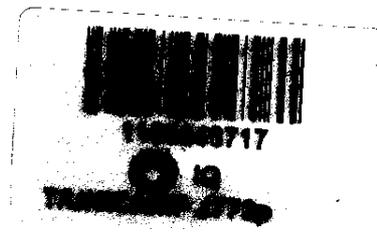


UNICAMP

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

Instituto de Química



TESE DE DOUTORADO

Preparação e Caracterização de Membranas
À Base de Material Híbrido Organo-Inorgânico e
Avaliação da Permeabilidade a Gases

Nadia Mamede José

Orientadora: Prof^a Dr^a Inez Valéria Pagotto Yoshida

Dezembro/2001

i

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

**À Adilson e Thiago, queridos companheiros desta jornada.
À minha família, que me dá o suporte emocional que me sustenta.**

AGRADECIMENTOS

- ☼ À Profa. Dra. Inez Valéria, que na orientação deste trabalho demonstrou dedicação, competência e segurança; sempre disponível, alegre e bem humorada, tendo contribuído muito para o meu desenvolvimento científico.
- ☼ À Profa. Dra. Maria Isabel Felisberti, pelas valiosas sugestões que contribuíram muito para este trabalho.
- ☼ À Profa. Dra. Maria do Carmo Gonçalves, pela convivência harmoniosa e pelas conversas amigas.
- ☼ Ao grupo da Bel: André, Antônio, Bete, Cleide, Cristiana, Cristina (Macê), Clodoaldo, Helena, Luis Eduardo, Lílian (Lili), Larissa, Lucila, Renato, Sandra, Silvana, Silvia, Valeria Rosa, Valquiria e Vanessa.
- ☼ Ao grupo da Carminha: Adair, Almir, Denise, Gislaine, Grazielle, Marcia, Mauricio Sforça, Monica, Ricardo e Viviane.
- ☼ Ao grupo da Valéria: Adriana, Ana Lucia, Cristina, Cristiane, Daniel, Eduardo (Radô), Fernando, Gabriela, Luis, Marco, Mauricio Gozzi, Nadia, Patricia, Ralf, Roseli, Rui, Samanta, Sergio e Simone.
- ☼ Aos amigos baianos: Artur, Alexilda, Teresa e Rose, que ajudaram a matar a saudade da Bahia com sua presença e amizade.
- ☼ Aos amigos do IQ/UFBA, especialmente Cledys e Luiza.

- ☉ Aos companheiros de almoço: Bel, Macê, Luis, Marco, Silvana e Simone.
- ☉ À Silvana, pelas consultas científicas e pelas conversas amigas.
- ☉ À Ana Lucia e Samanta, que em pouco tempo de convivência deixaram em mim as suas marcas, com jeitinho meigo e carinhoso.
- ☉ Ao Marco Schiavon, pelo dinamismo e energia com que colaborou em etapas deste trabalho e pela convivência alegre e agitada.
- ☉ À Simone e Luis, pela cooperação, colaboração em trabalhos, amizade, companheirismo, desprendimento e generosidade. Pessoas especiais com quem eu tive o privilégio e o prazer de conviver nesses quatro anos e que tornaram as horas de trabalho mais agradáveis. Queridos amigos, sentirei saudades.
- ☉ À Eduardo, Simone, Carminha e Lucia pelas microscopias.
- ☉ Aos funcionários do IQ/UNICAMP, especialmente a Diva, Marcia, Lucia, Helena, André, Bel, pessoal da BIQ, do desenho, Renata, Cassia, Mario e Fontana.
- ☉ À CAPES, pelo auxílio e bolsa concedida.

RESUMO

Membranas constituídas de materiais híbridos organo-inorgânicos, baseados em poli(dimetilsiloxano), PDMS, reticulado com espécies dendríticas derivadas de pentaeritritoltriacrilato, PETA e de aminoetilaminopropiltrimetoxissilano, AS, contendo, ou não tetraetoxissilano, TEOS, em diferentes proporções, foram preparadas e caracterizadas neste estudo. As membranas obtidas puderam ser classificadas como: compósitas, quando o material híbrido foi depositado como um filme fino sobre suporte de PVDF/Poliéster, série MCI; homogêneas auto-suportadas, série MHI; à base de materiais compósitos, quando o material híbrido foi reforçado com alumina, Al_2O_3 , série MAi, ou com carbeto de silício, SiC, série MSCi; e membranas preparadas via pirólise parcial de um filme de material híbrido, série MPPi.

Os materiais constituintes das membranas foram caracterizados pelas seguintes técnicas: espectroscopia infravermelho, difratometria de raios-X, análise elementar, microscopias eletrônica de varredura e de força atômica, análises termogravimétrica e dinâmico mecânica, calorimetria diferencial de varredura e ensaios de intumescimento. Para todas as membranas foram determinados os coeficientes de permeabilidade para os gases O_2 , N_2 , H_2 , CH_4 e CO_2 , e os coeficientes de seletividade ideal para diversos pares de gases.

As membranas obtidas apresentaram boas estabilidade térmica e resistência mecânica. Algumas apresentaram bom desempenho em relação à permeabilidade aos gases estudados e à seletividade ideal. A rugosidade da superfície das membranas, avaliada por AFM, mostrou-se diretamente proporcional à permeabilidade aos referidos gases. A introdução de Al_2O_3 ou SiC como reforço, nas séries MAi e MCSi, respectivamente, e os diferentes tratamentos térmicos utilizados na série MPPi, levou à obtenção

de membranas com melhor resistência mecânica e com um ganho significativo na estabilidade térmica. Estas últimas membranas apresentaram potencialidade de trabalho a temperaturas mais elevadas que as permitidas para a correspondente membrana híbrida obtida na ausência do reforço ou da pirólise parcial.

De um modo geral a permeabilidade das membranas apresentou a mesma tendência que a descrita para as membranas comerciais de PDMS, ou seja: $P(\text{CO}_2) > P(\text{CH}_4) > P(\text{O}_2) > P(\text{H}_2) > P(\text{N}_2)$. O melhor desempenho identificado em MH4, que apresentou coeficientes de permeabilidade ao CO_2 e de seletividade aos pares CO_2/CH_4 e CO_2/N_2 superiores aos descritos para membranas comerciais de PDMS.

ABSTRACT

Hybrids organic-inorganic membranes based on poly(dimethylsiloxane), PDMS, were prepared and characterized in this study. In these membranes PDMS was crosslinked with dendritic units derived from pentaerythritoltriacylate (PETA) and aminoethylaminopropyltrimethoxysilane (AS), with or without tetraethoxysilane (TEOS), in different ratios. They were classified as: composite membranes, when deposited as thin film on PVDF/Polyester substrate, MCi series; homogeneous membranes, as self-supported films, MHi series; membranes based on composite materials, when reinforced with Al_2O_3 , MAi series; or SiC, MSCi series; and those prepared by partial pyrolysis of a self-supported hybrid film, MPPi series.

The membrane materials were characterized by the following techniques: infrared spectroscopy, X-ray diffraction, elemental analysis, scanning electron and atomic force microscopies, thermogravimetric and dynamic-mechanical analyses, differential scanning calorimetry and swelling measurements. The gas permeability and the ideal selectivity coefficients of these membranes were evaluated with O_2 , N_2 , H_2 , CH_4 e CO_2 gases.

The obtained membranes showed good thermal stability and mechanical strength. Some of them presented good performance in relation to permeability and ideal selectivity. The surface roughness of the membranes, measured by AFM, was directly proportional to the permeability coefficients. The introduction of Al_2O_3 or SiC as a reinforcement, in the MAi and MCSi series, respectively, and the different thermal treatments performed on the membranes of the MPPi series, led to materials with better mechanical strength and a significant increase in the thermal stability. These last membranes showed that they can potentially be used at higher temperatures than those allowed by the hybrid membrane obtained in the

absence of reinforcement and without the partial pyrolysis.

The permeability behavior trend of the membranes was the same than that described for commercial PDMS ones, such as: $P(\text{CO}_2) > P(\text{CH}_4) > P(\text{O}_2) > P(\text{H}_2) > P(\text{N}_2)$. The best performance was identified in MH4, which presented higher permeability coefficient to CO_2 and higher ideal selectivity coefficient to the pairs CO_2/CH_4 and CO_2/N_2 than the ones described for the commercial PDMS membranes.

CURRICULUM VITAE

Formação Acadêmica

Doutorado em Química

Instituição: Instituto de Química – Universidade Estadual de Campinas

Área: Físico Química

Período: março de 1998 a dezembro de 2001

Orientadora: Prof^a Dr^a Inez Valéria Pagotto Yoshida

Título: Preparação e caracterização de membranas à base de material híbrido organo-inorgânico e avaliação da permeabilidade a gases.

Mestrado em Química

Instituição: Instituto de Química – Universidade Federal da Bahia

Área: Química Analítica

Período: março de 1988 a junho de 1991

Orientador: Prof. Pedro Sampaio Linhares

Título: Caracterização química das turfas do litoral do estado da Bahia - fração inorgânica.

Graduação

Instituição: Instituto de Química – Universidade Federal da Bahia

Curso: Bacharelado em Química (1975-1981)

Experiência Profissional

Universidade Federal da Bahia

Instituto de Química – Departamento de Físico Química

Professor Assistente 04

Período: janeiro de 1985 até a presente data

Universidade Estadual da Bahia

Departamento de Física Química

Professor Assistente

Período: janeiro de 1986 a dezembro de 1986.

Universidade estadual do Sudoeste da Bahia

Faculdade de Formação de Professores de Jequié

Departamento de Ciências

Professor Assistente

Período: junho de 1983 a dezembro de 1984.

