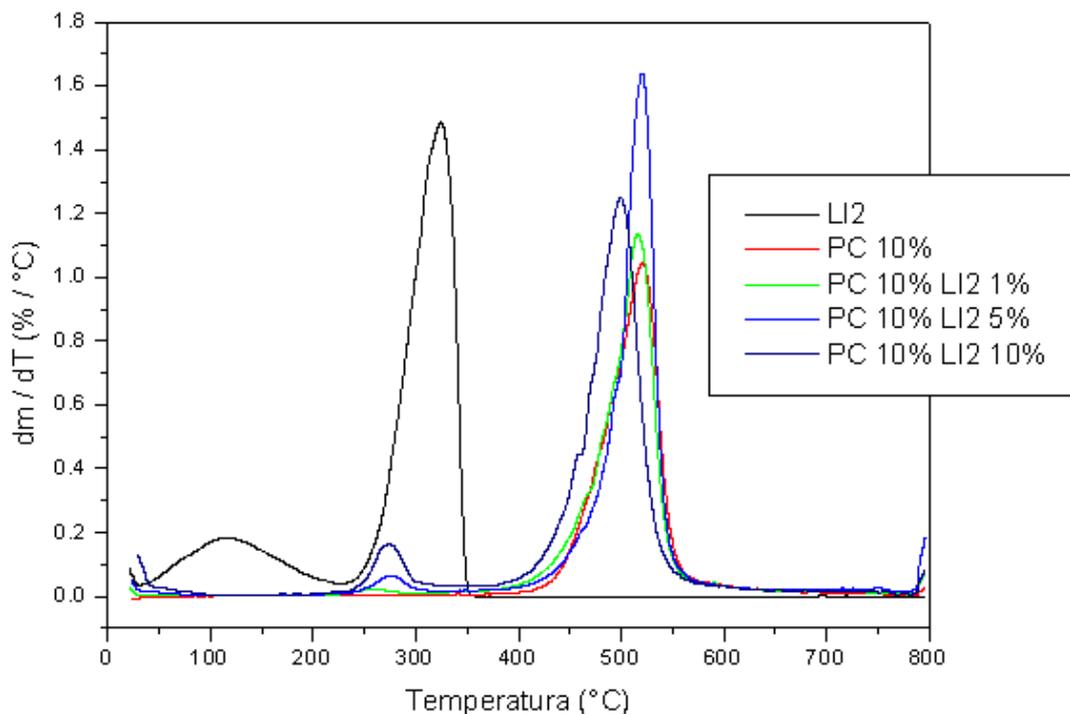


FIGURA 3.16-Compilação das curvas DTGA para a série de membranas modificadas com LI 2.

3.5- Calorimetria Diferencial Exploratória – DSC

Com o objetivo de verificar a mobilidade das cadeia polímericas do policarbonato após a modificação com os líquidos iônicos, realizou-se a Calorimetria Diferencial Exploratória e determinou-se a temperatura de transição vítrea para as amostras.

A Figura 3.17 compila os resultados encontrados para a série de membranas modificadas com o LI 1. Como esperado a membrana de policarbonato puro apresentou alta T_g , $150,0^{\circ}\text{C}$, valor justificado pela rigidez das cadeias polímericas graças a presença de anéis aromáticos que restringem a mobilidade destas. Na Tabela 3.5 pode-se encontrar os valores de T_g para a série de membranas.

TABELA 3.5- Valores da Temperatura de Transição Vítrea T_g para a série de membranas modificadas com o LI 1.

Amostra	T_g (°C)
PC 10%	150,0
PC 10% LI 1 (1%)	148,8
PC 10% LI 1 (5%)	150,3
PC 10% LI 1 (10%)	145,0

Para as membranas modificadas com 1% de LI 1, houve uma diminuição da T_g evidenciando um possível início no processo de plasticização do polímero. No entanto para a modificação com 5% tivemos T_g constante, sem alterações a nível macromolecular. Com a modificação de 10%, houve uma redução significativa na T_g evidenciando um processo de plasticização mais significativo, devido a criação de vazios a nível macromolecular criado pela incorporação do LI na matriz, no entanto essa conclusão será questionada ao reportarmos ao resultado do módulo de armazenamento dado pelo DMTA. Posteriormente, os valores obtidos por DSC serão corroborados pelo valores obtidos por medidas de transporte de vapor de água, WVT.

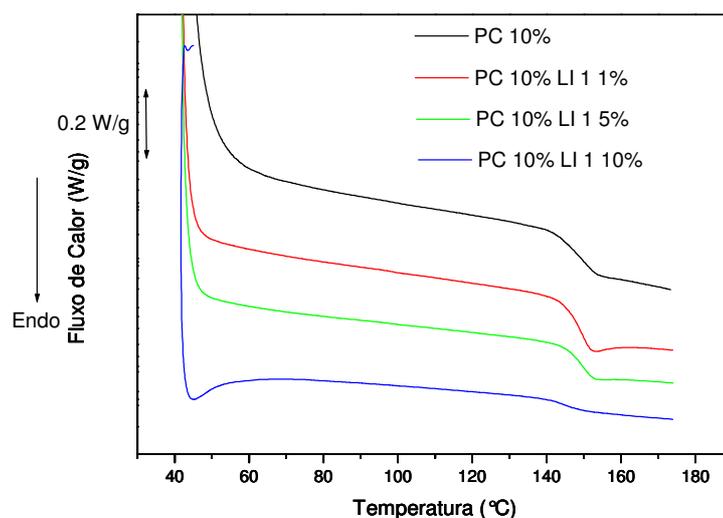


FIGURA 3.17- DSC para a série de membranas modificadas com LI 1.

Para a série de membranas modificadas com o LI 2, pode-se verificar que a incorporação de 1% de LI 2 não afeta significativamente a mobilidade das cadeias a nível macromolecular, (não local), visto a pouca alteração no valor da T_g , mas como comentando anteriormente na espectroscopia FTIR uma alteração a nível local acontece, sendo comprovado pela mudança nas intensidades da região de vibração característica do PC. A incorporação com 5% e 10% diminui significativamente o valor da T_g evidenciando assim a plasticização da matriz polimérica. A Tabela 3.6 apresenta os valores encontrados para as amostras, seguida das curvas obtidas.

TABELA 3. 6- Valores da Temperatura de Transição Vítrea T_g para a série de membranas modificadas com o LI 2.

Amostra	T_g (°C)
PC 10%	150,0
PC 10% LI 2 (1%)	151,0
PC 10% LI 2 (5%)	144,0
PC 10% LI 2 (10%)	141,7

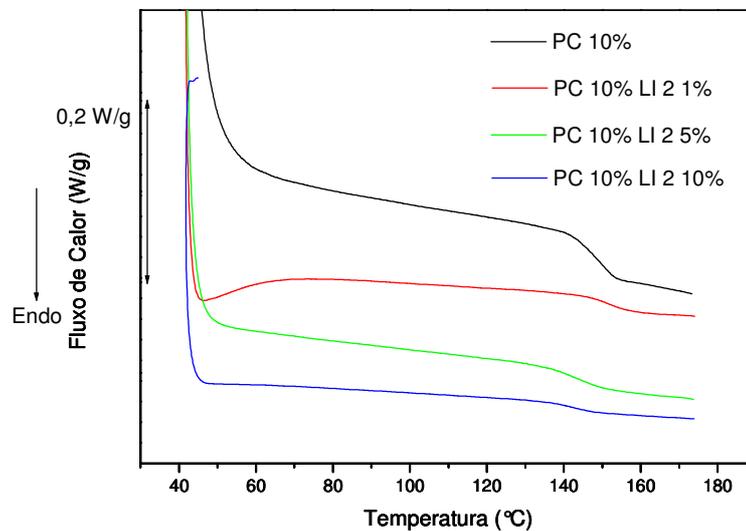


FIGURA 3.18- DSC para a série de membranas modificadas com LI 2.

Os resultados encontrados aqui na DSC também serão comparados aos valores encontrados no transporte de vapor de água.

3.6- Análise Termodinâmico-Mecânica – DMTA

Com o intuito de relacionar as propriedades mecânicas com as relaxações moleculares associadas às mudanças conformacionais e às deformações microscópicas geradas a partir de rearranjos moleculares, realizou-se a análise termodinâmico-mecânica.

Para a série de membranas modificadas com LI 1, a Figura 3.19 compila os resultados do módulo de armazenamento, E' , em função da temperatura. O módulo de armazenamento é uma medida de energia mecânica que o material é capaz de armazenar, em determinadas condições experimentais, na forma de energia potencial ou elástica, refere-se a sua resistência mecânica. Assim quanto maior o valor de E' , maior será sua resistência mecânica.

Os valores do módulo de armazenamento foram tomados para a temperatura ambiente de 25°C. Dessa forma pode-se observar que o comportamento não foi linear, ou seja, não houve uma diminuição constante com o aumento da porcentagem de LI 1 incorporado, assim como também não ocorreu o efeito contrário. Para o teor de 1%, verificou-se uma diminuição significativa no valor de E' , ou seja, uma significativa menor resistência mecânica no material, evidenciando um possível efeito de plasticização, o que corrobora os valores de T_g encontrados por DSC e também pela DMTA. No entanto para as incorporações de 5% e 10% de LI 1, foi obtido um efeito contrário. Um aumento no valor de E' foi observado e assim um efeito antiplasticizante pode ser relacionado. Para o teor de 5%, o aumento de E' , corrobora o aumento do valor da T_g em relação à matriz pura de PC, porém não é o que se observa para a concentração de incorporação igual a 10%. Dessa forma, para melhor entendimento do sistema, cabe a análise da curva do módulo de perda, E'' , em função da temperatura, Figura 3.24.

TABELA 3.7- Resultado de E' , T_g e $\beta - T_g$ encontrado nas curvas de módulo de armazenamento e de perda na DMTA para LI 1.

	E' (MPa) 25°C	T_g (°C)	$\beta - T_g$ (°C)
PC 10%	2245	153,0	-102,74
PC 10% LI 1 1%	1675	150,96	-93,85
PC 10% LI 1 5%	2348	154,51	-82,13
PC 10% LI 1 10%	2315	147,05	-111,98

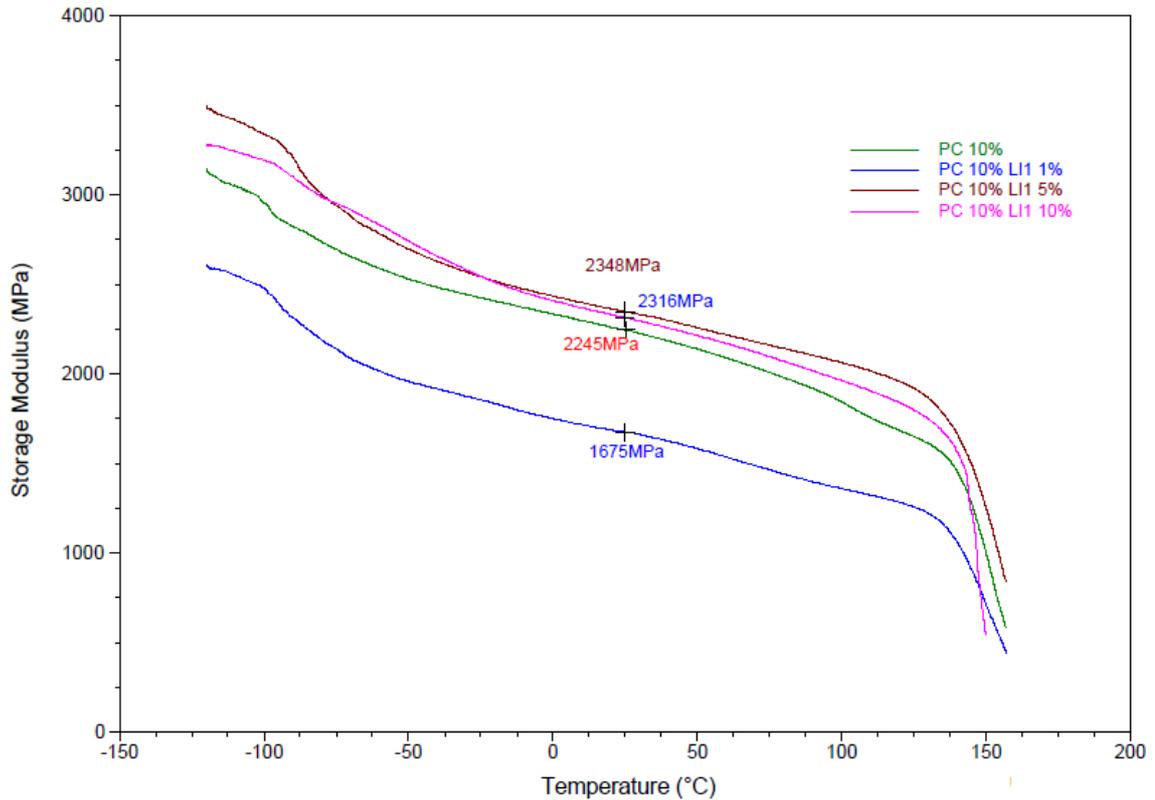


FIGURA 3.19- Módulo de Armazenamento em função da Temperatura para série LI 1.

O módulo de perda é diretamente proporcional ao calor de dissipação por ciclo. Essa dissipação de calor é atribuída, por exemplo, ao movimento de longos segmentos da cadeia principal, como ocorre na transição vítrea ou a relaxações de segmentos laterais. Com as curvas de E'' é possível verificar as transições de pseudo segunda ordem como a temperatura de transição vítrea, denominada também de relaxação primária ou alfa para polímeros amorfos e também as relaxações secundárias, que ocorrem a temperatura inferiores a T_g e envolvem movimentos moleculares mais localizados, isto porque a abaixo da T_g a mobilidade das cadeias é reduzida. Porém estes movimentos moleculares podem ter um efeito significativo sobre as propriedades macroscópicas de materiais poliméricos que podem se manifestar como mudanças em propriedades mecânicas e físicas. Visto o exposto acima, utilizaremos as curvas de E'' para melhor justificar o comportamento

termomecânico fornecido pelo módulo de armazenamento e justificar a diferença encontrada na relação entre a diminuição no valor da T_g e um aumento no módulo de E' , especialmente para o caso de 10% de LI 1.