Trabalhos Apresentados em Congressos (mais recentes)

6º Congresso Brasileiro de Polímeros

“Estudo da permeabilidade a gases em membranas à base de PDMS e reticulantes dendríticos”

Nadia M. José, Eduardo Radovanovic e Inez V. P. Yoshida
Gramado, 2001.

6º Congresso Brasileiro de Polímeros

“Preparação de membranas via pirólise parcial de um híbrido organo-inorgânico”

Nadia M. José, Marco A. Schiavon, Simone U. A. Redondo e Inez V. P. Yoshida.

Gramado, 2001.

11^o Congresso Brasileiro de Catálise e 1^o Congresso de Catálise do Mercosul

“Atividade catalítica de uma ferroporfirina ocluída em membrana polimérica”

Maria C. A. F. Gotardo, Marco A. Schiavon, Nadia M. José, Inez V. P. Yoshida e Marilda D. Assis.

Bento Gonçalves/2001.

14^o Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais

“Síntese, caracterização e estudo da densidade de reticulação em sistemas à base de PDMS com reticulantes dendríticos”

Nadia M. José, Cleide M. L. Souza, Maria Isabel Felisberti e Inez V. P. Yoshida.

São Pedro, 2000.

Trabalho publicado

José, N. M.; Radovanovic, E.; Prado, L. A. S. A. and Yoshida, I. V. P., *Study of the surface roughness of the hybrid membranes by AFM* , Acta Microscopica, vol 9, supplement A, 59, 2000.

Índice Geral

1.	Introdução	1
1.1	Compósitos	3
1.2	Materiais híbridos organo-inorgânicos	6
1.3	Processos de separação de gases por membranas	15
2.	Objetivos	23
3.	Parte Experimental	27
3.1	Materiais de partida	29
3.2	Preparação dos materiais híbridos	29
3.3	Preparação das membranas	34
3.3.1	Membranas Compósitas	34
3.3.2	Membranas Homogêneas	34
3.3.3	Membranas à base de material compósito	34
3.3.4	Membranas obtidas via pirólise parcial	35
3.4	Técnicas de Caracterização	36
3.4.1	Espectroscopia infravermelho	36
3.4.2	Difratometria de raios-X	36
3.4.3	Fluorescência de raios-X	37
3.4.4	Análise elementar	37
3.4.5	Microscopia eletrônica de varredura	37
3.4.6	Microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo	37
3.4.7	Microscopia de força atômica	38
3.4.8	Análise dinâmico mecânica	38
3.4.9	Análise termogravimétrica	38
3.4.10	Calorimetria diferencial de varredura	38
3.4.11	Ensaio de intumescimento	38
3.4.12	Medidas de densidade	39
3.4.13	Medidas de permeação a gases	39
3.4.14	Determinação da capacidade calorífica	41
4.	Resultados e discussão	43
4.1	Preparação e caracterização da série MHi	45

4.1.1	Ensaio de intumescimento	47
4.1.2	Caracterização da estrutura molecular dos materiais da série MHi por espectro infravermelho e da organização dos mesmos por difratometria de raios-X	54
4.1.3	Análise termogravimétrica dos materiais híbridos da série MHi	59
4.1.4	Análise efetuada por calorimetria diferencial de varredura	61
4.1.5	Análise dinâmico mecânica	63
4.2	Preparação e análise microscópica das membranas compósitas	65
4.2.1	Preparação das membranas compósitas	65
4.2.2	Análise morfológica das membranas compósitas	65
4.2.3	Caracterização da topografia das membranas compósitas por AFM	68
4.3	Preparação e caracterização das membranas obtidas à base de material compósito	71
4.3.1	Caracterização da estrutura molecular por infravermelho e por difratometria de raios-X	72
4.3.2	Análise termogravimétrica das membranas à base de material Compósito	73
4.3.3	Análise por calorimetria diferencial de varredura	75
4.3.4	Análise dinâmico mecânica	76
4.3.5	Análise morfológica das membranas constituídas por material Compósito	79
4.4	Preparação e caracterização das membranas preparadas via pirólise parcial	83
4.4.1	Caracterização da estrutura molecular por infravermelho	85
4.4.2	Análise termogravimétrica das membranas MPPi	86
4.4.3	Análise dinâmico mecânica das membranas MPPi	88
4.4.4	Análise morfológica das membranas MPPi por FESEM	90
4.5	Avaliação da permeabilidade a gases	94
4.5.1	Determinação do coeficiente de permeabilidade para as membranas compósitas	94
4.5.2	Avaliação da permeabilidade nas membranas homogêneas	96

4.5.3	Avaliação da permeabilidade nas membranas constituídas de Materiais compósitos-----	100
4.5.4	Avaliação da permeabilidade nas membranas parcialmente pirolisadas-----	102
	Conclusões-----	105
5.	Referências Bibliográficas-----	109

1. Introdução

1.1 Compósitos

1.2 Materiais Híbridos organo- inorgânicos

1.3 Processos de separação de gases por membranas

1. Introdução

As mais recentes tecnologias requerem materiais com combinação de propriedades que não são encontradas nos materiais convencionais. A escolha adequada dos constituintes de um material, com propriedades físicas complementares, tem levado ao desenvolvimento de compósitos e materiais híbridos que apresentem características de interesse científico e tecnológico.

A utilização desses materiais tem recebido uma atenção especial na tecnologia de membranas, especialmente naquelas que atuam em processos de separação de gases.

1.1. Compósitos

Compósitos são materiais constituídos por uma mistura de dois ou mais componentes ou fases distintas [1, 2], usualmente combinados em escala macroscópica, os quais devem estar presentes em proporções razoáveis (>5%). Normalmente estes componentes apresentam diferentes propriedades. Aquele presente em maior quantidade no compósito, é chamado de matriz [3], que pode ser cerâmica, metálica ou polimérica [4].

Muitos compósitos apresentam uma fase constituída por uma carga ativa, usualmente designada como reforço, que é introduzida para melhorar as propriedades mecânicas dos mesmos. Por outro lado, a introdução de cargas inertes tem a finalidade de reduzir custos e facilitar a moldagem. [1]. As cargas de reforço são usualmente empregadas na forma de fibras longas, geralmente distribuídas de forma organizada na matriz, ou como partículas, lâminas, "whiskers" ou fibras descontínuas que geralmente são distribuídas de forma randômica na matriz [5, 6].

A utilização de cargas particuladas de dimensões da ordem de μm , suspensas na fase matriz, é encontrada com frequência na formulação de compósitos. Tem sido descrito o emprego de carbeto de silício (SiC), sílica (SiO_2), óxido de alumínio (Al_2O_3), argilas e outros, como cargas em compósitos de matriz polimérica, conferindo maior resistência mecânica e dureza a estes. O uso de cargas com alta estabilidade térmica como o carbeto de silício e alumina tem ampliado a faixa de temperatura de trabalho de uma série de compósitos, contribuindo para o aumento da resistência termooxidativa destes.[1, 7, 8].

Em algumas aplicações, como por exemplo na tecnologia de membranas, a utilização de materiais orgânicos é limitada a condições brandas de operação, devido à baixa estabilidade térmica apresentada pela maioria desses materiais [9]. Em contraste, membranas preparadas a partir de materiais cerâmicos, tais como Al_2O_3 , Si_3N_4 e SiC, apresentam alta resistência à abrasão e à degradação química e térmica [10], e dessa forma, são mais apropriadas para o uso em condições de operação mais severas [11]. Além disso, esses materiais vêm sendo também usados como suporte poroso na preparação de membranas densas [10, 12-15].

Sugawara e cols. [9] descreveram a preparação de membranas compósitas de poli(n-octadecilsiloxano) / óxido de alumínio e sua utilização em processos de separação de gases. Neste caso, a fase polimérica foi gerada *in situ*, pela impregnação de n-octadeciltriclorossilano (ODTCS) em poros filme de óxido de alumínio, com poros de tamanhos de 720 a 400Å. As hidroxilas, presentes na superfície do óxido, reagem com uma ou mais ligações Si-Cl do silano. Os grupos Si-Cl residuais, são hidrolisados, formando grupos Si-OH, que posteriormente se condensam formando a cadeia polimérica dentro dos poros do filme de Al_2O_3 .

Choi e cols.[16] descreveram um método para a preparação de reatores de membranas catalíticas, usados na decomposição do metil ter-

butil éter (MTBE). Estes reatores são constituídos de um tubo de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, usado como suporte poroso, o qual é mergulhado em soluções de: poli(2,6-dimetil-1,4-fenileno) (PPO), ácido 12-tungstênio fosfórico (PW) e PW-PPO, pelo método conhecido como “*dip coating*”, são depositadas camadas dando origem a 3 tipos de membranas compósitas: PW-PPO/ Al_2O_3 , PW-PPO/PPO/ Al_2O_3 e PW/PPO/ Al_2O_3 , em função da sequência de deposição.

Lee e Tsai [17] prepararam membranas assimétricas, microporosas, impregnando os poros de um suporte de SiC dopado com 5% de Al_2O_3 , com uma solução de poli(dimetilsilano) (PMS), seguida de uma etapa de pirólise do material. Essas membranas apresentaram comportamento de peneira molecular.

A procura por materiais que apresentassem melhores propriedades termo-mecânicas, levou à preparação de uma nova classe de compósitos, os nanocompósitos. Esse termo foi introduzido por Roy, Komarneni e cols. [18], em 1982, para designar materiais compósitos contendo mais de uma fase sólida, nos quais a fase dispersa apresenta, pelo menos, uma das suas dimensões em escala nanométrica [18-20]. A fase dispersa pode ser amorfa, semi-cristalina, cristalina ou pode ser constituída por combinações destas. Quanto à natureza, esta fase pode ser orgânica, inorgânica ou pode ser formada por uma mistura destas.

Os nanocompósitos podem ser divididos em três tipos, em função das dimensões da fase dispersa: isodimensionais, quando as três dimensões são da ordem de nanômetros, como por exemplo as nanopartículas esféricas de sílica, obtidas pelo processo sol-gel. No segundo tipo, duas dimensões estão em escala nanométrica, como os nanotubos de carbono ou os “whiskers” de celulose que conferem propriedades excepcionais aos compósitos. No terceiro tipo, apenas uma dimensão da fase dispersa está em escala nanométrica, sob a forma de lâminas com poucos nanômetros de espessura. e os materiais (nanocompósitos intercalados) são obtidos pela

intercalação do polímero com camadas do reforço, que pode ser grafite, silicatos lamelares ou argilas [18].

Nam e cols [21] prepararam nanocompósitos intercalados de polipropileno (PP)/argila organofílica (montmorilonita). Os materiais obtidos apresentaram aumento no módulo, quando comparados com a matriz PP sem o reforço.

1.2 Materiais híbridos organo-inorgânicos

Materiais híbridos organo-inorgânicos vêm sendo desenvolvidos nos últimos 20 anos, como uma alternativa às limitações dos materiais orgânicos e inorgânicos convencionais [22]. Os materiais híbridos são constituídos pela combinação das componentes orgânica e inorgânica que, normalmente, apresentam propriedades complementares, dando origem a um único material com propriedades diferenciadas daquelas que lhe deram origem [3]. Esses materiais são homogêneos e transparentes, devido à mistura dos componentes ao nível molecular, usualmente em escala de nm a sub- μm [23]. Embora tais materiais sejam macroscopicamente homogêneos, suas propriedades refletem a natureza química dos blocos dos quais foram formados [24]. Deste modo, compósito e híbrido diferem um do outro com relação às dimensões da dispersão de seus componentes [23].

As propriedades de um material híbrido não são apenas a soma das contribuições individuais de seus constituintes; dependem também da natureza química dos segmentos orgânicos e inorgânicos e do tamanho e morfologia dos correspondentes domínios.

Como as fases têm dimensões moleculares, a influência da interface é muito significativa, e a natureza desta tem sido utilizada para classificar os híbridos em: classe I, quando os componentes orgânicos e inorgânicos

interagem através de interações do tipo ligações de hidrogênio, forças de van der Waals ou ligações iônicas; e classe II, quando os componentes interagem através de ligações com características predominantemente covalentes [25].

Materiais híbridos organo-inorgânicos da classe I, podem ser preparados por diferentes rotas sintéticas: a) moléculas orgânicas (corantes, catalisadores, etc) podem ser imobilizadas numa rede inorgânica, basicamente pela mistura homogênea destas moléculas com precursores inorgânicos da rede, em um solvente comum. Durante o processo de policondensação do precursor inorgânico, as moléculas orgânicas ficam aleatoriamente dispersas, e no ponto de gel, ficam aprisionadas nos vazios da rede inorgânica, permanecendo neles após a remoção do solvente, Figura 1.1. Outra alternativa de se obter híbridos com esta concepção, é mergulhar um xerogel inorgânico em uma solução de moléculas orgânicas [25]. Estas moléculas também ficam aprisionadas nos vazios da rede inorgânica, após a remoção do solvente.

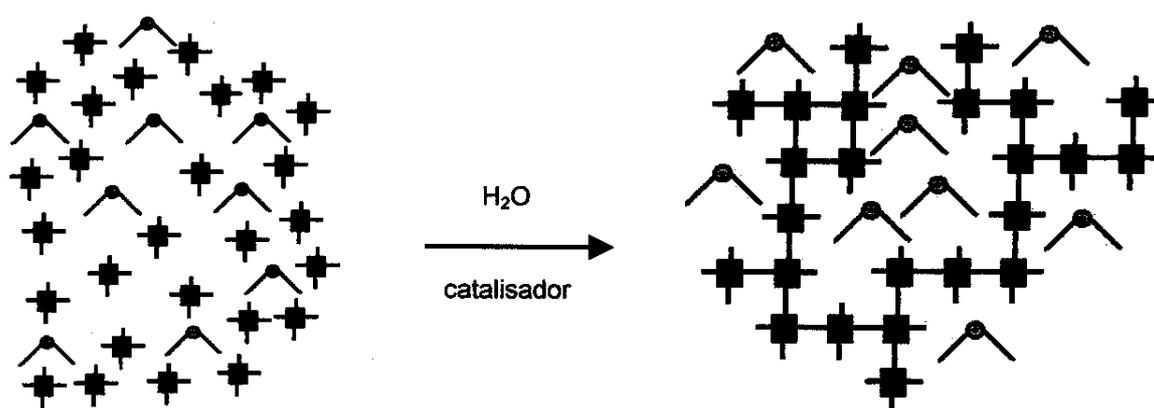


Figura 1.1: Moléculas orgânicas () imobilizadas numa rede inorgânica () preparada via sol-gel, a partir de precursores inorgânicos ().

b) monômeros orgânicos podem ser embebidos nos poros de uma matriz inorgânica, e então podem ser polimerizados, em processos iniciados por radiação UV, por aquecimento ou por iniciadores de polimerização [25]. O polímero resultante fica fisicamente entrelaçado à rede inorgânica, gerando uma rede polimérica semi-interpenetrante (semi-IPN), Figura 1.2.

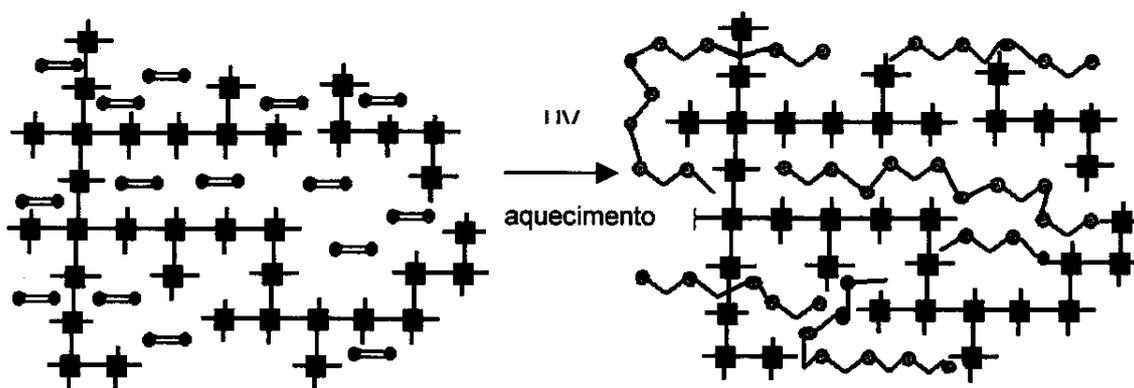


Figura 1.2: Monômeros orgânicos (●●) embebidos em uma matriz inorgânica (■■■), seguida da polimerização, gerando o correspondente polímero (~~~~~).

c) pela formação simultânea de duas redes distintas, a partir de precursores orgânicos e inorgânicos, adequadamente funcionalizados, sem ligação química entre as fases [25], Figura 1.3. Neste caso, o produto pode ser caracterizado como uma verdadeira rede polimérica interpenetrante (IPN).

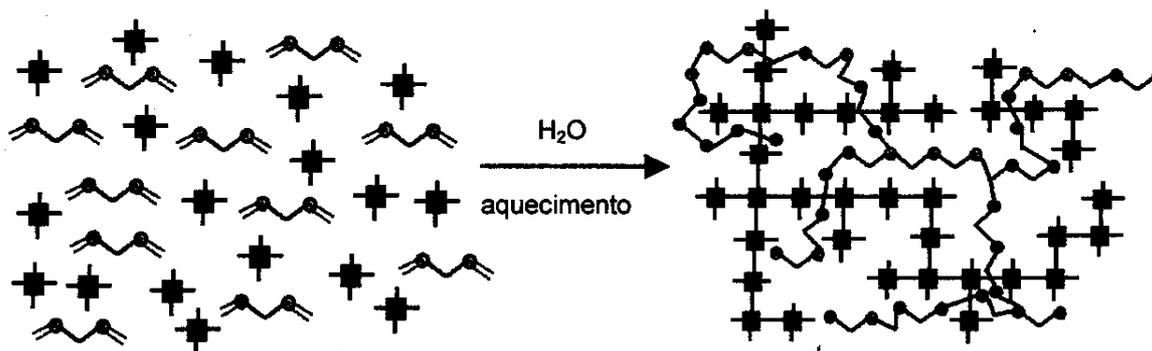


Figura 1.3: Formação simultânea de duas redes a partir de monômeros orgânicos () e precursores inorgânicos ().

Um dos exemplos citados por Matějka e cols [26] desta classe de híbridos é uma IPN, onde o componente orgânico é a resina epoxi curada com amina polifuncional, e a fase inorgânica é constituída de sílica, preparada a partir da hidrólise e condensação do tetraetoxissilano, TEOS.

Como já descrito anteriormente, materiais híbridos organo-inorgânicos da classe II são constituídos de estruturas nas quais os componentes orgânicos e inorgânicos são ligados de forma covalente, ou iônico-covalente, conforme esquematizado na Figura 1.4.