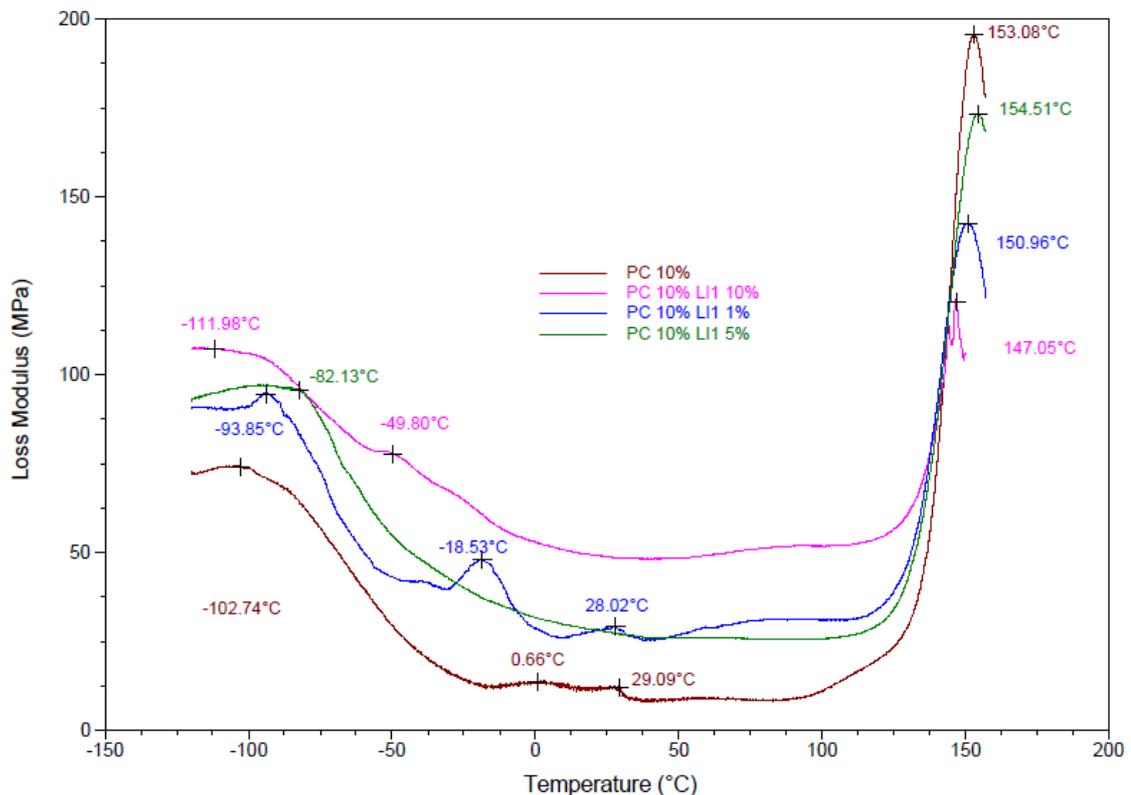


FIGURA 3. 20- Módulo de Perda em função da Temperatura para série LI 1.

A curva para a membrana de PC 10% apresenta a T_g em torno de 153°C concordando com o valor encontrado pelo DSC. É possível verificar também a presença de três outras sub transições. Em torno de -102°C existe um pico que é bastante característico do PC. JONES (1985) *apud* CASSU (2005) refere-se a essa transição como sendo devida a mudanças conformacionais sofridas pelo PC, envolvendo rotações de ligações de dois grupos carbonatos vizinhos, que mudam de conformação trans-cis para trans-trans. Tal movimento requer a rotação em torno da ligação C-O, destacado na Figura 3.21, com uma inversão do grupo fenila em torno do eixo dos carbonos 1 e 4 enumerados na figura, levando a flutuações no volume livre como consequência da translação do bisfenol A. Estas rotações são também conhecidas como “*flip-flop*”. CASSU

(2005), diz que este processo difunde ao longo da cadeia polimérica com sucessivas mudanças conformacionais, constituindo dessa forma um mecanismo de dissipação rápida de tensão e, assim, rápida absorção de energia durante o impacto.

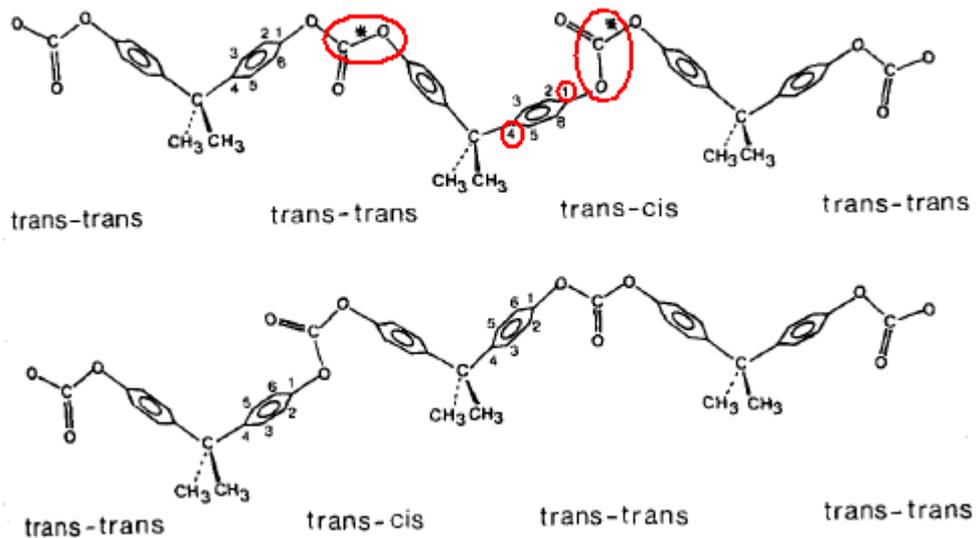


FIGURA 3.21- Inversão do anel fenila enumerado quando a ligação C-O realiza o movimento de rotação.

Outro pico característico do PC observado aqui em torno de 30 e 0°C referem-se às relaxações de tensão na preparação das membranas, esta tensão pode ser causada pela orientação interna dos grupos laterais ou por defeitos que ocorrem durante o empacotamento no estado vítreo.

Para a curva de 1% de LI 1, verifica-se uma diminuição no valor da T_g em relação a matriz pura, assim como no DSC, e portanto movimentos moleculares a longa distância, envolvendo os segmentos da cadeia ocorrem, a diminuição de E' , como citado anteriormente, consolida a plasticização e entrando em uma análise local, é possível verificar deslocamentos dos picos de relaxação de sub transições relacionadas ao PC. Houve um aumento na $\beta-T_g$, -94°C, indicando que é necessário um aumento de energia para que a

movimentação local aconteça, aí já é possível observar a presença do LI 1 funcionando em nível local como dificultador das movimentações “*flip-flop*” do PC. Os demais picos de relaxação de tensão, provenientes da preparação das membranas são deslocados para menores temperaturas e então a orientação interna das cadeias podem estar sendo facilitada pelo LI 1 e as movimentações dado aos defeitos que ocorrem durante o empacotamento no estado vítreo também sejam facilitadas pelo LI 1. Independente do caso, em ambos os picos pode-se observar uma maior intensidade e, portanto um maior número de cadeias sofrendo este tipo de sub transição.

Para a curva de 5% de LI 1, temos um aumento no valor de T_g assim como no DSC e uma aumento no valor de E' evidenciando um efeito antiplasticizante do LI 1 incorporado nessa concentração. A temperatura da transição β aumenta em torno de 20°C comparada a matriz pura e em torno de 10°C comparada ao 1% de LI, revelando que maior energia é necessária para que a movimentação *flip-flop* local aconteça, graças à presença do LI, que está dificultando ainda mais a mobilidade local. Interessante notar que as outras sub transições atribuídas ao modo de preparação da membrana não aparecem, dessa forma temos um sistema em que essas relaxações locais não são percebidas.

JACKSON (1967) *apud* LARocca (2003) reporta que plasticizantes podem suprimir a transição secundária, antiplasticização, por meio do mecanismo onde os plasticizantes podem ocupar os espaços livres no polímero restringindo os movimentos moleculares que são responsáveis pelas transições da sub- T_g . A Figura 3.22 abaixo representa simplisticamente a presença de moléculas de LI 1 ocupando regiões que dificultam a relaxação secundária beta.

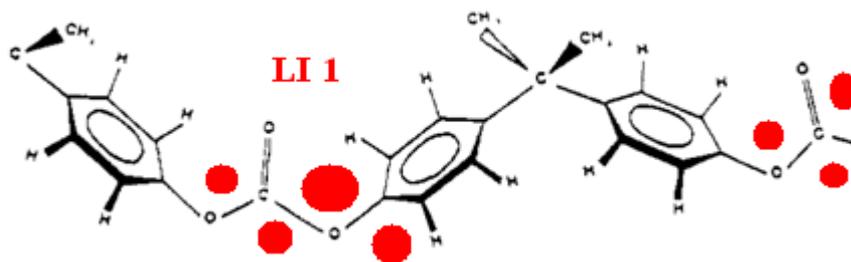


FIGURA 3.22- PC sob a influencia de LI 1 na rotação do grupo carbonato.

Reportando-se aos resultados obtido por FTIR-ATR, tratando-se de uma técnica de curto-médio alcance, é possível verificar que os picos característicos do estiramento assimétricos das metilas, em torno de 2970 cm^{-1} , desaparecem com a incorporação do LI 1 para todas as concentrações, sendo possível estabelecer que esta também é uma região ocupada por moléculas de LI 1 (Figura 3.23). Então podemos assumir até o momento que em escala local houve uma boa dispersão do LI 1 sob a matriz para as concentrações de 1 e 5%. Essa boa dispersão explica também as diferenças encontradas nas sub- T_g relacionadas ao processamento do material.

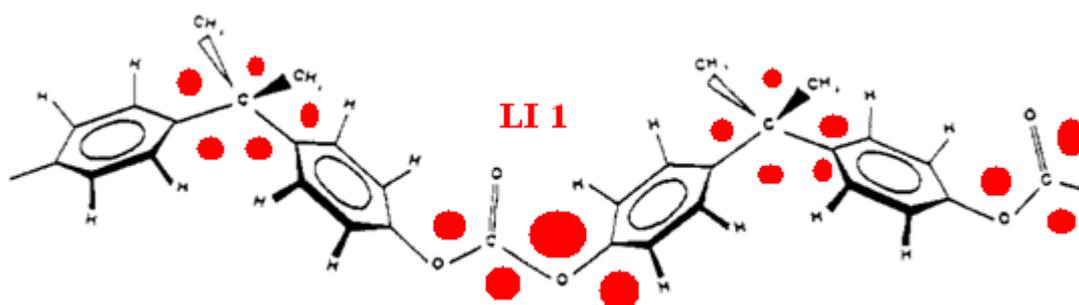


FIGURA 3.23- Possível dispersão do LI 1 a nível local.

Até o momento, as modificações e alterações a nível local não alteram o comportamento a nível macromolecular, a ponto de poder ser visualizada uma relação inesperada entre valores de T_g e E' , isto é, uma diminuição da T_g levando a um aumento de E' , já que o esperado é o inverso.

No entanto, os resultados encontrados para a incorporação de 10% revelam uma relação contrária ao esperado, entre valores de T_g e E' . Um menor valor de T_g encontrado não nos levou a uma plasticização do meio, visto o aumento no valor de E' em relação ao PC. Esta mobilidade a longo alcance reforçado com o enrijecimento da fase vítrea é uma característica de um sistema antiplasticizado. A antiplasticização produz uma redução na T_g e no volume livre dos polímeros vítreos. Esta redução no volume livre aumenta a coesão intercadeias e representa uma restrita liberdade para as macromoléculas absorverem energia mecânica, que se refletido no aumento do módulo de armazenamento, E' . Nesse caso tem-se uma plasticização local, abaixo da T_g . A β - T_g em torno de $-110\text{ }^\circ\text{C}$ revela uma diminuição da energia necessária para essa movimentação local, é possível visualizar uma γ - T_g em torno de 50°C , atribuída como sendo também a movimentação do *flip-flop* que caracteriza a β - T_g , porém nesse caso, a movimentação é mais dificultada. Acreditamos que o teor de LI 1 já é suficiente para a formação de *clusters* do próprio líquido, que as interações entre as moléculas de LI acabam acontecendo preferencialmente, originando regiões que estão mais exposta a deformação e outras menos expostas, ou seja, mais dificultadas devido a presença de pequenos aglomerados de LI que dificultam aquela movimentação. Dessa forma o sinal fornecido é dado pelo *flip-flop*, sob influência desses aglomerados, como visualizado na Figura 3.24 abaixo.