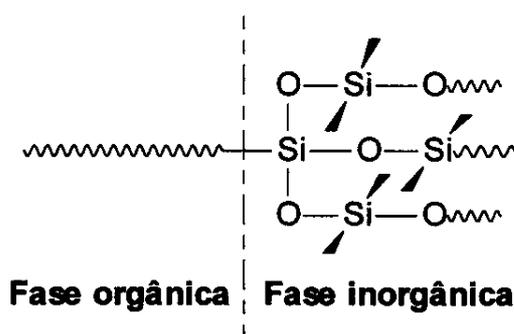


Figura 1.4: Material híbrido organo-inorgânico com ligações covalentes entre as fases.

Ballard e cols [27] desenvolveram materiais híbridos da classe II, utilizados em recobrimento de superfícies, a partir do óleo de soja como fase orgânica, e diferentes misturas de óxidos de titânio e zircônio como fase inorgânica. As duas fases estão ligadas por fortes ligações covalentes. Características físicas como dureza, adesão, flexibilidade, resistência ao impacto e à fratura, e propriedades dinâmico mecânicas, apresentaram efeito sinérgico.

Existe ainda uma terceira classe de materiais híbridos, baseada na combinação dos dois tipos de interação descritos acima. Um exemplo deste híbrido é o material obtido por um polímero orgânico contendo grupos alcoxissilanos, $(\text{SiOR})_3$, hidrolisáveis, e grupos aceptores de hidrogênio, conforme esquematizado na Figura 1.5. Nestes materiais, a rede inorgânica se propaga através das ligações siloxano, Si-O-Si, enquanto que nos finais desta, os grupos Si-OH interagem com grupos funcionais polares do segmento orgânico, através de ligações de hidrogênio [23].

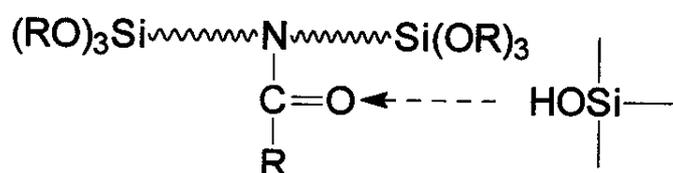


Figura 1.5: Material híbrido organo-inorgânico formado por ligações covalentes e por pontes de hidrogênio.

Independentemente da estratégia utilizada na preparação de um híbrido, o processo sol-gel é, indiscutivelmente, o mais empregado. O sol é constituído de uma suspensão de partículas coloidais (dimensão entre 1 e 1000 nm) em um líquido [28] e o gel é formado pela estrutura rígida de partículas coloidais (gel coloidal) ou por cadeias poliméricas (gel polimérico) que imobilizam a fase líquida nos seus interstícios [29].

Um esquema geral da utilização do processo sol-gel na obtenção de materiais, incluindo os híbridos, na forma de filmes densos, fibras, ou corpos cerâmicos é ilustrado na Figura 1.6 [28].

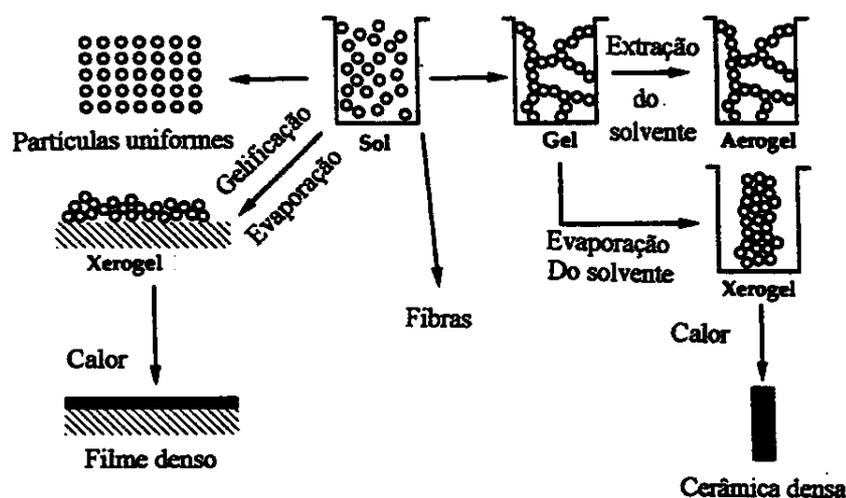


Figura 1.6: Esquema da utilização do processo sol-gel na preparação de diferentes materiais [28].

As reações químicas envolvidas num processo sol-gel convencional, baseado em derivados alcóxidos são:

1 – Hidrólise do precursor



Onde M=Si, Sn, Ti, Al, Mo, etc

2 – Condensação



Ou



O processo sol-gel é relativamente complexo, envolvendo diversas variáveis como: tempo e temperatura da reação, natureza do catalisador, concentração de reagentes, etc. Estas variáveis determinam as

Nas últimas duas décadas o crescente interesse no desenvolvimento de novos materiais, levou à preparação de silicatos organicamente modificados (ORMOSILS ou “ceramers”) [39]. Esses materiais podem ser sintetizados pela incorporação de polímeros orgânicos a redes de sílica gerada *in situ* [40], através do processo sol-gel [29, 41, 42]. Materiais preparados a partir do TEOS e do poli(dimetilsiloxano), PDMS, enquadram-se nesta classificação [39, 40, 43 – 45]. Um modelo simplificado desse sistema é mostrado na Figura 1.7.

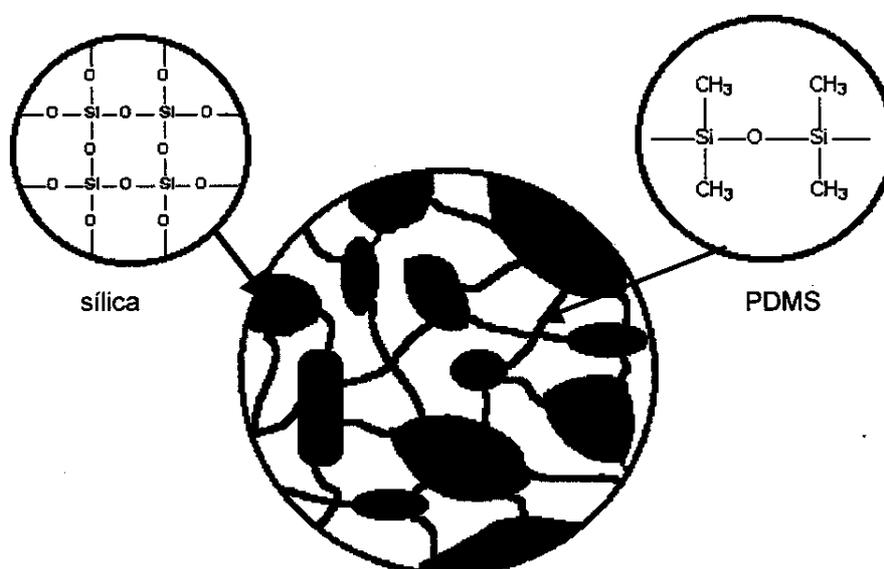


Figura 1.7: Ilustração esquemática da estrutura do híbrido SiO₂-PDMS [39].

Park e cols [44] investigaram uma série de géis de sílica organicamente modificados, com diferentes grupos alquilas, como: metil, propil, fenil e octil, a fim de determinar o efeito desses grupos nas propriedades texturais, tais como: área superficial, volume de poros, microporosidade e hidrofobicidade. Neste caso, observou-se que a presença dos grupos orgânicos promoveu uma redução na conectividade da

rede de siloxano e na tensão superficial, causando um aumento na microporosidade. Com o aumento do volume dos grupos substituintes, a conectividade é reduzida devido a efeitos estéricos.

Um caso especial de materiais híbridos é aquele em que um dos componentes apresenta estrutura dendrítica. Esta estrutura corresponde a uma macromolécula altamente ramificada, cuja ramificação é multiplicada a cada nova geração, conforme esquematizado na Figura 1.8. Deste modo, os dendrímeros são caracterizados pela presença de um grande número de grupos funcionais na superfície, resultando em propriedades diferenciadas daquelas de polímeros convencionais, como solubilidade, viscosidade e comportamento térmico [46 - 49].

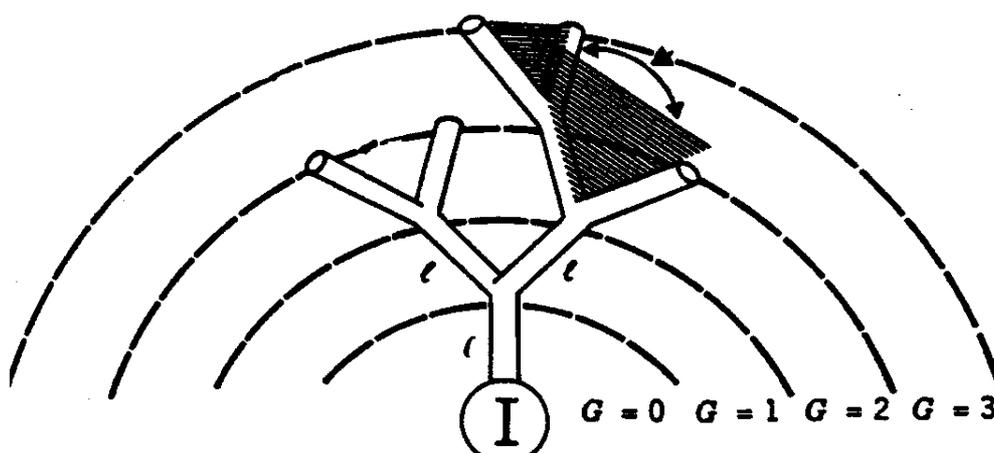


Figura 1.8 : Representação de estrutura dendrítica com 3 gerações [46].

Ruckenstein e Yin [50] sintetizaram e caracterizaram materiais híbridos dendríticos de SiO_2 -poliamidaamina (PAMAM), de segunda e quarta geração, sendo obtidos por reação de adição de Michael. Esses híbridos foram usados para complexar íons Cu^{2+} de soluções aquosas.

Neste relato apresentado sobre materiais híbridos pode-se perceber a grande potencialidade da área, em termos de aplicações. Entre estas, um número crescente de publicações nos últimos anos tem descrito a utilização de materiais híbridos no desenvolvimento de sensores químicos [51-53], em componentes de equipamentos ópticos e eletrônicos [54, 55], em aplicações cromatográficas [56], biomateriais [57, 58], catálise [59, 60], como revestimentos [61, 62] e na preparação de membranas [63], especialmente naquelas que atuam em processos de osmose reversa [64], ultrafiltração [65], diálise, troca de íons [64], pervaporação [66], reatores catalíticos [67], membranas de troca protônica usadas no desenvolvimento de células combustíveis [68] e na separação de gases [69].

No caso de membranas de separação de gases, uma grande variedade de materiais híbridos tem sido empregados alguns deles com desempenho superior ao das membranas comerciais estabelecidas no mercado [70].

1.3 Processos de separação de gases por membranas

Membranas podem ser definidas como barreiras seletivas ao transporte de matéria entre duas fases [64] e podem ser classificadas em função dos tamanhos de poros em densas e porosas [64, 71, 72], onde:

Densas: tamanho de poros < 1 nm;

Porosas: tamanho de poros > 1 nm.

Ou ainda podem ser classificadas segundo a sua estrutura em isotrópicas ou homogêneas e anisotrópicas ou heterogêneas. Estas últimas podem ser ainda divididas em: simétricas, assimétricas ou compósitas.

Membranas isotrópicas ou homogêneas possuem as mesmas propriedades estruturais, em toda a sua espessura. Membranas anisotrópicas ou heterogêneas podem ser simétricas, quando possuem

poros com a mesma dimensão por toda a sua extensão transversal e sua estrutura apresenta uma simetria perpendicular à superfície da membrana; assimétricas, constituídas de uma película fina e densa sobre um suporte poroso, ambos do mesmo material [71]; ou compósitas, constituídas de uma película fina e densa do material polimérico, depositada sobre um suporte poroso de outra natureza química, Figura 1.9.

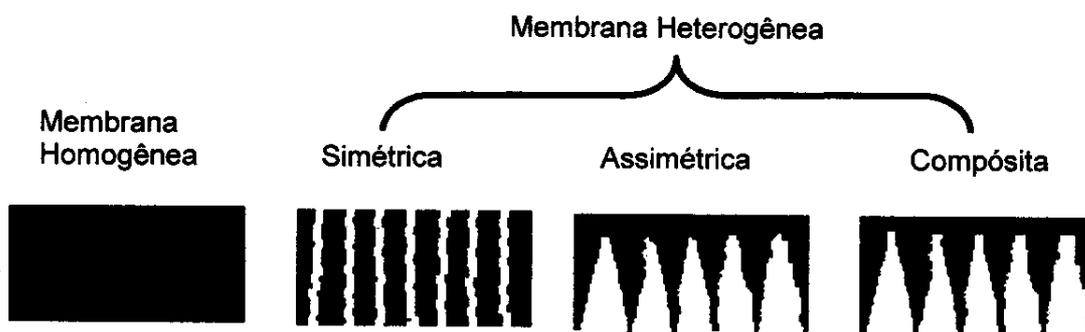


Figura 1.9: Classificação das membranas quanto à estrutura.

O uso de membranas nos processos de separação oferece várias vantagens, comparado a outras técnicas clássicas como destilação, evaporação e outras, pois na maioria dos casos, não envolve mudança de fase do material a ser separado, o que significa economia no consumo de energia. Além disso, a separação com membranas pode melhorar a qualidade do produto final. Na produção de sucos concentrados e no processamento de alimentos, a utilização de membranas permite a obtenção de produtos de melhor sabor e aspecto [64, 73].

Os processos de separação de gases, usando membranas baseiam-se em um dos três mecanismos gerais de transporte: difusão de Knudsen, peneiramento molecular e solução-difusão [74 - 76].

Esses regimes de transporte estão relacionados com o tamanho dos poros das membranas. Se os poros forem menor que o caminho livre médio do difundente, as moléculas do gás irão colidir mais frequentemente com as paredes do poro do que entre elas, de modo a ser desprezível o efeito decorrente das colisões entre as moléculas no fenômeno difusivo, e cada espécie química presente difundirá independente das demais. Esse tipo de mecanismo denomina-se difusão de Knudsen, Figura 1.10a, e o tamanho dos poros da membrana está entre 1-5 nm [77]. Quando o tamanho do permeante é da mesma ordem do tamanho dos poros, as interações físicas entre as espécies tornam-se relevantes e a difusão será governada pelo diâmetro das moléculas difundentes e nesse caso o tamanho dos poros da membrana varia de 0,2-0,4 nm [77]. Sólidos que apresentam poros de tamanhos moleculares são chamados de peneiras moleculares [75, 78], Figura 1.10b.

Em membranas não-porosas ou densas, a permeação é governada por mecanismos de difusão e solubilização, Figura 1.10c. Esse modelo postula que a permeação de um gás através de uma membrana ocorre em três estágios: (1) condensação do gás na superfície da membrana, (2) difusão através da membrana e (3) desorção na face oposta. O termo sorção é usado aqui para descrever a penetração e dispersão iniciais das moléculas do permeante na membrana. O termo inclui adsorção, absorção e incorporação através dos vazios. O permeante pode sofrer vários modos de sorção simultaneamente. Dessa forma, a permeabilidade P é dada pela combinação da difusividade, D , de um gás, dissolvido em uma membrana, e a solubilidade, S , do gás na membrana [79].

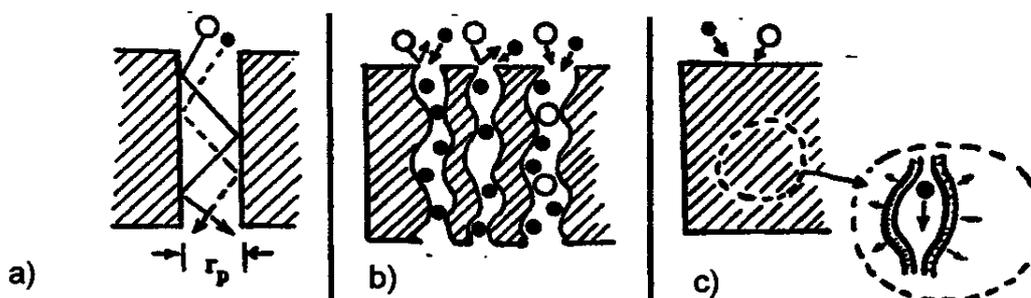


Figura 1.10: a) Difusão de Knudsen; b) Peneira molecular e c) Difusão e solubilização.

A difusão é o processo pelo qual a matéria é transportada de uma parte a outra do sistema, como resultado de movimentos moleculares aleatórios. A difusão em polímeros depende da mobilidade relativa das moléculas do permeante e da cadeia polimérica. Polímeros borrachosos cujas cadeias apresentam alta mobilidade, normalmente possuem coeficiente de difusão maior do que polímeros vítreos, nos quais o mecanismo de difusão é mais complexo e dependente do tempo das relaxações estruturais [80].

Em processos de separação, geralmente a difusão satisfaz a primeira lei de Fick [73, 81]. Quando o equilíbrio é estabelecido, o fluxo de material difundente por unidade de área da membrana, num determinado tempo, é dado por:

$$J = \frac{D(C_1 - C_2)}{x} \quad (1)$$

Onde, J é o fluxo, C_1 e C_2 as concentrações nas duas faces da membrana, x é a espessura da membrana, e D o coeficiente de difusão.

Em experimentos onde não se tem condições adequadas de se medir a concentração do gás nas duas faces da membrana, é mais conveniente expressar o fluxo J em função da pressão parcial do gás:

$$J = \frac{P(p_1 - p_2)}{x} \quad (2)$$

Onde, P é o coeficiente de permeabilidade e p_1 e p_2 as pressões parciais do gás em cada uma das faces da membrana.

Para gases que apresentam uma relação linear entre a concentração, C e a pressão, p , a solubilidade pode ser descrita pela lei de Henry:

$$C = Sp \quad (3)$$

Onde, S é o coeficiente de solubilidade. Igualando as equações (1) e (2), e substituindo C_1 e C_2 por Sp_1 e Sp_2 , tem-se:

$$P = DS \quad (4)$$

Onde, P é o coeficiente de permeabilidade de um gás [82, 83]. O coeficiente de difusão D (fator cinético), é dependente do volume livre e da mobilidade molecular do polímero, além de depender também do tamanho do permeante. A difusividade mede a mobilidade do gás na membrana e aumenta com a diminuição do tamanho do penetrante, estando sempre relacionada com medidas de tamanho, tais como volume crítico, volume de van Der Waals, diâmetro de Lennard-Jones [84] ou diâmetro cinético [83, 85]. O coeficiente de solubilidade S (fator termodinâmico), é dependente da temperatura crítica do gás, T_c , e das interações entre a membrana e o permeante. Quando ocorre interações favoráveis entre o material do qual é constituída a membrana e o permeante, aumenta a solubilidade. A temperatura crítica de um gás é um bom indicativo da condensabilidade. Quanto maior for T_c , mais condensável é o gás e, conseqüentemente é mais solúvel. A Tabela 1.1 apresenta temperatura crítica, solubilidade, difusividade e volume crítico para alguns gases em membranas comerciais à base de poli(dimetilsiloxano), PDMS [85].