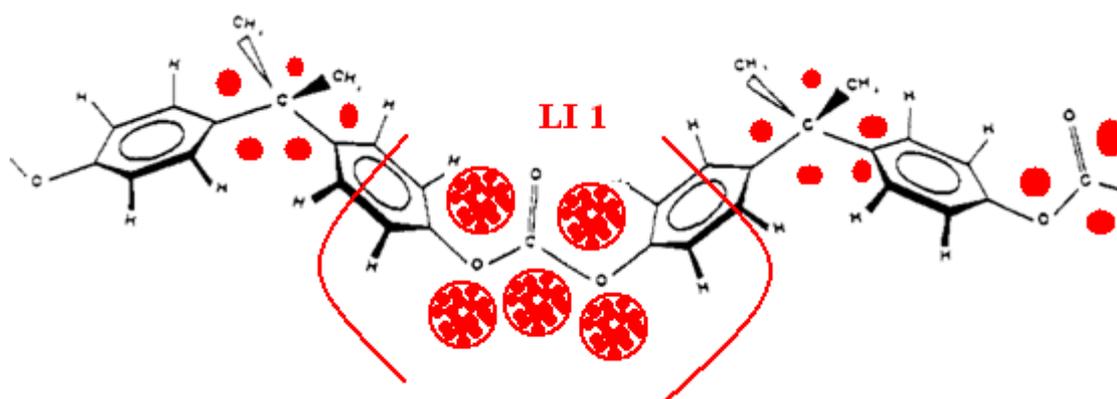


FIGURA 3.24- Aglomeração do LI 1 em regiões da cadeia polimérica.

Realizando uma comparação direta entre o teor de LI 1 incorporado nos valores de $\beta-T_g$, é possível verificar que para 1 e 5% tem-se um efeito antiplasticizante, aumento no valor da sub- T_g , com máximo valor para 5%, e um efeito plasticizante para 10%. Como já mencionado para as concentrações de 1 e 5% tem-se uma boa dispersão onde moléculas de LI 1 ocupam os vazios locais das cadeias poliméricas a ponto de dificultar a movimentação referentes a essa sub transição. O teor de 10% revela uma concentração maior de LI que a movimentação é então dada pelo segmento fenil-carbonato-fenil do PC sobre a influência de aglomerados de LI 1.

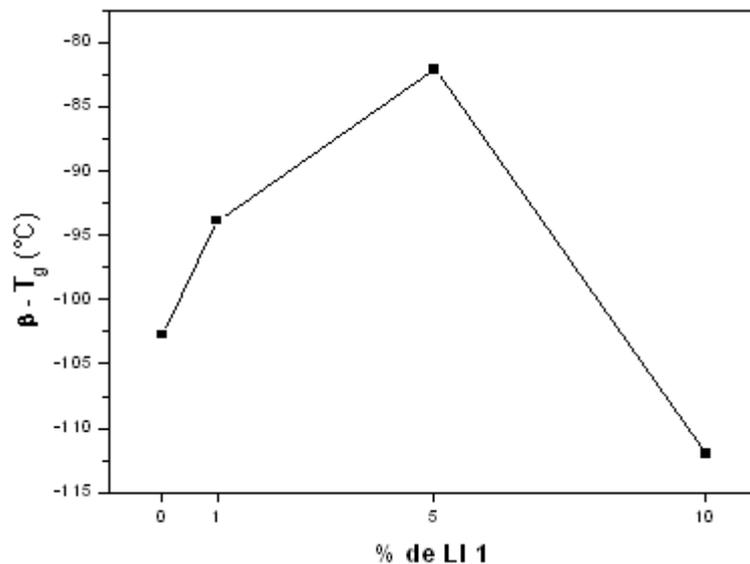


FIGURA 3.25- Relação entre $\beta - T_g$ e % de LI 1.

Para a série de membranas modificadas com LI 2, a Figura 3.26 compila os resultados do módulo de armazenamento, E' , em função da temperatura. Os valores do módulo de armazenamento também foram tomados para a temperatura ambiente de 25°C. Pode-se observar que quanto maior o teor de LI 2 incorporado menor é o valor de E' e assim menor sua resistência mecânica.

TABELA 3.8- Resultado de E' , T_g e $\beta - T_g$ encontrando nas curvas de módulo de armazenamento e de perda na DMTA para LI 2.

	E' (MPa) 25°C	T_g (°C)	$\beta - T_g$ (°C)
PC 10%	2245	153,0	-102,74
PC 10% LI 2 1%	2088	-	-112,33
PC 10% LI 2 5%	1881	-	-109,94
PC 10% LI 2 10%	1414	-	-87,01

Para o teor de 1%, verificou-se uma diminuição no valor de E' , ou seja, uma significativa menor resistência mecânica no material, evidenciando um possível efeito de plasticização. Pela curva do módulo de perda, E'' em função da temperatura, é interessante notar que acima de 100°C a uma amplitude de deformação de 25 μ m, o material perde sua resposta elástica e escoar. O material não mantém seu estado vítreo e encontra-se altamente plasticizado. Também é possível visualizar a $\beta - T_g$ com uma diminuição de temperatura em relação a membrana pura, evidenciando que o LI 2 aumenta a mobilidade local dos grupos fenilas. É possível verificar duas transições em torno de 0°C e 12°C que se referem a movimentação das cadeias sob a ação do LI 2 solvatado por moléculas de água no seu ponto de fusão. A interação do LI 2 com a água foi revelado pelo espectro FTIR, logo corroborando os resultados encontrados aqui.

O módulo de armazenamento diminui ainda mais com a incorporação de 5%. O ensaio do E'' também revela que para temperaturas acima de 100°C a membrana não responde mais elasticamente e a determinação da T_g é impossibilitada. Tem-se a presença da $\beta - T_g$ em torno de -109°C e outro pico deslocado em torno de -45°C, o primeiro refere-se a movimentação mais exposta dos grupos fenilas, já o segundo está sob ação muito mais intensa do LI solvatado por moléculas de água. Em torno do ponto de fusão da água, também

é possível verificar uma série de sub transições, resultantes da movimentação das cadeias sob influência “LI-água”.

Com a incorporação de 10% obtivemos o menor valor de E' elucidando a maior plasticização do meio comprovado pelo menor valor de T_g no DSC. Pode-se verificar que a membrana perde sua resposta elástica logo em torno de 60°C, pode-se estabelecer que a alta concentração de LI origina a formação de agregados que são solvatados pela maior concentração de água recorrente, que interagem com o sistema em um todo e não apenas localmente. Aqui também tem-se dois picos referentes as subtransições dos movimentos do grupos fenila, o de mais baixa temperatura revela a maior exposição dos grupos para que a movimentação aconteça, e o de mais alta temperatura, a movimentação *flip-flop* mais impedida. Mesmo para o segmentos de cadeias mais expostos os valores da sub transição são maiores; isso se deve ao fato das moléculas de LI 2 ocuparem os vazios locais dificultando a movimentação desses grupos, visto a maior concentração de LI 2. A maior intensidade desse pico revela que uma maior quantidade de regiões das cadeias estão sob a influência do LI solvatado. Um pico pouco intenso em torno de 8°C evidencia uma forte interação entre os *clusters* de LI 2 com água. SING (2011) realizou um estudo sobre o comportamento de líquidos iônicos baseados em sais de imidazolina na presença de água e verificou que acima de um determinado teor de água, o líquido iônico começam a interagir e organizar-se por atração mútua, consolidando a explicação anterior.

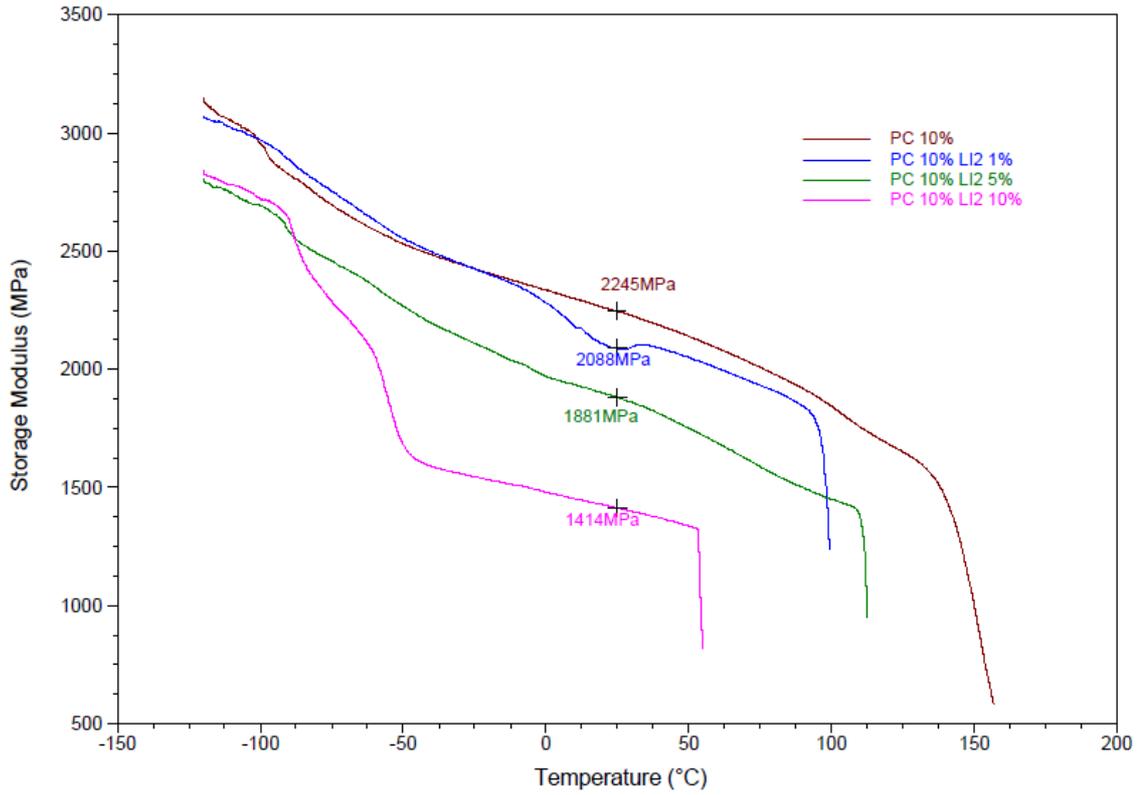


FIGURA 3.26- Módulo de Armazenamento em função da Temperatura para série LI 2.

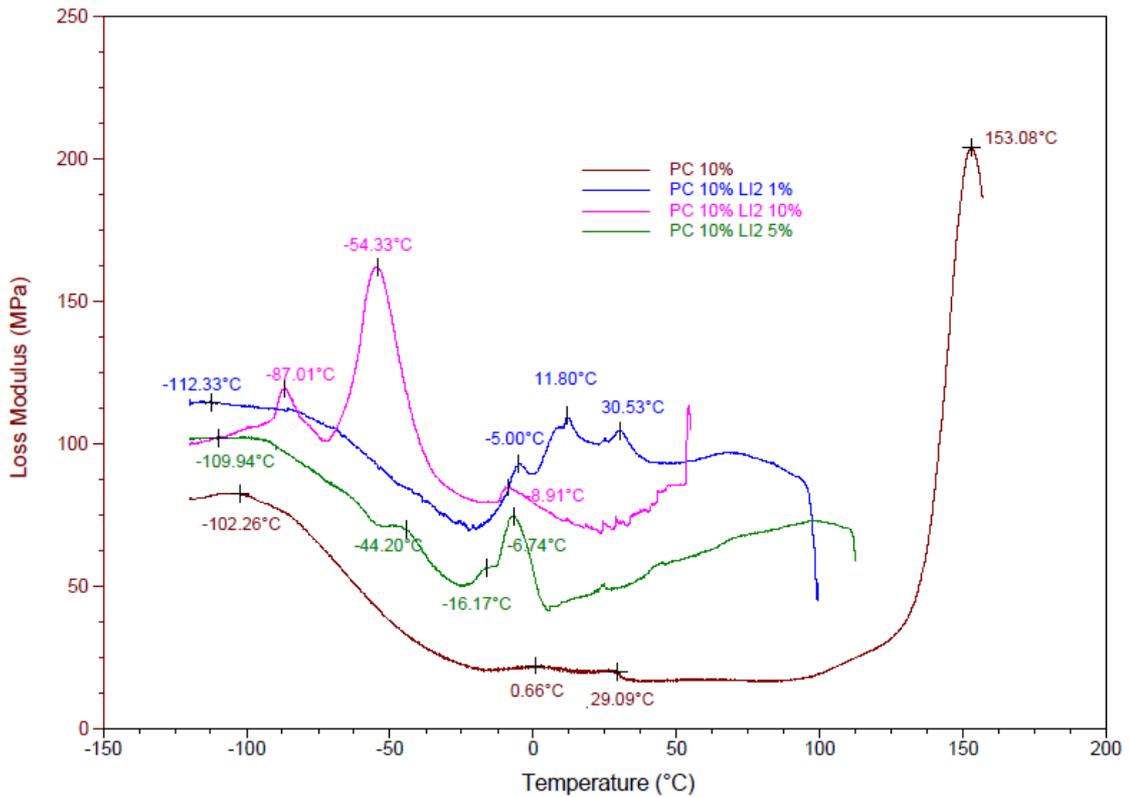


FIGURA 3.27- Módulo de Perda em função da Temperatura para série LI 2.

O gráfico da Figura 3.28 reúne os valores da subtransição β , com o teor de LI 2. Podemos verificar que a subtransição é facilitada para 1 e 5%, atribuído a influencia do LI 2 que facilita a movimentação. Já para 10% tem-se um aumento no valor da temperatura, acarretando uma maior energia para que a movimentação aconteça. Isso se deve ao fato do LI solvatado estar ocupando espaços vazios a tal intensidade que dificulte essa movimentação característica.

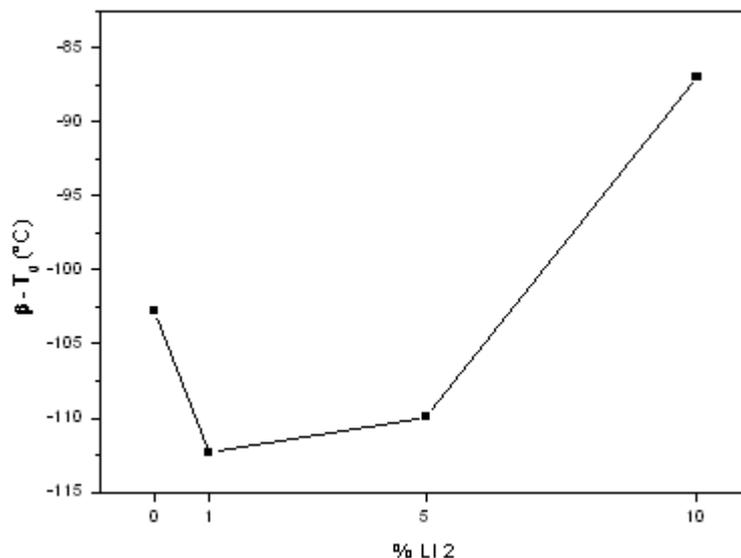


FIGURA 3.28- Relação entre $\beta-T_g$ e % de LI 2.

3.7- Transporte de Vapor de Água – WVT

O transporte de vapor de água funciona como uma forma de se estimar a mobilidade das cadeias e também, em se tratando de membranas densas, a afinidade pelo vapor de água, visto que o mecanismo de transporte é dado pelo tipo sorção-difusão.

Os valores de WVT são obtidos medindo-se a perda de água no interior dos copos de Payne vedados pelas membranas por determinado período, onde o comportamento observado é dado pela curva da variação da massa de água em função do tempo, conforme gráficos apresentados na Figura 3.29.

A Tabela 3.9 reúne os valores encontrados para o WVT e P para as amostras modificadas com o LI 1. Com a modificação pode-se verificar um significativo aumento no valor de WVT, evidenciando a possibilidade de caminhos que favoreçam o transporte do vapor de água pela membrana. Uma possibilidade que favoreça a permeação é a existência de vazios a nível local e macromolecular, outra possibilidade é a formação de *clusters* de LI que podem criar caminhos preferenciais para a permeação de vapor de água. A princípio

pode ser corroborado com a espectroscopia FTIR, onde tem-se a alteração nos picos característicos do PC, seguida por alterações nos valores de T_g evidenciando sua mobilidade e então favorecendo o transporte de vapor de água pela membrana.

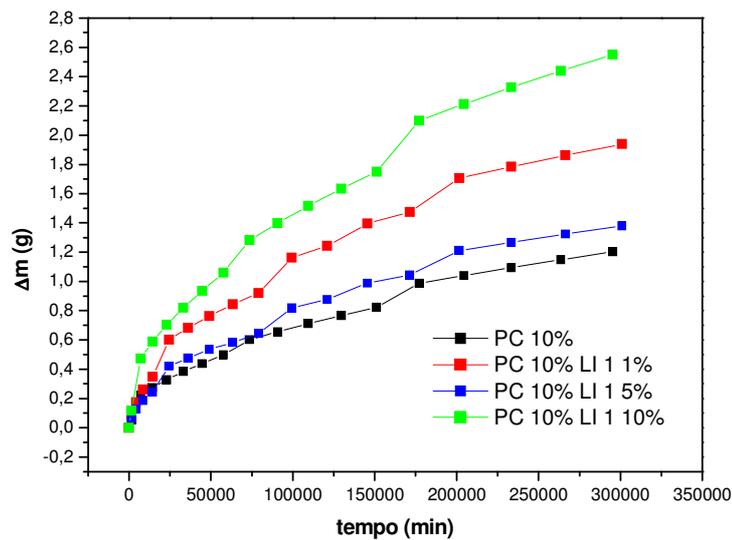


FIGURA 3.29- Variação temporal da massa para PC 10% e série modificada com LI.1.

TABELA 3.9- Valores de medida de transporte em água, WVT e Permeação para série de membranas modificadas com LI 1.

Amostra	WVT (g/dia m ²)	P 10 ⁻¹¹ (g/Pa s m)
PC 10%	5,67	5,46
PC 10% LI 1 1%	9,14	8,73
PC 10% LI 1 5%	6,56	8,09
PC 10% LI 1 10%	12,0	8,90

Com intuito de criar uma relação mais intimista entre os valores encontrados de WVT e os valores de temperatura de transição vítrea, os dados foram compilados em um mesmo gráfico como representado abaixo. Pelo gráfico é possível verificar que a diminuição da T_g acarreta um aumento no

WVT, comportamento esperado visto que a mobilidade da cadeia aumenta com a diminuição da T_g facilitando o transporte de vapor de água.

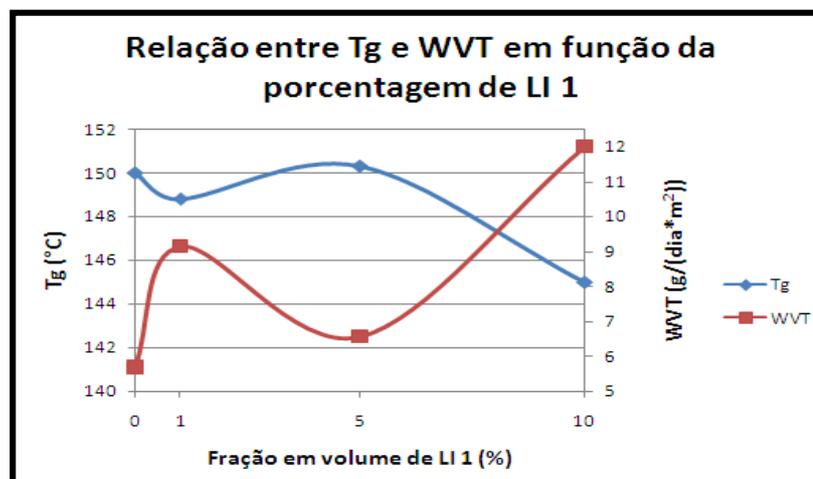


FIGURA 3. 30- Relação entre T_g e WVT em função da porcentagem de LI 1 incorporado.

Soma-se aos espaços vazios outro ponto a ser relatado no que se refere a facilidade no transporte, a afinidade da matriz pelo vapor de água. Espera-se que o PC devido seu caráter hidrofóbico não facilite a permeação da água e assim valor baixo de WVT deve ser esperado. A incorporação do LI aumenta o valor de WVT revelando a afinidade pela água. A presença do grupo terminal hidroxila do substituinte no anel imidazolina, pode estar favorável a essa afinidade. A partir do exposto acima, cabe realizarmos um estudo sobre a influência da transição alfa, a T_g , e da subtransição beta, $\beta - T_g$, característica do PC, o *flip-flop*. A Tabela 3.10 e a Figura 3.30 compilam esses resultados.

TABELA 3.10- Valores de WVT, T_g , β - T_g e E' para série de membranas modificadas com LI 1.

Amostra	WVT (g/dia m ²)	T_g (°C) DSC	T_g (°C) DMTA	β - T_g (°C)	E' (MPa)
PC 10%	5,67	150	153,09	-102,74	2245
LI 1 1%	9,14	148,8	150,96	-93,85	1675
LI 1 5%	6,56	150,31	154,51	-81,13	2348
LI 1 10%	12,0	145	147,05	-111,98	2315

Como é possível verificar, para a incorporação de 1% tem-se o aumento no valor de WVT, uma diminuição na transição α , corroborando com a diminuição no módulo de armazenamento, até então a existência de vazios originados pela incorporação do LI em escala macromolecular segue plausível, porém quando observa-se a sub transição, tem-se um aumento e então uma maior dificuldade de movimentação característica dessa transição. Como já comentado no DMTA, um agente plasticizante pode sim atuar também como efeito contrário, nesse caso um efeito de enrijecimento local. A partir daí pode-se atribuir o maior valor de WVT encontrado, dado pela permeação preferencial através de vazios em escala macromolecular, como mostrado na região (b) da Figura 3.32, em comparação aos locais.

Com a incorporação de 5% verificou-se novamente um aumento no WVT em relação ao PC puro, mas uma diminuição em relação a 1%. A T_g apresenta valor semelhante à membrana não incorporada e um aumento de E' , revelando uma maior resistência mecânica mesmo com a manutenção do valor da transição vítrea, não pode-se dizer que houve um processo de antiplasticização, pois a T_g não foi alterada. No entanto em escala local houve um aumento na β - T_g que dificulta essa relaxação. Dessa forma se a nível local não houve um favorecimento para a permeação do vapor de água e a nível macromolecular não houve grandes alterações, acredita-se que o principal responsável nesse caso para o aumento de WVT seja o LI, que pode estar

criando vias que favorecem esse processo, como representado pela região (c) da Figura 3.32.

Já para a incorporação de 10% teve-se um aumento considerável de WVT, uma redução na T_g , porém um aumento de E' , como citado anteriormente trata-se de um sistema antiplasticizado, onde a redução no volume livre a nível macromolecular com a diminuição da T_g acontece. A $\beta-T_g$ diminui, e a transição é facilitada. Pode-se considerar que o sistema plasticizado localmente e os caminhos preferenciais dado pelo LI, aumentam consideravelmente o valor de WVT.

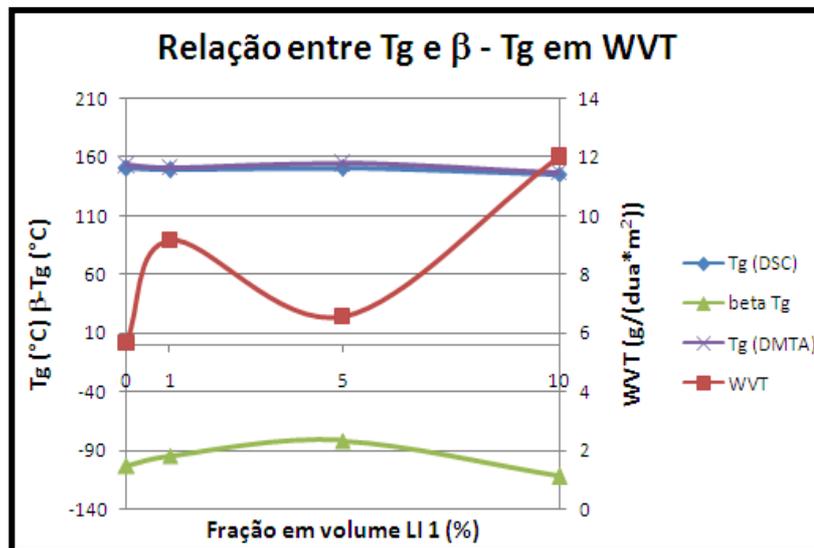


FIGURA 3. 31- Relação entre T_g , $\beta-T_g$ e WVT em função da porcentagem de LI 1 incorporado.

A Figura 3.32 esquematiza os processos citados envolvendo a permeação do vapor de água.

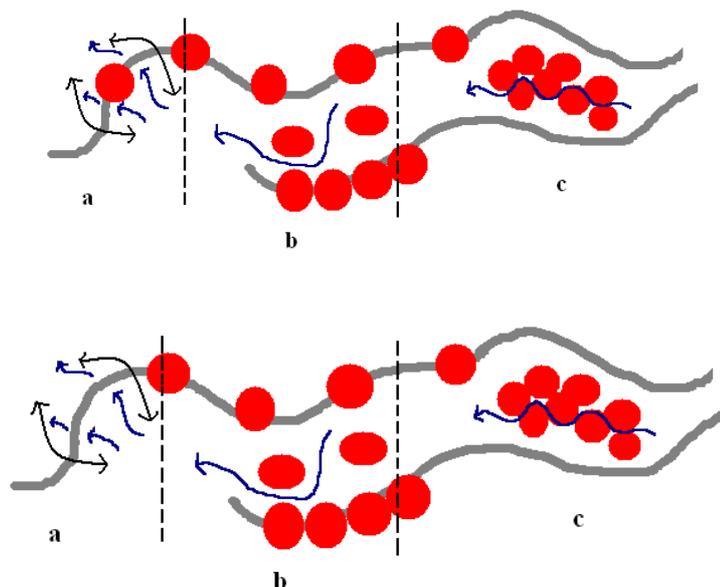


FIGURA 3. 32- Esquema envolvendo os possíveis mecanismos de permeação.

A região (a) da figura representa a movimentação local responsável pela β transição, sob influência do líquido iônico ou não, favorecendo a surgimento de vazios locais, facilitando a permeação. A região (b) representa a mobilidade macromolecular, responsável pela diminuição da T_g criado pelos vazios originados pelo sal orgânico, facilitando o transporte do vapor de água. A região (c), mostrando possíveis caminhos preferenciais, formados pelos aglomerados do líquido iônico.

Os resultados para a série de membranas modificadas com LI 2 encontram-se a seguir. É possível verificar que o a incorporação de LI 2 também altera os valores de WVT e P em relação a matriz pura. Com a incorporação de 1% teve-se um pequeno aumento no valor de WVT, embora essa variação tenha sido muito pequena, pode-se afirmar que houve uma modificação a nível local, pelas informações retiradas da FTIR-ATR. Com 5% de LI 2 houve um aumento significativo no WVT, evidenciando o aparecimento de mais espaços vazios criados pelo LI capazes de favorecer o transporte. Com 10% uma diminuição do WVT mesmo em relação à membrana de PC pura é observada. Uma abordagem mais elucidativa será dada adiante com a avaliação dos dados da T_g .

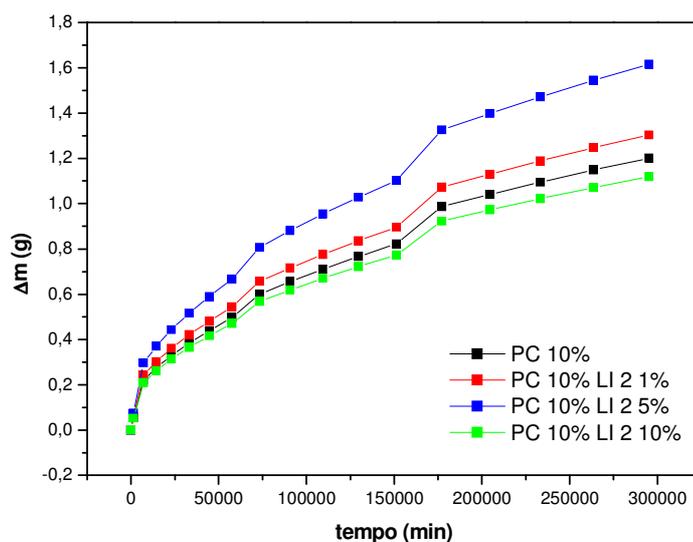


FIGURA 3. 33- Variação temporal da massa para PC 10% e série modificada com LI 2.