Tabela 1.1 – Temperatura crítica, volume crítico, solubilidade e difusividade em membranas comerciais de PDMS [85]

Gás	Tc (K)	Sol.[cm ³ (STP)/cm ³ atm]	Dx10 ⁶ (cm ² /s)	Vc (cm ³ /mol)
H ₂	33,24	0,05	140	65,1
O ₂	154,58	0,18	34	73,4
N ₂	126,20	0,09	34	89,8
CH ₄	191,05	0,42	22	99,2
CO ₂	304,21	1,29	22	93,9

Diferentes modelos são utilizados para descrever o mecanismo de permeação de gases através de filmes poliméricos densos. Os principais são: teoria do estado ativado, modelo molecular e teoria do volume livre.

A teoria do estado ativado considera que no processo de difusão, o permeante caminha aleatoriamente através do material, e assume que cavidades de diferentes volumes são formadas e destruídas continuamente devido a flutuações térmicas. No modelo molecular, o coeficiente de difusão está relacionado com interações polímero-permeante e com a mobilidade das cadeias do polímero. O valor da energia de ativação para a difusão (E_d) é expresso em termos do produto da densidade de energia coesiva (CED), pelo volume de um mol de uma cavidade cilíndrica de comprimento λ e raio igual ao da molécula difundente d , sendo $E_d = (CED)d^2\pi\lambda/4$. Para a molécula passar de um “gap” para outro, precisa ter energia maior ou igual a E_d . Quanto maior a CED, ou seja, a interação entre as cadeias do polímero, maior a E_d . O permeante só pode executar $\pm \lambda$ no salto difusional, do centro da saliência para um lado ou outro, Figura 1.11. A teoria do volume livre se baseia na idéia de que a mobilidade dos segmentos do polímero e das moléculas do permeante, são determinadas pela quantidade de volume livre, isto é, o volume não ocupado pelas nuvens eletrônicas, ou propriamente pelos átomos do polímero. As moléculas difundem através dos espaços vazios, “gaps”, os quais são móveis, pois os movimentos dos segmentos de cadeia, modifica a fração de volume livre do material [86].

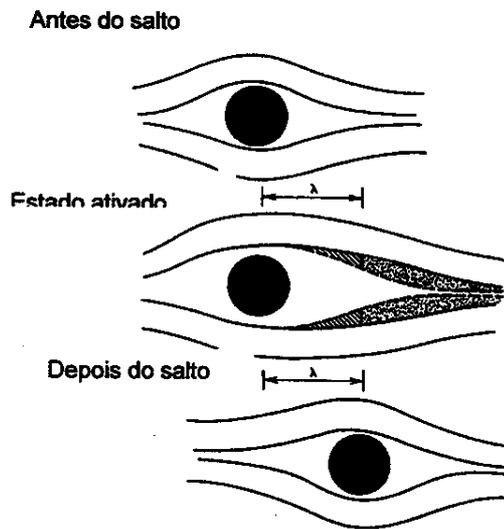


Figura 1.11: Salto difusional da molécula do permeante segundo o modelo molecular [86].

Quando uma mistura de dois gases é passada através de uma membrana seletiva, um dos componentes passará preferencialmente. O permeado será enriquecido neste componente e o não permeado no outro. Normalmente uma separação total dificilmente ocorre; o grau de separação é definido pelo coeficiente de seletividade da membrana nas condições de operação [73].

O coeficiente de seletividade de um gás A, em relação a um gás B, numa mistura desses gases, é dado pelo fator de separação α , definido como $\alpha_{A/B} = P_A/P_B$. A interação entre as moléculas numa mistura gasosa, e a diferença de afinidade dos gases constituintes da mistura com a membrana, pode afetar a permeabilidade delas, e portanto, a seletividade. O coeficiente de seletividade ideal $\alpha^*_{A/B} = P_A/P_B$, para um par de gases A e B, pode ser determinado a partir de medidas da permeabilidade de cada um dos gases separadamente, e tem sido usado como uma estimativa da seletividade nos processos de separação [86].

Para que uma membrana seja economicamente atrativa ela deve exibir altos valores de permeabilidade e seletividade. Infelizmente essas duas propriedades vêm sendo relatadas como inversamente proporcionais [87, 88]. Robenson [89 - 91] compilou dados da literatura de diferentes membranas usadas em separação de gases. O gráfico da seletividade de diferentes pares de gases em função da permeabilidade do gás mais permeável, mostra uma relação inversa. Para todos os pares estudados por Robenson existe um limite superior, acima do qual nenhum valor foi encontrado, Figura 1.12 [90].

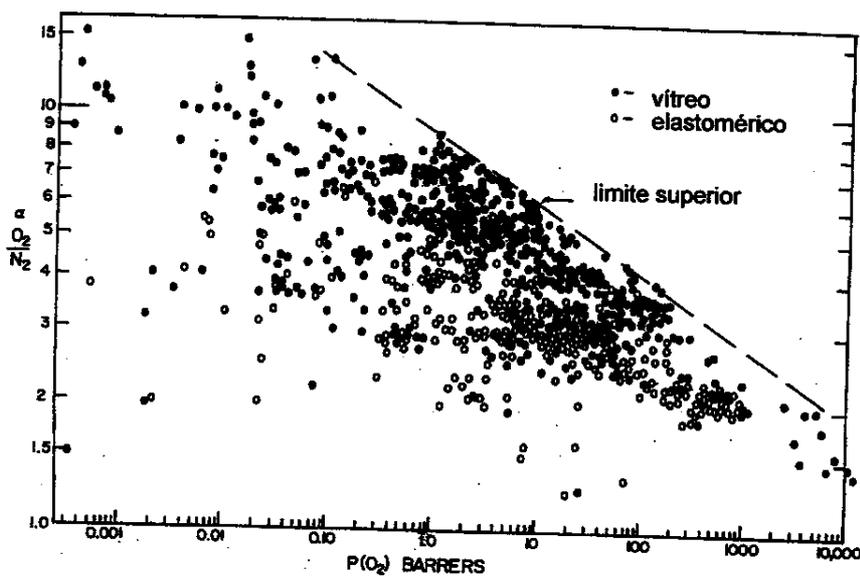
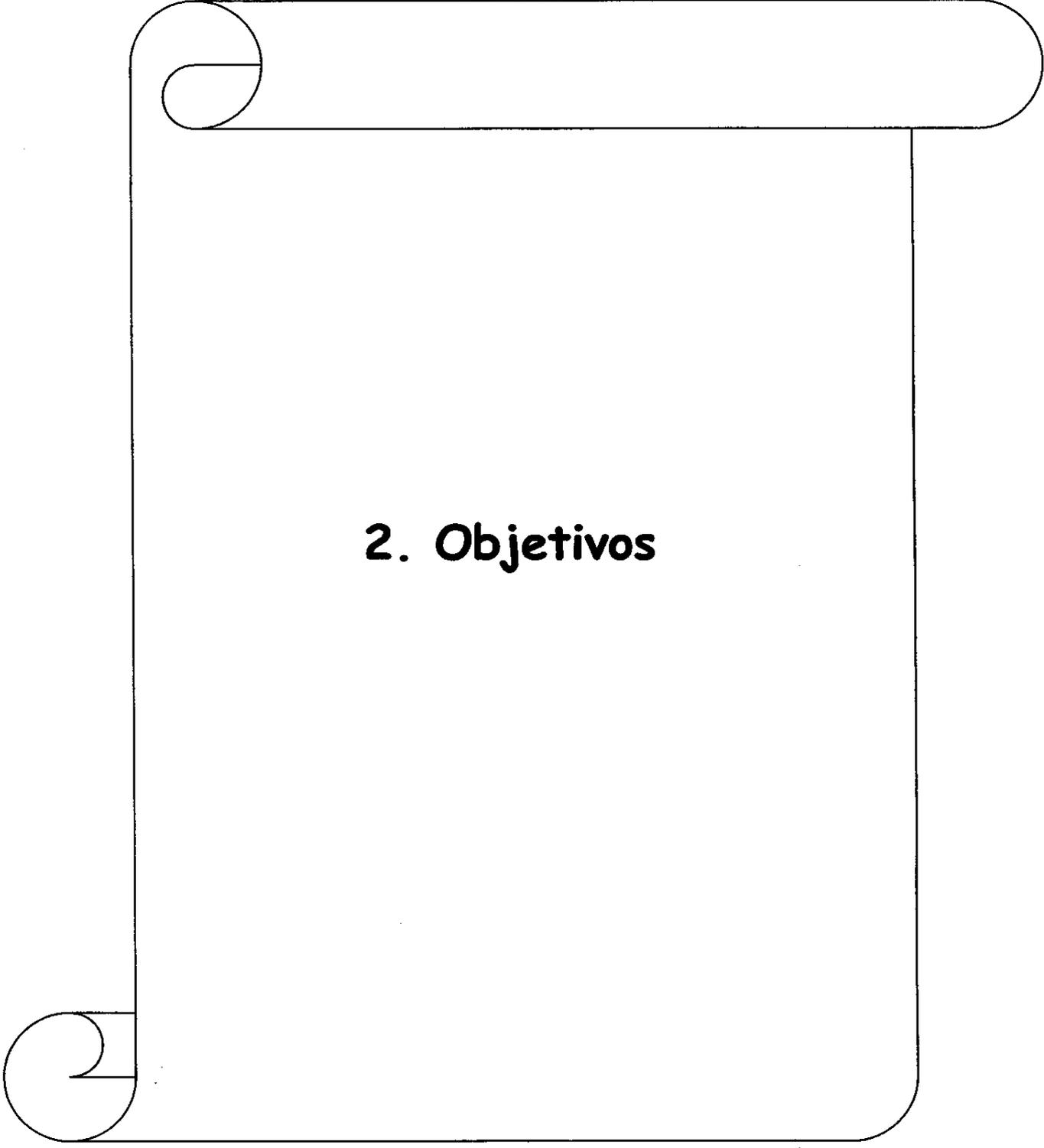


Figura 1.12: Seletividade para o par O_2/N_2 em função da permeabilidade do O_2 para diferentes membranas poliméricas [90].