TABELA 3. 11- Valores de medida de transporte em água, WVT e Permeação para série de membranas modificadas com LI 2.

	WVT (g/dia m ²)	P 10 ⁻¹¹ (g/Pa s m)
PC 10%	5,67	5,46
PC 10% LI 2 1%	6,10	5,87
PC 10% LI 2 5%	7,26	5,04
PC 10% LI 2 10%	5,00	5,61

A Figura 3.34 compila os resultados da T_g e WVT para as membranas modificadas com a incorporação do LI 2. Como já comentado, com a incorporação de 1%, observou-se um aumento do valor de WVT em relação às membranas puras, com um aumento pouco significativo na T_g . Pode-se afirmar, que apesar da temperatura de transição vítrea não ter sofrido nenhuma grande alteração, houve uma modificação a nível local evidenciado pelo aumento do WVT, favorecendo o processo de permeação de vapor de água através da membrana. Com a incorporação de 5%, notou-se a diminuição da T_g e um

aumento significativo do valor de WVT. Este fato possivelmente se deveu ao início da plasticização do sistema pela incorporação do LI 2. Ao plastificar a matriz de PC, os novos volumes livres adicionais formados pelo LI 2 aparentemente favoreceram a permeação da água. Para o teor de 10% observou-se uma nova diminuição na T_g , evidenciando novamente o processo de plasticização. Entretanto, ocorreu uma diminuição do WVT em relação às demais membranas. Isso possivelmente se deveu ao fato de que o maior teor de LI 2 levou a saturação dos espaços vazios criados na membrana.

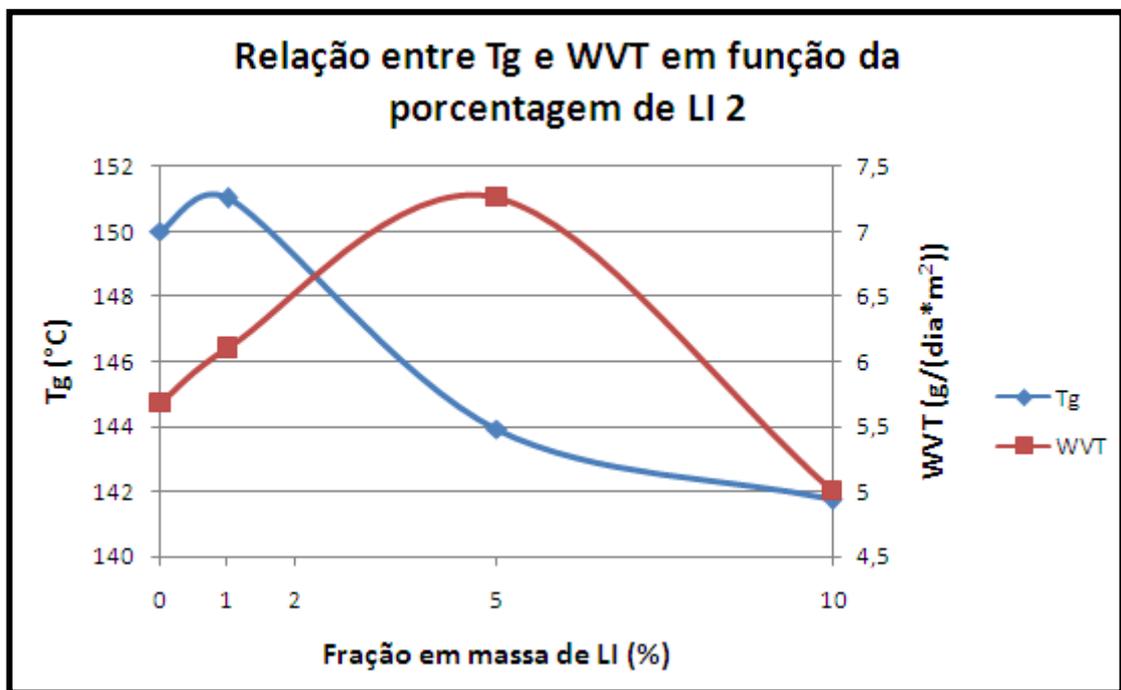


FIGURA 3.34- Relação entre T_g e WVT em função da porcentagem de LI 2 incorporado.

Quanto a afinidade da matriz pelo vapor de água é interessante notar que uma comparação entre LI 1 e LI 2, nos valores de WVT e P, revela uma certa distância entre os valores. Aparentemente o LI 1 apresenta maior afinidade pelo vapor de água que o LI 2, visto os maiores valores de WVT encontrados para o primeiro. A presença da cadeia lateral substituinte contendo

hidroxila terminal aparentemente favorece o transporte em relação ao sal orgânico com cadeia substituinte puramente alquídica.

Um estudo sobre a influência da transição alfa, a T_g , e da subtransição beta, $\beta -T_g$, característica do PC, o *flip-flop*, para a série de membranas modificadas com LI 2 também foi realizada. A Tabela 3.12 e o gráfico abaixo compilam esses resultados.

TABELA 3.12- Valores de WVT, T_g , $\beta-T_g$ e E' para série de membranas modificadas com LI 2.

Amostra	WVT (g/dia m ²)	T_g (°C) DSC	T_g (°C) DMTA	$\beta-T_g$ (°C)	E' (MPa)
PC 10%	5,67	150	153,09	-102,74	2245
LI 2 1%	6,10	151,0	-	-112,33	2088
LI 2 5%	7,26	143,9	-	-109,94	1881
LI 2 10%	5,00	141,7	-	-87,01	1414

Com a incorporação de 1% obteve-se uma redução no E' , um aumento no WVT, a transição alfa permaneceu praticamente a mesma e uma redução na transição secundária. Dessa forma pode-se atribuir a permeação associadas às movimentações locais, favorecidas pelo LI.

Para a incorporação de 5% teve-se maior aumento no WVT, uma redução na T_g , na sub T_g e no E' . Pode-se atribuir o maior valor de permeação ao conjunto de vazios criados pelo LI, tanto em escala macromolecular quando em escala local.

Incorporado 10% de LI 2, verifica-se a diminuição no WVT, porém uma diminuição na T_g e no módulo de armazenamento e aumento na $\beta-T_g$. O que pode ser relatado aqui e que já foi discutido previamente é que a concentração de LI é suficiente a ponto de que os vazios criados por ele, sejam preenchidos por novas moléculas do sal. As sub transições são dificultadas, pois os LIs podem ocupar os espaços vazios responsáveis por essas movimentações,

limitando tal reorganização. Nesse caso temos um sistema saturado de LI que plasticiza o meio, mas limita a permeação. Dessa forma, apesar do sistema estar saturado de LI 2, o mesmo não favorece a criação de vias favoráveis a permeação ao vapor de água.

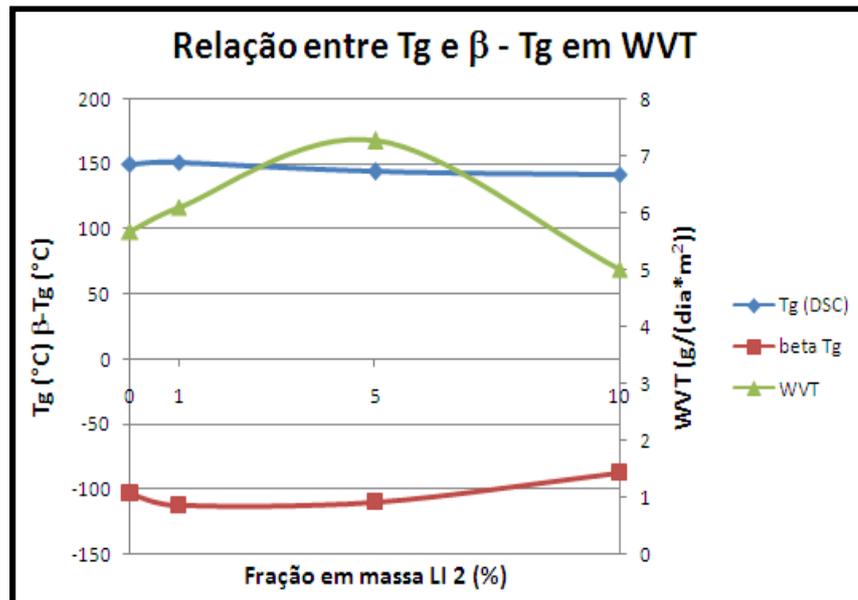


FIGURA 3.35- Relação entre T_g , $\beta-T_g$ e WVT em função da porcentagem de LI 2 incorporado.

3.8- Sorção Estática e Dessorção

Os ensaios de sorção de água e de solução salina, levando-se em conta sua simplicidade experimental, permitem a obtenção de dados que podem complementar outros resultados, especialmente aqueles de origem estrutural. Policarbonato é reconhecidamente um polímero com baixa higroscopicidade, apresentando grau de inchamento em torno de 0,3 – 1% (YASDI, 2011; KIM, 2005; VAN KREVELEN, 1997). Os dados obtidos para água deionizada mostram este comportamento, indicando que no caso do PC, o baixo valor absorvido é referente à sorção superficial na membrana, ou seja, não

há um inchamento considerável ao ponto de afetar a dimensão física da membrana.

Com a incorporação dos líquidos iônicos LI 1 e LI 2 observa-se um aumento da quantidade sorvida de água deionizada (5 – 6%) para um teor de 1% de LI e a diminuição da sorção para teores mais elevados. A capacidade sortiva é diretamente relacionada à quantidade de grupos polares presentes na matriz polimérica, conferindo conseqüentemente uma elevada afinidade com as moléculas de água. Devido a baixa afinidade da matriz do PC à água, a presença dos líquidos iônicos aumenta esta afinidade, resultando no aumento da quantidade sorvida. Nota-se que o comportamento é comum aos dois tipos de líquidos iônicos. Entretanto, com o aumento no teor de LI incorporado, tem-se a diminuição na sorção. Este resultado mostra que o grau de dispersão do LI tem papel significativo. Com um teor de 1% espera-se um elevado grau de dispersão, contribuindo para o aumento na natureza higroscópica da membrana. Para os demais teores de LIs a presença de *clusters* iônicos comprovados pela análise qualitativa do DMTA juntamente com WVT, acarretam na diminuição de sítios de interação com a água, levando a uma menor capacidade sortiva comparado aos casos de incorporação 1%.

No caso da sorção salina, o comportamento observado com a inserção dos LIs é compatível com o observado para a água deionizada, indicando o aumento da higroscopicidade da matriz polimérica, mesmo com a diminuição da atividade da água para 0,98 (DITCHFIELD, 2000). YAN (2013) reportou que quanto menor a atividade da solução, menor o grau de inchamento. Nota-se, entretanto, que a matriz pura de PC sorve uma quantidade maior no caso da solução salina. ARTHAM (2009) mostrou que PC exposto a solução salina NaCl 3,5% degrada-se através da ruptura da ligação $\phi - C$. Logo, após o tempo de imersão em solução salina (13 dias), é razoável considerar que a degradação ao nível da superfície da membrana ocorreu, gerando fissuras e

canalículos disponíveis para a sorção local da solução, justificando o maior valor encontrado.

Devido ao baixo grau de sorção, encontra-se um baixo valor no tempo de dessorção, indicando que novamente não ocorreu inchamento que alterassem as dimensões da membrana.

Nas Tabelas 3.13 e 3.14 e nas Figuras 3.36 e 3.37 encontram-se os resultados compilados dos ensaios de sorção e dessorção em água deionizada e solução salina para ambos os LIs.

TABELA 3.13- Resultados de Sorção Estática e Dessorção em água deionizada e solução de NaCl 3,5% (m/v) para série LI 1.

	Água Deionizada		NaCl 3,5% (m/v)	
	Grau de inchamento % massa	Dessorção tempo (min)	Grau de inchamento % massa	Dessorção tempo (min)
PC 10%	1,11		3,4	
PC 10% LI1 1%	6,33	1440	5,84	1440
PC 10% LI1 5%	2,13		2,66	
PC 10% LI1 10%	4,68		1,57	

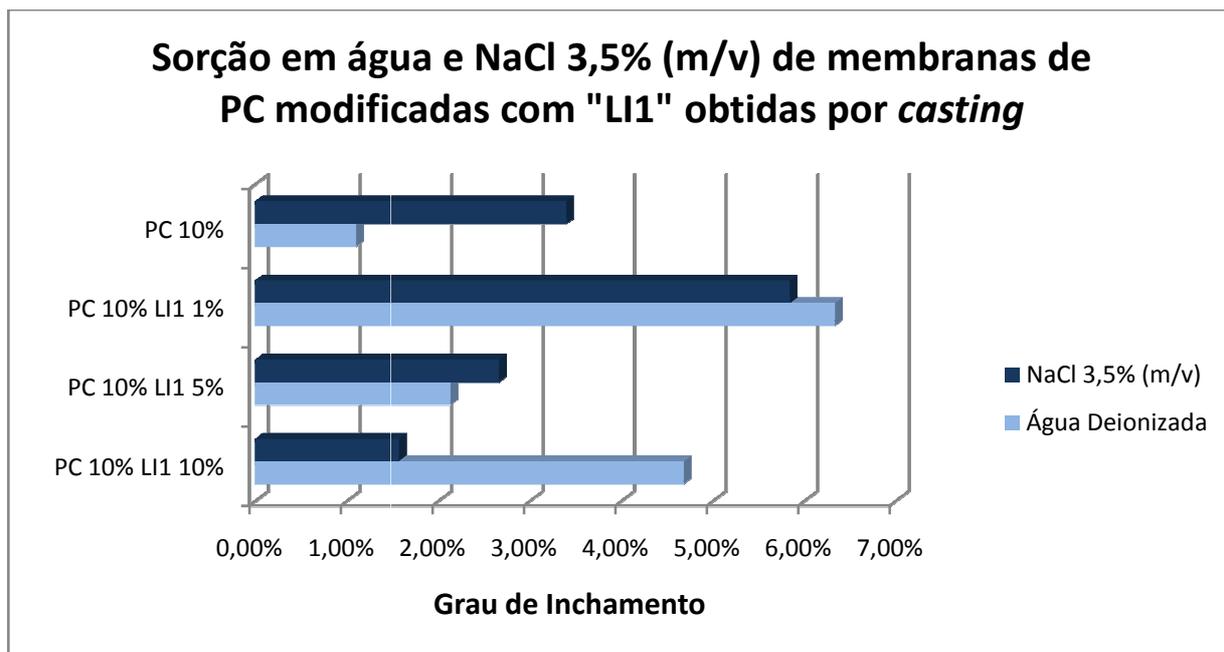


FIGURA 3. 36- Sorção em água deionizada e NaCl 3,5% (m/v) para a série de membranas modificadas com LI 1.

TABELA 3.14- Resultados de Sorção Estática e Dessorção em água deionizada e solução de NaCl 3,5% (m/v) para a série LI 2.

	Água Deionizada		NaCl 3,5% (m/v)	
	Grau de inchamento % massa	Dessorção tempo (min)	Grau de inchamento % massa	Dessorção tempo (min)
PC 10%	1,11	1440	3,4	1440
PC 10% LI2 1%	5,24		4,97	
PC 10% LI 2 5%	2,16		4,6	
PC 10% LI2 10%	1,8		2,3	

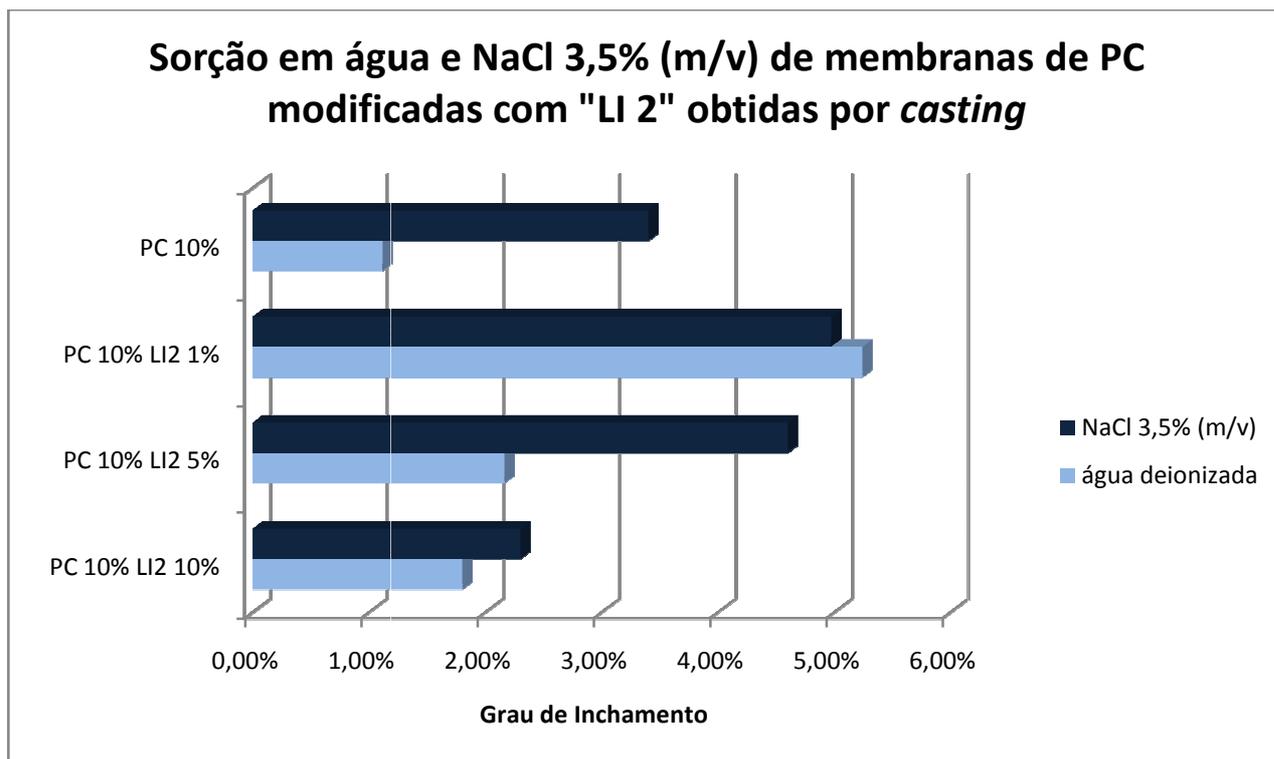


FIGURA 3.37- Sorção em água deionizada e NaCl 3,5% (m/v) para a série de membranas modificadas com LI 2.

3.9- Permeação ao Metanol

Para a permeação ao metanol foi observado que independente do LI incorporado a permeação não acontece. Os índices de refração lidos variam de no máximo 0,0003 para todos os casos entre a primeira alíquota e a última tomada após dez dias de ensaio. Tal variação é muito pequena para concluir que aconteceu a permeação do álcool, de tal forma que a variação de concentração do metanol é insignificante. Por se tratar de um processo de separação em membranas densas, o mecanismo dado é do tipo sorção-difusão, dessa forma, deve primeiramente existir uma afinidade entre o permeante e a superfície da membrana para que a etapa de solubilidade aconteça. Assim, a ausência da permeação indicou uma baixa afinidade entre os componentes. Esperaria que as membranas incorporadas apresentassem baixo valor para permeação, visto a

baixa afinidade do policarbonato com metanol. Quanto aos líquidos iônicos incorporados, esperaria que se houvesse permeação e considerando apenas a afinidade entre LI e álcool, as membranas modificadas com LI apresentariam maiores valores.

No entanto, alguns pesquisadores reportaram algumas justificativas a respeito da permeação ao metanol considerando não apenas a solubilidade. YANG (2011) incorporou o líquido iônico cloreto de 1-butil-3-metilimidazolina em membranas Nafion[®] e verificou que a permeabilidade ao metanol, determinada por cromatografia gasosa, é até duas ordens de grandeza menor. O mesmo autor também incorporou este líquido iônico em poli(éter éter cetona) sulfonado, SPEEK, não encontrando diferenças nos valores obtidos comparando com o mesmo polímero sem a incorporação do LI. ZHOU (2012) reportou que membranas SPEEK com *clusters* iônicos menores exibem baixa permeabilidade ao metanol e quanto maior o grau de reticulação menor a permeabilidade, visto a redução na mobilidade segmental das cadeias poliméricas. YANG (2006) também realizou a sulfonação do, SPPEK, e conclui através de SAXS após contato das membranas em solução de metanol, que o álcool pode penetrar dentro da parte orgânica e plasticizar a cadeia polimérica, aumentando a flexibilidade e facilitando a reorganização dos *clusters*, tornando-os melhor conectados, facilitando a permeação. Em todos os trabalhos citados cabe ressaltar o uso de polímeros sulfonados, que inerentemente possuem grupos polares com elevada afinidade a água e a metanol, não sendo conseqüentemente similar ao sistema estudado nessa dissertação.

3.10- Comparação entre resultados de LI 1 e LI 2

Com o objetivo de se estudar o efeito das diferentes arquiteturas moleculares dos líquidos iônicos, faz-se neste tópico uma comparação direta lembrando os resultados obtidos das caracterizações para ambos os líquidos iônicos.

Previamente recordando-se que o LI 1 possui um anel de 1,2-dimetilimidazolina sendo substituído por uma cadeia com função hidroxila terminal, hidroxietil. O LI 2, apresenta apenas uma cadeia substituinte puramente alquílica, o radical butil. Assim, temos além da diferença entre grupos funcionais a quantidade de número de carbono das cadeias substituintes.

3.10.1- Espectroscopia no Infra Vermelho com Transformada de Fourier

Pela caracterização espectroscópica FTIR, é possível verificar que para ambos os líquidos iônicos, ocorreram alterações nas intensidades dos sinais referentes ao policarbonato, evidenciando a presença desses LIs nas regiões das ligações referentes as respectivas vibrações.

Interessante notar que na região de 2800 cm^{-1} atribuídas ao estiramento assimétrico das metilas, para as membranas modificadas com LI 1 as mesmas quase desaparecem, o que não acontece para o caso com LI 2 embora exista também uma alteração nas intensidades dos picos. Na região entre 2850 a 2930 cm^{-1} atribuídas as vibrações $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ da cadeia substituinte também tornam-se pouco observáveis no caso do LI 1, já para o LI 2 quanto maior a concentração do mesmo, maior a intensidade do sinal, indicando a concentração aumentada como proposto. Justifica-se esse fato como um “aprisionamento” da cadeia lateral de forma a dificultar tais vibrações juntamente com as das metilas.

Soma-se a isso que para o caso do LI 1, a região entre 3000 a 3800 cm^{-1} não aparece intensamente nas membranas modificadas, o aprisionamento da hidroxila terminal juntamente com sua cadeia substituinte se faz então uma justificativa plausível. Para o caso do LI 2, tem um larga e intensa banda nessa região, e, uma vez que se tem a ausência da função hidroxila, atribuiu-se como sendo devido exclusivamente a presença de moléculas de água. Como visto anteriormente, os LIs são caracterizados também pelo seu caráter hidrofílico, creditamos o fato das bandas aparecerem muito mais intensas no LI 2 devido ao seu tempo de síntese, visto que este foi sintetizado previamente, dessa forma tendo o LI 2 mais tempo exposto para interação com a umidade do ambiente.

3.10.2- Análise Termogravimétrica

A TGA nos mostra que o LI 1 é mais estável termicamente que o LI 2 visto a sua maior temperatura de degradação *onset*, 302°C versus 277°C . Este resultado concorda com alguns autores como citado anteriormente, visto que a funcionalidade da cadeia substituinte atribui maior estabilidade. Como o contra-íon é o mesmo, no caso o ânion cloreto, e há pouca diferença no número de carbonos da cadeia substituinte, a hidroxila terminal do LI 1 justifica sua maior T_{onset} de degradação. É interessante notar que para todos os casos de LIs incorporados, as membranas modificadas com LI 1 mostraram-se mais estáveis que as modificadas com LI 2, tendo ambas maior valor para 5% de incorporação. Pela análise TGA é possível verificar que a incorporação gradual foi obtida para ambos os casos e a análise residual mostra que há interação entre LI e PC indicando mecanismos de degradação diferentes, visto os valores residuais encontrados.

3.10.3- Calorimetria Diferencial de Varredura

Os valores de T_g encontrado pela técnica DSC mostraram alterações para ambos os líquidos iônicos utilizados. Não se observa um padrão de variação dentro da própria concentração de LI 1 adicionado, o aumento da concentração de LI 1 não acarreta na plasticização da amostra quanto maior a sua concentração. Para o caso do LI 2 o aumento da concentração acarretou na diminuição da T_g . No entanto, para ambos os casos o menor valor de T_g encontrado foi para 10%. Importante recordar que isso não significa necessariamente a plasticização do meio, como aconteceu com LI 1 10% com um aumento do módulo de armazenamento mesmo seguida de diminuição da T_g .

Nota-se aqui que os líquidos iônicos alteram a estabilidade, mas de formas diferentes, devido a diferença de arquitetura molecular entre eles. Aparentemente o LI 2 atua com maior efeito plasticizante. Como a diferença entre os LIs está apenas na cadeia substituinte, a cadeia puramente alquílica do LI 2 interage de forma a favorecer a movimentação da cadeia polimérica pela criação de vazios em nível macromolecular. O maior comprimento da cadeia não funcionalizada acarreta em um maior espaçamento entre as cadeias poliméricas aumentando o volume livre para movimentação das cadeias. Já para o LI 1 tem-se o enrijecimento das vibrações da cadeia substituinte como mostrado pelo FTIR e dessa forma a interação LI-PC é mais forte e a mobilidade mais dificultada.

3.10.4- Análise Termodinâmico-Mecânica

Os resultados encontrado na DMTA, mostraram-se bem diferentes para os LIs.

Para o LI 1, encontra-se o efeito plasticizante e antiplasticizante dependendo da concentração do LI incorporado. Já para o LI 2 observou-se que o efeito plasticizante é encontrado para todas as concentrações incorporadas, porém com diferentes valores de módulo.

As interações entre o LI 1 com a matriz polimérica apresentam comportamentos distintos. Apenas para 1 % de LI 1 observa-se o efeito plasticizante, indicando menor interação intermolecular das cadeias do PC. Para as outras concentrações o aumento do módulo de armazenamento é atribuído a duas possibilidades, o LI 1 pode ocupar vazios a ponto de dificultar a mobilidade das cadeias poliméricas. Para o LI 2, quanto maior a incorporação menor o valor do módulo de armazenamento, este LI atua de forma a diminuir a interação entre as cadeias do polímero, resultando no aumento da deformação plástica. A cadeia substituinte puramente alquílica leva a uma redução na interação entre as cadeias do polímero, adicionando-se o maior comprimento da cadeia lateral comparado ao LI 1.

Os resultados das curvas de módulo de perda, mostraram que para o LI 1 um menor efeito plasticizante localmente acontece, visto o aumento da temperatura em que acontece o *flip flop*. Para o LI 2, o inverso acontece, e maior mobilidade da transição *flip flop* é observada. Quanto ao surgimento das β -Tg atribuídas como sendo devidas à movimentação do *flip-flop* mais impedida devido a presença de *clusters* dos LIs, para o LI 1 isso aparece apenas para 10% e para LI 2 para 5 e 10%, mostrando que o LI 2 tende a formação de *clusters* preferencialmente. A Figura 3.38 reúne as curvas da β -Tg em função da porcentagem de LIs incorporados.