2. Objetivos

2 – Objetivos

Os objetivos deste trabalho constituem-se em:

2.1 – Obtenção e caracterização de membranas constituídas de materiais híbridos organo-inorgânicos, de naturezas distintas, contendo PDMS reticulado por espécies dendríticas derivadas de PETA/AS.

2.2 – Avaliação da permeabilidade a gases das membranas obtidas.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1 - Materiais de partida

**3.2 - Preparação dos materiais
híbridos**

3.3 - Preparação das membranas

3.4 - Técnicas de caracterização

3. Parte Experimental

3.1. Materiais de partida

O catalisador dibutildilaurato de estanho, Sn, o poli(dimetilsiloxano), PDMS, o aminoetilaminopropiltrimetoxissilano, AS, foram de procedência Dow Corning. O pentaeritritoltriacrilato, PETA, foi obtido da Dow Chemical, com 97% de pureza. O AS foi destilado previamente ao uso, sob pressão reduzida. Esses reagentes foram caracterizados por espectro infravermelho, tendo-se certificado, que estavam adequados para serem utilizados nas reações descritas nos itens que seguem a este.

O carbeto de silício (α -SiC) foi de procedência Carborundum do Brasil, com tamanho médio das partículas de 3,8 μm , determinado por sedigrafia, e densidade de 3,2 g/cm^3 . A alumina (α - Al_2O_3) foi de procedência Alcoa, doado pela Engecer Projetos de Produtos Cerâmicos Ltda, com 99,8% de pureza, área superficial de 8,6 m^2/g , densidade verde de 2,16 g/cm^3 , e com tamanho médio de partícula de 325 mesh (45 μm).

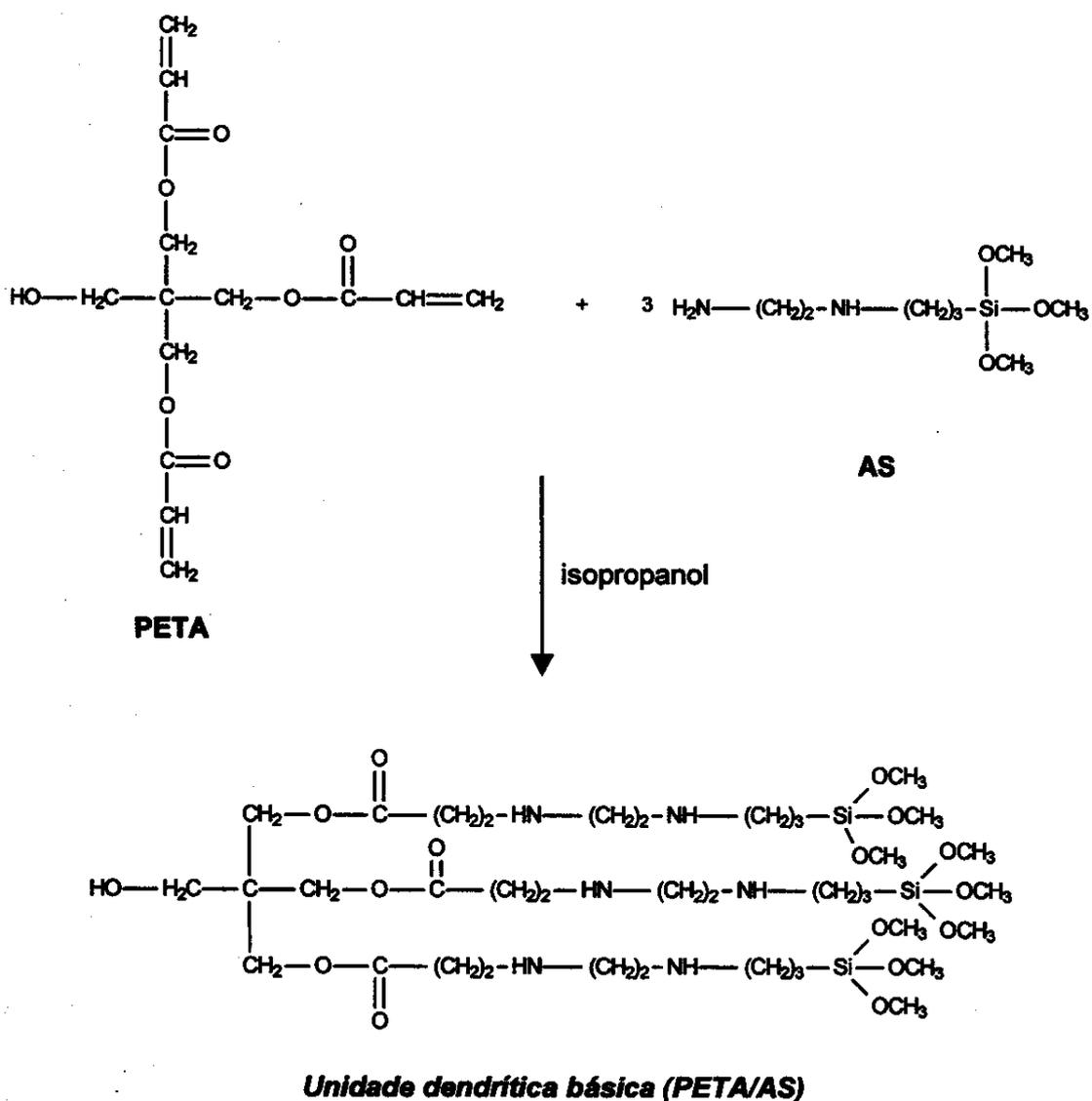
Os solventes utilizados em diferentes etapas do trabalho foram: isopropanol (99,7%), tolueno (99,6%) e ciclohexano (99,8%), sendo todos de procedência Grupo Química, e utilizados após destilação.

3.2 – Preparação dos materiais híbridos

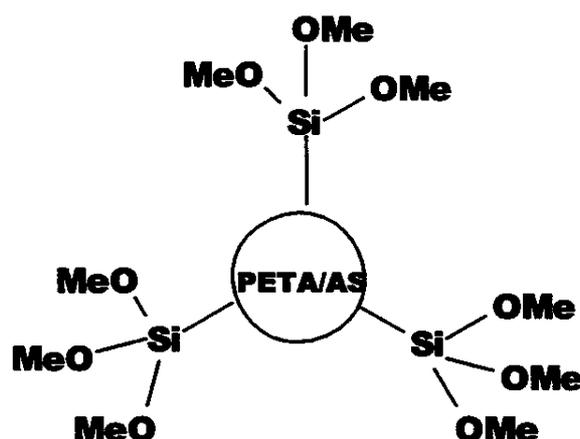
Neste item será descrita a preparação dos materiais híbridos que deram origem às membranas estudadas neste trabalho.

A unidade dendrítica básica de primeira geração, denominada PETA/AS foi preparada por reação de adição tipo Michael, a partir de quantidades estequiométricas de pentaeritritoltriacrilato, PETA, e do

aminoetilaminopropiltrimetoxissilano, AS, em isopropanol como solvente, conforme descrito a seguir:



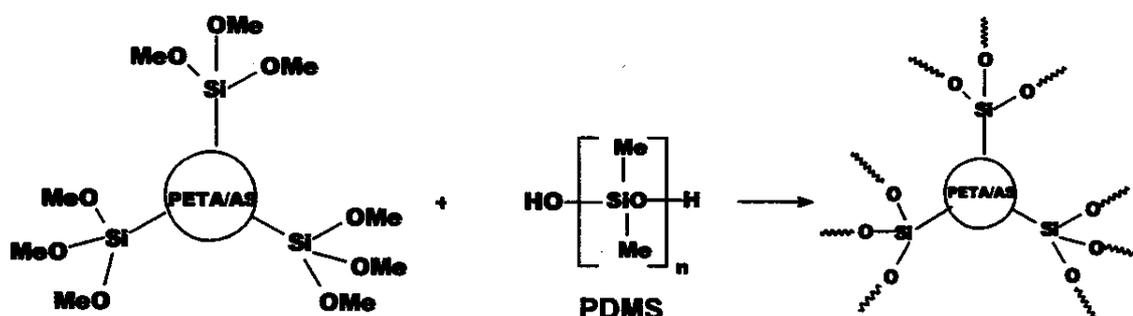
Esta unidade tem o núcleo de natureza orgânica e apresenta 9 grupos funcionais metoxissilano, Si-OMe, podendo ser representada pelo seguinte esquema:



A unidade dendrítica básica PETA/AS foi submetida a reações de hidrólise e condensação, em presença do catalisador de Sn, dando origem ao material híbrido MH1, cuja estrutura se baseia na conexão de unidades PETA/AS por ligações Si-O-Si, podendo ser classificada como um silsesquioxano em ponte [92].

Partindo-se da unidade básica de PETA/AS e introduzindo-se 22% ou 89% em massa de poli(dimetilsiloxano), PDMS, ($M_n=2200$ g/mol), catalisador de Sn e isopropanol como solvente, foram obtidos os materiais híbridos MH2 e MH3, respectivamente, sendo que neste último a quantidade de PDMS é estequiométrica em relação à quantidade de silanóis presentes na unidade dendrítica.