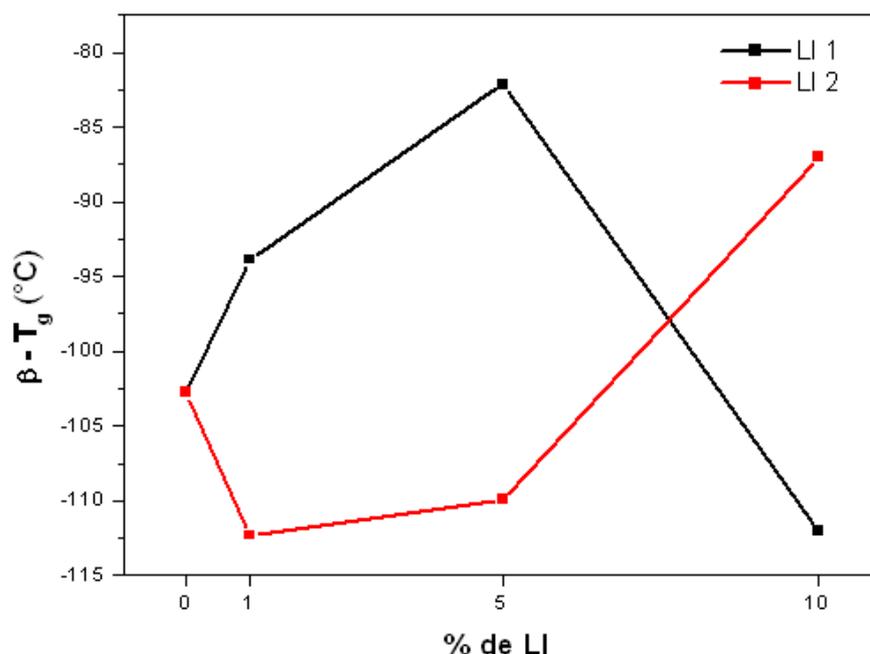


FIGURA 3. 38- β -T_g em função da % de LIs

Verifica-se um comportamento contrário das temperaturas referentes as movimentações locais do “*flip-flop*” para as incorporações de LI 1 e 2. O efeito antiplasticizante é claramente observado para a incorporação de 5% de LI 1 com o maior aumento da β -T_g, fato justificado pelas interações do tipo ligações de hidrogênio que acontece entre a hidroxila terminal da cadeia substituinte do líquido iônico com o grupo C-O do policarbonato.

3.10.5- Transporte de Vapor de Água

Os resultados observados neste ensaio nos mostram que ambos LIs favorecem o transporte de vapor de água dependendo da concentração incorporada. O favorecimento pela criação de vazios a nível local e macromolecular é observado para ambos, no entanto, o ponto mais importante a se notar nesta análise é que o LI 1 favorece o transporte através de seus *clusters* criando vias favoráveis ao transporte, o que não acontece com o LI 2. A presença da hidroxila terminal no LI 1 parece então ser crucial para o

favorecimento do transporte de vapor de água por interações do tipo ligação de hidrogênio.

Interessante notar que embora o LI 2 atue com maior efeito plasticizante, ou seja, com maior redução da T_g e diminuição de E' , é para as membranas modificadas com LI 1 onde encontra-se os maiores valores de WVT independentemente do teor incorporado, retira-se daí que os *clusters* de LI 1 formados atuam majoritariamente no favorecimento do transporte de vapor de água.

O efeito do permeante, neste caso vapor de água, também influencia no processo de permeação, visto que o mesmo é dado pelo tipo sorção-difusão. Com os maiores valores encontrados para as membranas modificadas com LI 1, a solubilidade do vapor de água provavelmente é maior que no caso das membranas modificadas com LI 2, ou seja, a interação com moléculas do LI 1 é maior com moléculas de vapor de água. Como MULDER (1992) relata, maior solubilidade leva ao aumento dos movimentos segmentais do polímero que constitui a membrana e assim o volume livre é aumentado. Quanto à etapa de difusão, o permeante é o mesmo, e então uma relação da influência do tamanho deste, nesse caso de comparação, não se faz necessária.

3.10.6- Sorção Estática e Dessorção

Foi observado comportamentos similares para ambos os casos de incorporação dos LIs nas matrizes de PC. A sorção de água deionizada aumenta quando incorpora-se o LI, evidenciando o aumento da afinidade pela água. Quanto a sorção em água salina, também observou-se o aumento da sorção em relação ao PC puro para ambos os casos, porém em menor valor quando comparado a água deionizada, visto a menor atividade da solução, para praticamente todos os casos. A melhor dispersão aparentemente aconteceu para as incorporações de 1% para LI 1 e LI 2. Dessa forma, embora a arquitetura

molecular dos líquidos iônicos seja diferente observamos a mesma tendência de comportamento.

3.10.7- Permeação ao Metanol

Como discutido anteriormente, para ambos os casos de LI não houve permeação do álcool. A partir disso, concluímos que a afinidade entre os diferentes líquidos iônicos pelo metanol não é suficiente para que o fenômeno aconteça.

A Tabela 3.15 resume e compila os principais resultados e diferenças encontradas para os LIs utilizados.

TABELA 3.15- Comparação entre os resultados obtidos para os LIs.

Caracterização	LI 1	LI 2
FTIR-ATR	Alterações vibracionais	Alterações vibracionais e H ₂ O
TGA	Maior estabilidade 5%	Maior estabilidade 5%
DSC	Aumento e redução da T _g	Redução da T _g
DMTA	Efeito plasticizante e antiplasticizante macromolecularmente	Efeito plasticizante macromolecularmente
WVT	Favorecimento por vazios e clusters	Não favorecimento por clusters
Sorção e Dessorção Água Deionizada NaCl	Comportamento similar	
Permeação ao Metanol	Não permeia	

CAPÍTULO 4- CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos e das discussões realizadas, tem-se como conclusões desse projeto de mestrado:

Independente da arquitetura molecular dos líquidos iônicos sintetizados, ambos alteraram a estrutura do policarbonato em escala macromolecular e localmente, como evidenciado pelas caracterizações espectroscópicas e térmicas.

Para ambos os casos, as membranas modificadas com 5 % do respectivo líquido iônico, mostram-se mais resistentes termicamente, com maior temperatura de degradação *onset*.

O cloreto de 1-butil-2,3-dimetilimidazolina (LI 2) apresenta maior efeito plasticizante na matriz polimérica.

Quanto às conclusões referentes aos ensaios de transporte, mecanismos diferentes de permeação acontecem com os diferentes líquidos iônicos incorporados. O cloreto de 1-butil-2,3-dimetilimidazolina (LI 2) não favorece o transporte de vapor de água pelos seus *clusters*, como acontece com o cloreto de 1-(2-hidroxietil)-2,3-dimetilimidazolina (LI 1).

Os ensaios de sorção em água e NaCl 3,5% (m/v) indicaram que embora existam diferenças na arquitetura molecular dos líquidos iônicos, ambos mostraram comportamentos similares. A afinidade pela água aumentou com a incorporação. Pode-se observar que houve uma melhor dispersão para o teor de 1% de LIs.

Para os ensaios de permeação ao metanol, verifica-se que para ambos os casos não ocorre a permeação do álcool, sendo vantajoso para a aplicação em células a combustíveis baseadas em metanol.

Com o exposto acima, a incorporação de 5 % de LI 1 mostra-se mais viável no contexto de aplicação da membrana, pois tem-se uma maior resistência térmica, mecânica e ausência de permeação ao metanol.

CAPÍTULO 5- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ACHESON, R.M. An Introduction to the Chemistry of Heterocyclic Compounds. 3a ed. New York, John Wiley, 1976.

ANTIG – Fuel Cell Inovation. Disponível em: http://www.antig.com/technology/technology_fuel_cells.htm. Acesso em: 04 de abril de 2012.

ARTHAM, T.; DOBLE, M. “Fouling and degradation of Polycarbonate in seawater: field and lab studies”. J. Polym. Environ., **17** : 170, 2009.

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

BALDO, W. R. Desenvolvimento de um Método de Preparação de Conjuntos Eletrodo-Membrana-Eletrodo para Células a Combustível a Membrana Trocadora de Prótons (PEMFC). São Paulo, Programa de Pós Graduação em Tecnologia Nuclear – Materiais, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares IPEN, 2003. Dissertação de mestrado, 71 p.

BASTOS, M.G.A. Polímeros Termorresistentes Modificados com Inserção de Grupos Iônicos para o Preparo de Membranas Seletivas de Íons. Rio de Janeiro, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química – UFRJ, 2005. Tese de doutorado, 171 p.

BILLMEYER, F. W. Textbook of Polymer Science. 3a ed. New York, Ed. Wiley Interscience Publication, 1984. 578 p.

BORUP, R.; MEYERS, J.; PIVOVAR, B.; KIM, Y. S.; MUKUNDAN, R.; GARLAND, N.; MYERS, D.; WILSON, M.; GARZON, F.; WOOD, D.; ZELENAY, P.; MORE, K.; STROH, K.; ZAWODZINSKI, T.; BONCELLA, J.; McGRATH, J. E.; INABA, M.; MIYATAKE, K.; HORI, M.; OTA, K.; OGUMI, Z.; MIYATA, S.; NISHIKATA, A.; SIROMA, Z.; UCHIMOTO, Y.; YASUDA, K.; KIMIJIMA, K. & IWASHITA, N. “Scientific aspect of polymer

electrolyte fuel cell durability and degradation”. Chem. Rev., **107** (10) : 3904, 2007.

BOSE, S.; KUILA, T.; NGUYEN, T. X. H.; KIM, N. H.; LAU, K. & LEE, J. H. “Polymer membranes for high temperature proton exchange membrane fuel cell: recent advances and challenges”. Prog. Polym. Sci., **36** : 813, 2011.

BREDAS, J.L.; POSKIN, M.P.; DELHALLE, J.; ANDRE, J.M. & CHOJNACKI, H. “Electronic structure of hydrogen-bonded imidazole chains. Influence of the proton position”. J. Phys. Chem., **88** : 5882, 1984.

BROOKMAN, P. J. & NICHOLSON, J. W. Developments in Ionic Polymers. London, Elsevier Applied Science Publishers, 1986. v. 2.

BRYDSON, J. A. Plastics Materials. 7a ed. Oxford, Butterworth-Heinemann, 1999. 920 p.

CAMMARATA, L.; KAZARIAN, S. G.; SALTER, P. A. & WELTON, T. “Molecular states of water in room temperature ionic liquids”. Phys. Chem. Chem. Phys., **3** : 5192, 2001.

CARLISLE, T.K.; NICODEMUS, G.D.; GINA, D.L. & NOBLE, R.D. “CO₂/light gas separation performance of cross-linked poly(vinylimidazolium) gel membranes as a function of ionic liquid loading and cross-linker content”. J. Membrane Sci., **397-398** : 24, 2012.

CARRETTE, L.; FRIEDRICH, U. & STIMMING, U. “Fuel cells: principles, types, fuels, and applications”. Chem. Phys. Chem., **1** : 162, 2000.

CARRETTE, L.; FRIEDRICH, U. & STIMMING, U. “Fuel cells – fundamentals and applications. fuel cells”. Fuel Cells., **1** : 5, 2001.

CASSU, S. N. & FELISBERTI, M. I. “Comportamento dinâmico-mecânico e relaxações em polímeros e blendas poliméricas”. Quim. Nova, **28** (2) : 225, 2005.

CHINAGLIA, D. L.; GOZZI, G.; ALFARO, R. A. M. & HESSEL, R. “Espectroscopia de impedância no laboratório de ensino”. Rev. Bras. Ens. Fis., **30** (4) : 4504. 2008.

CHOU, J.; McFARLAND, E. W. & METIU, H. “Electrolithographic investigations of the hydrophilic channels in nafion membranes”. *J. Phys. Chem.*, **109** : 3252, 2005.

CHOWDHURY, A. & THYNELL, S. T. “Confined rapid thermolysis/FTIR/ToF studies of imidazolium-based ionic liquids”. *Thermochim. Acta.*, **443** : 159, 2006.

DORENBOS, G. & SUGA, Y. “Simulation of equivalent weight dependence of Nafion morphologies and predicted trends regarding water diffusion”. *J. Membrane Sci.*, **330** : 5, 2009.

DULCINI, S. L. Estudo do Comportamento Mecânico, Termo Mecânico e Morfológico de Blendas Poliméricas Constituídas de Policarbonato e ABS. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais – UFSCar, 1994. Dissertação de mestrado, 121 p.

DUPONT, J.; CONSORTI, C. S.; SUAREZ, P. A. Z. & SOUZA, R. F. “Preparation of 1-butyl-3-methyl imidazolium – based room temperature ionic liquids”. *Org. Synth. Coll.*, **10** : 184, 2004.

EL SEOUD, O.A.; KOSCHELLA, A.; FIDALE, L.C.; DORN, S. & HEINZE, T. “Applications of ionic liquids in carbohydrate chemistry: a window of opportunities”. *Biomacromolecules*, **8** : 2629, 2007.

FENG, J.; HAO, J.; DU, J. & YANG, R. “Using TGA/FTIR TGA/MS and cone calorimetry to understand thermal degradation and flame retardancy mechanism of polycarbonate filled with solid bisphenol A bis(diphenyl phosphate) and montmorillonite”. *Polym. Degrad. Stabil.*, **97** : 605, 2012.

FORTUNATO, R.; AFONSO, C. A. M.; REIS, M. A. M. & CRESPO, J. G. “Supported liquid membranes using ionic liquids: study of stability and transport mechanisms”. *J. Membrane Sci.*, **242** : 209, 2004.

FRIESS, K.; JANSEN, J. C.; BAZZARELLI, F.; IZÁK, P.; JARMAROVÁ, V.; KARCÍRKOVÁ, M.; SCHAUER, J.; CLARIZIA, G. & BERNARDO, P. “High ionic liquid content polymeric gel membranes: correlation of membrane structure with gas and vapour transport properties”. *J. Membrane Sci.*, **415-416** : 801, 2012.

GEORGE, S. C. & THOMAS, S. “Transport phenomena through polymeric systems”. Prog. Polym. Sci., **26** : 1017, 2001.

GHASSEMI, H.; SCHIRALDI, D. A.; ZAWODZINSKI, T.A. & HAMROCK, S. “Poly(arylene ether)s with pendant perfluoroalkyl sulfonic acid groups as proton-exchange membrane materials”. Macromol. Chem. Physic., **212** : 673, 2011.

GIERKE, T. D.; MUNN, G. E. & WILSON, F. C. J. “The morphology in Nafion perfluorinated membrane products as determined by wide and small angle X-ray studies”. J. Polym. Sci. Pol. Phys., **19** : 1687, 1981.

GOSWAMI, S. K.; GHOSH, S. & MATHIAS, L. J. “Thermally stable organically modified layered silicates based on alkyl imidazolium salts”. J. Colloid Interf. Sci., **368** : 371, 2012.

GUO, W.; TANG, H.; SUN, M.; YANG, H. & PAN, M. “Physically stable proton exchange membrane with ordered electrolyte for elevated temperature PEM fuel cell”. Int. J. Hydrogen Energ., **37** : 9782, 2012.

HABERT, A. C.; BORGES, C. P. & NOBREGA, R. Processos de Separação por Membranas. 1a ed. Rio de Janeiro, Ed. E-papers, 2006. 180 p.

HAGHIGHI-YAZDI, M.; TANG, J. K. Y.; LEE-SULLIVAN, P. “Polymer degradation and stability”. Polym. Degrad. Stab., **96** : 1858, 2011.

HORIKAWA, C. S. Transporte e Morfologia de Esquemas de Tintas Epóxi Poliamina Equivalentes à Base de Solvente e Água. São Carlos, Programa de Pós Graduação em Química – UFSCar, 2003. Dissertação de mestrado, 108 p.

HSU, W. Y. & GIERKE, T. D. “Ion transport and clustering in Nafion perfluorinated membranes”. J. Membrane Sci., **13** : 307, 1983.

ISIDORO, R. A., Desempenho de Membrana Híbridas Nafion-TiO₂ e Eletrocatalisadores de PtSn/C em Células a Combustível do Tipo PEM Alimentadas com Etanol e com H₂/CO em Alta Temperatura. São Paulo, Programa de Pós Graduação em Tecnologia Nuclear – Materiais, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares IPEN, 2010. Dissertação de mestrado, 94 p.

JANG, B. M. & WILKIE, A. “A TGA/FTIR and mass spectral study on the thermal degradation of bisphenol A polycarbonate”. *Polym. Degrad. Stabil.*, **86** : 419, 2004.

JANNASCH, P. “Recent developments in high-temperature proton conducting polymer electrolyte membranes”. *Cur. Opin. Colloid Interface Sci.*, **8** : 96, 2003.

JI, G; XUE, G.; MA, J; DONG, C. & GU, X. “Concentration dependence of crystallinity of polycarbonate by shock-cooling and subsequent freeze-drying of its various solutions”. *Polymer*, **37** : 3255, 1996.

JINGSHUAI, Y; QINGFENG, L.; OLUF, J.J.; PAN, C.; CLEEMAN, L.N.; BJERRUM, N.J. & HE, R.H. “Phosphoric acid doped imidazolium polysulfone membranes for high temperature proton exchange membrane fuel cells”. *J. Power Sources.*, **205** : 114, 2012.

KALAPOUS, T. L.; DECKER, B.; EVERY, H. A.; GHASSEMI, H. & ZAWODZINSKI Jr. T. A. “Thermal studies of the state of water in proton conducting fuel cell membranes”. *J. Power Sources*, **172** : 14, 2007.

KAWAHARA, M.; RIKUKAWA, M.; SANUI, K. & OGATA, N. “Synthesis and proton conductivity of sulfopropylated poly(benzimidazole) films”. *Solid State Ionics*, **136-137** : 1193, 2000.

KIM, M. S.; SUNG, C. S. P. “Fluorescence and NIR spectroscopy study on the water interaction in polycarbonate film”. *Fiber Polym.*, **2** : 171, 2008

KOMATSU, D. Nanocompósito de Polietileno Linear de Baixa Densidade (LLDPE)/Argila Montmorilonita: Processamento, Morfologia e Propriedades. São Carlos, Programa de Pós Graduação em Química – UFSCar, 2013. Tese de doutorado, 166 p.

KRAUS, R. G.; EMMONS, E.D.; THOMPSON, J. S. & COVINGTON, A. M. “Infrared absorption spectroscopy of polycarbonate at high pressure”. *J. Polym. Sci. Pol. Phys.*, **46** : 742, 2008.

KREUER, K. D.; FUCHS, M.; ISE, M.; SPAETH, M. & MAIER, J. “Imidazole and pyrazole-based proton conducting polymers and liquids”. *Electrochim. Acta*, **43** : 1281, 1998.

LAMERS, C.; SCHÄRPF, O.; SCHWEIKA, W.; BATOULIS, J.; SOMMER, K. & RICHTER, D. “Short range order in amorphous polycarbonates”. *Physica B*, **180-181**: 518, 1992.

LARMINIE, J. & DICKS, A. *Fuel Cell Systems Explained*. 2a ed. Chichester, John Wiley, 2003. 406 p.

LAROCCA, N. M. & PESSAN, L. A. “Effect of antiplasticisation on the volumetric, gas sorption and transport properties of polyetherimide”. *J. Membrane Sci.*, **218** : 69, 2003.

LI, L.; ZHANG, J. & WANG, Y. “Sulfonated poly(ether ether ketone) membranes for direct methanol fuel cell”. *J. Membrane Sci.*, **226** : 159, 2003.

LOZANO, L.J.; GODINEZ, C.; RIOS, A.P.; HERNANDEZ-FERNANDEZ, F.J.; SANCHEZ-SEGADO, S. & ALGUACIL, F.J. “Recent advances in supported ionic liquid membrane technology”. *J. Membrane Sci.*, **376** : 1, 2011.

LU, J.M.; YAN, F. & TEXTER, J. “Advanced applications of ionic liquids in polymer science”. *Prog. Polym. Sci.*, **34** : 431, 2009.

LUE, S. J.; LEE, D.; CHEN, J.; CHIU, C.; HU, C.; JEAN, Y. C. & LAI, J. “Diffusivity enhancement of water vapor in poly(vinyl alcohol)-fumed silica nano-composite membranes: correlation with polymer crystallinity and free-volume properties”. *J. Membrane Sci.*, **325** :831, 2008.

MARCONE, F. M. *Preparação e Caracterização de Membranas Compósitas de Policarbonato/Zeólita 4^a para Separação de Gases*. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais – UFSCar, 2007. Tese de doutorado, 98 p.

MAURITZ, K.A. & MOORE, R.B. “State of understanding of Nafion”. *Chem. Rev.*, **104** : 4535, 2004.

MERCERREYES, D. “Polymeric ionic liquids: broadening the properties and applications of polyelectrolytes”. *Prog. Polym. Sci.*, **36** : 1629, 2011.

MULDER, M. *Basic Principles of Membrane Technology*. 1a ed. Netherlands, Ed. Kluwer Academic Publishers, 1992. 366 p.

MURAKAMI, M. M. *Estudo das Correlações entre Morfologia, Propriedades Térmicas, Mecânicas e de Transporte da Blenda Policarbonato/Poli(éter imida) (PC/PEI)*. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química - UFSCar, 2000. Tese de doutorado, 255 p.

MURAKAMI, M. M. *Correlação entre Morfologia, História de Processamento, Propriedades Físico-Químicas e de Transporte em Filmes de Policarbonato*. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química – UFSCar, 1995. Dissertação de mestrado, 206 p.

NAIR, S. V.; SREEKALA, M. S.; UNNIKISHNAN, G.; JOHSON, T.; THOMAS, S. & GROENINKX, G. “The role of crosslinking and crystallization on the transport characteristics of ethylene-propylene rubber membranes”. *J. Membrane Sci.*, **177** : 1, 2000.

NEVES, L. A.; BENAVENTE, J.; COELHO, I. M. & CRESPO, J. G. “Design and characterization of Nafion membranes with incorporated ionic liquids cations”. *J. Membrane Sci.*, **347** : 42, 2010.

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

OTAGURO, H.; KOMATSU, D. & FILHO, A. C. R. “Avaliação comparativa entre os nanocompósitos de argila motmorilonita/LLDPE e com hexaniobato de potássio/LLDPE: caracterização das propriedades mecânicas e de transporte”. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, **52** : 387, 2013.

O'HARE, R.P.; CHA, S.W.; COLELLA, W. & PRINZ, F.B. *Fuel Cells: Fundamentals*. New York, John Wiley, 2006.

PAUL, W. & BINDER, K. “Structure-property correlation of polymers, a monte carlo approach”. *Macromolecules*, **24** : 6332, 1991.

PEIGHAMBARDOUST, S. J.; ROWSHANZAMIR, S. & AMJADI, M. “Review of the proton exchange membranes for fuel cell applications”. *Int. J. Hydrogen Energ.*, **35** : 9349, 2010.

PERLES, C. E. “Propriedades físico-químicas relacionadas ao desenvolvimento de membranas de Nafion[®] para aplicações em células a combustível do tipo PEMFC”. *Polímeros*, **18** (4) : 288, 2008.

POLIKS, M. D.; GULLION, T. & SCHAEFER, J. “Main-chain reorientation in polycarbonates”. *Macromolecules*, **23** : 2678, 1990.

PU, H.; LIU, Q. & LIU, G. “Methanol permeation and proton conductivity of acid-doped poly(N-ethylbenzimidazole) and poly(N-methylbenzimidazole)”. *J. Membrane Sci.*, **241** : 169, 2004.

RAO, G. R.; RAJKUMAR, T. & VARGHESE, B. “Synthesis and characterization of 1-butyl 3-methylimidazolium phosphomolybdate molecular salt”. *Solid State Sci.*, **11** : 36, 2009.

SAVAGODO, O. “Emerging membranes for electrochemical systems part II. High temperature composite membranes for polymer electrolyte fuel cell (PEFC) applications”. *J. Power Sources*, **127** : 137, 2004.

SGRECCIA, E.; CHAILAN, J. -F.; KHADHRAOUI, M.; Di VONA, M. L. & KNAUTH, P. “Mechanical properties of próton-conducting sulfonated aromatic polymer membranes: stress-strain tests and dynamical analysis”. *J. Power Sources*, **195** : 7770, 2010.

SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C. & MORRIL, T. C. *Spectrometric Identification of Organic Compounds*. 4a ed. USA, Ed. John Wiley & Sons, 1981. 734 p.

SINGH, T. & KUMAR, A. “Cation-anion-water interactions in aqueous mixtures of imidazolium based ionic liquids”. *Vib. Spectrosc.*, **55** : 119, 2011.

SMITHA, B.; SRIDHAR, S. & KHAN, A. A. “Solid polymer electrolyte membranes for fuel cell applications- a review”. *J. Membrane Sci.*, **259** : 10, 2005.

TONLE, I. K.; LETAIEF, S.; NGAMENI, E. & DETELLIER, C. “Nanohybrid materials from the grafting of imidazolium cations on the interlayer surfaces of kaolinite. Application as electrode modifier”. *J. Mater. Chem.*, **19** : 5996, 2009.

VAN KREVELEN, D. W. *Properties of Polymers*. 1a ed, Amsterdam, Ed. Elsevier, 1997.

VANGELI, O.C.; ROMANOS, G.E.; BELTISIOS, K.G.; FOKAS, D.; ATHANASEKOU, C.P. & KANELLOPOULOS, N.K. “Development and characterization of chemically stabilized ionic liquid membranes-Part I: nanoporous ceramic supports”. *J. Membrane Sci.*, **365** : 366, 2010.

YANG, B.; MANTHIRAM A. “Comparison of the small angle x-ray scattering study of sulfonated poly(etheretherketone) and Nafion membranes for direct methanol fuel cells”. *J. Power Sources*, **153** : 29, 2006.

YANG, J.; CHE, Q.; ZHOU, L.; HE, R. & SAVINELL, R. F. “Studies of a high temperature proton exchange membrane based on incorporating an ionic liquid cation 1-butyl-3-methylimidazolium into a nafion matrix”. *Electrochim. Acta*, **56** : 5940, 2011.

YOSHIMURA, K.; IWASAKI, K. “Aromatic polymer with pendant perfluoroalkyl sulfonic acid for fuel cell applications”. *Macromolecules*, **42** : 9302, 2009.

YU, E.H.; KREWER, U. & SCOTT, K. “Principles and materials aspects of direct alkaline alcohol fuel cells”. *Energy*, **3** : 1499, 2010.

XU, A.; WAG, J. & WANG, H. “Effects of anionic structure and lithium salts addition on the dissolution of cellulose in 1-butyl-3-methylimidazolium-based ionic liquid solvent systems”. *Green Chem.*, **12** : 268, 2010.

WANG, J.; WANG, J. & ZHANG, S. “Synthesis and characterization of cross-linked poly(arylene ether ketone) containing pendant quaternary ammonium groups for anion-exchange membranes”. *J. Membrane Sci.*, **415-416** : 205, 2012.

ZHOU, S.; KIM, D. “Cross-linked aryl-sulfonated poly(arylene ether ketone) proton exchange membranes for fuel cell”. *Electrochim. Acta*, **238-244** : 63, 2012.