Deste modo, a reação pode ser representada pelo esquema idealizado:



Onde (~~~~) = PDMS ou outra unidade de PETA/AS.

Os materiais MH4 e MH5 também foram preparados a partir de PETA/AS e PDMS, nas proporções definidas pela Tabela 3.1, acrescentando-se 5% ou 10% em massa de tetraetoxissilano (TEOS), respectivamente. As quantidades de PDMS introduzidas em MH3, MH4 e MH5 são próximas às estequiométricas, ou seja, nestas composições, para cada $\equiv\text{SiOMe}$ da unidade dendrítica, há um grupo $\equiv\text{SiOH}$ da cadeia de PDMS disponível para a reação de condensação.

O TEOS sofre hidrólise e condensação *in situ* levando à formação de oligômeros de sílica, os quais também atuam como reticulantes multi-funcionais neste sistema:

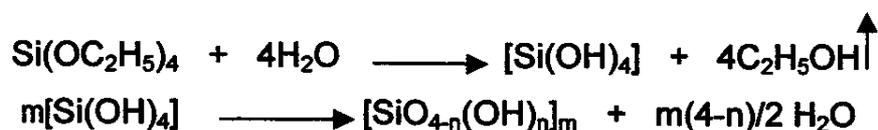


Tabela 3.1: Composição dos reagentes utilizados na preparação dos materiais híbridos MHi, em % de massa

Amostra	PETA/AS	PDMS	TEOS
MH1	100	-	-
MH2	78	22	-
MH3	11	89	-
MH4	10	85	5
MH5	10	80	10

3.3 – Preparação das membranas

Utilizando-se os materiais híbridos MHi, descritos no item anterior, foram preparadas quatro séries de membranas, com procedimentos e composições distintas, conforme apresentado a seguir.

3.3.1 Membranas Compósitas, MCi – Estas membranas foram constituídas de uma camada fina e densa dos materiais híbridos descritos na Tabela 3.1, depositados sobre um suporte poroso, o qual foi obtido pela deposição de uma camada de poli(fluoreto de vinilideno), PVDF, sobre um tecido de poliéster. Este suporte, PVDF/poliéster, foi preparado no Instituto de química do GKSS, Alemanha, o qual é comercialmente disponível para esta finalidade. A camada fina do material híbrido foi depositada quando a correspondente mistura encontrava-se próxima do ponto de gel, utilizando-se um aplicador de bancada KC Coater, modelo K101, com barras de 6, 12 e 24 μ m. Essas membranas foram designadas por MC1, MC2, MC3, MC4 e MC5, derivadas dos materiais MH1, MH2, MH3, MH4 e MH5, respectivamente. Todas elas receberam um tratamento pós-cura à 40°C, em estufa a vácuo, por 48 horas para a eliminação completa de solvente ou possíveis sub-produtos de condensação.

3.3.2 Membranas Homogêneas, MHi – Foram preparadas membranas homogêneas, sob a forma de filmes auto-suportados, pela mistura dos componentes constituintes de MH3, MH4 e MH5. Estas membranas foram formadas em placas de Petri, num período de 8 dias, seguido de um tratamento térmico pós-cura à 40°C, em estufa a vácuo, por 48 horas, e receberam a mesma designação que o material de origem, ou seja, MH3, MH4 e MH5.

3.3.3 Membranas à base de material compósito, MAi e MCSi – Usando-se a composição do material híbrido MH5 como matriz, foram preparadas membranas à base de material compósito, usando-se pó de Al₂O₃ ou

SiC, como agente de reforço, suspenso na matriz polimérica, em diferentes proporções, Tabela 3.2. As membranas receberam um tratamento pós-cura à 40°C, em estufa a vácuo, por 48 horas.

Tabela 3.2: Composição das membranas à base de material compósito

Membrana	Reforço	Polímero/Reforço	
		% em massa	% volumétrica
MA1	Al ₂ O ₃	44/56	60/40
MA2	Al ₂ O ₃	34/66	50/50
MA3	Al ₂ O ₃	26/74	40/60
MCS1	SiC	45/55	70/30
MCS2	SiC	35/65	60/40
MCS3	SiC	26/74	50/50

3.3.4 Membranas obtidas via pirólise parcial, MPPi – A partir do material híbrido MH5 preparou-se uma série de membranas, via pirólise parcial, utilizando-se diferentes condições experimentais, definidas na Tabela 3.3. Utilizou-se neste procedimento um forno tubular com taxa de aquecimento controlada de 2°C/min. Empregou-se dois procedimentos experimentais na pirólise: com e sem cobertura de um leito constituído de SiC, que atuou como um suporte para garantir a estabilidade dimensional da membrana e uma melhor distribuição de calor. As membranas foram pirolisadas em atmosfera de argônio por 3 horas, seguida de etapa oxidativa também por 3 horas, efetuada em presença de ar.

Tabela 3.3: Parâmetros experimentais do tratamento térmico efetuado nas membranas MPPi

Membrana	Temperatura de purga (Ar)	Temperatura de Oxidação (ar)
MH5	Membrana sem pirolisar	
MPP2	150°C	100°C
MPP3	200°C	150°C
MPP4	250°C	200°C
MPP5	300°C	250°C

3.4 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

Os materiais constituintes das membranas descritas no ítem 3.2 foram caracterizados pelo uso das seguintes técnicas:

3.4.1 Espectroscopia infravermelho (FTIR)

A espectroscopia infravermelho foi empregada na caracterização estrutural dos materiais, utilizando um espectrômetro Perkin Elmer 1600, de 4000 a 400 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} , em amostras trituradas sob a forma de pó, utilizando-se a técnica de amostragem em pastilhas de KBr.

3.4.2 Difratometria de raios-X (DRX)

Os difratogramas foram obtidos num difratômetro de raios-X Karlsruhe, modelo URD-6, operando com radiação de $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1,5481 \text{ \AA}$), com tensão de 30 KV e corrente de 20 mA, utilizando-se as amostras trituradas sob a forma de pó.

3.4.3 Fluorescência de raios-X

O teor de silício nas membranas obtidas pela pirólise parcial do material híbrido MH5 foi determinado usando-se um espectrômetro de raios-X, Shimadzu, modelo EDX700, empregando-se um filtro de celulose.

3.4.4 Análise elementar

Os teores de C, H, N para os materiais obtidos pela pirólise parcial das membranas, foram determinados em um analisador Perkin Elmer, modelo 2400, empregando-se a mistura oxidante NaF:Pb₂O₃ (7:3), na proporção de 20 partes desta mistura para uma parte da amostra.

3.4.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A análise morfológica dos materiais foi efetuada por microscopia eletrônica de varredura num microscópio Jeol, modelo T-300, com aceleração de voltagem de 20 KV, nas superfícies das fraturas criogênicas dos filmes recobertos por uma fina camada de Au, num metalizador Baltec MED 020.

3.4.6 Microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (FESEM)

A análise morfológica das membranas foi também efetuada por microscopia eletrônica de varredura com fonte de emissão de campo, num microscópio Jeol, modelo JSM-6340F, operando com aceleração de voltagem de 5 KV. Foram observadas as superfícies das fraturas criogênicas das membranas, após o recobrimento destas com uma fina camada de carbono seguida de outra de Au, num metalizador Baltec MED 020.

3.4.7 Microscopia de força atômica (AFM)

As imagens de microscopia de força atômica das membranas compósitas foram obtidas através do microscópio Topometrix Discoverer TMX 2020 AFM Scanner operando no modo de não contato.

3.4.8 Análise dinâmico mecânica (DMA)

O comportamento dinâmico mecânico dos materiais foi analisado usando-se o equipamento DuPont TA Instruments-DMA 983 Dynamic Mechanical Analyser, operando-se em frequência fixa de 1Hz e velocidade de aquecimento de 5°C/min, numa faixa de temperatura de -150°C a 100°C.

3.4.9 Análise termogravimétrica (TGA)

O comportamento termogravimétrico dos materiais foi analisado numa termobalança TGA 2950 da TA Instruments, entre 25 e 1000°C, a uma taxa de aquecimento de 20°C/min, sob fluxo constante de argônio.

3.4.10 Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

As temperaturas de transição vítrea (T_g) das amostras foram medidas num calorímetro 2910 da TA Instruments entre -150°C e 150°C, com taxa de aquecimento de 20°C/min. Foram efetuadas duas varreduras: a primeira de 25°C a 150°C, seguida de um resfriamento a -150°C, e então foi efetuada a segunda varredura, de -150°C a 150°C, registrando-se a curva.

3.4.11 Ensaios de intumescimento

Os ensaios de intumescimento foram efetuados em amostras das membranas de tamanho aproximado de 10x10 mm, que foram pesadas, e em seguida imersas em 20 mL dos solventes tolueno ou ciclohexano. A variação de massa das amostras em função do tempo foi determinada em uma balança

analítica, por um período de 60 dias. Após este período o equilíbrio do intumescimento foi estabelecido, e as amostras foram secas em estufa a vácuo, a 50°C, por 48 horas, sendo em seguida pesadas.

3.4.12 Medidas de densidade

Medidas de densidade foram realizadas num picnômetro de deslocamento de gases (Micromeritics 1305), utilizando-se He como gás de arraste. As medidas foram realizadas purgando-se previamente o compartimento da amostra por dez vezes.

3.4.13 Medidas de permeação a gases

Foram efetuadas medidas de permeação nas membranas, frente aos gases N₂, H₂, O₂, CO₂, e CH₄, obtidos da White Martins, com pureza variando de 99,9% a 99,997%, num equipamento montado no próprio laboratório. Um esquema da montagem do experimento encontra-se na Figura 3.1, enquanto a Figura 3.2 mostra uma fotografia do equipamento.

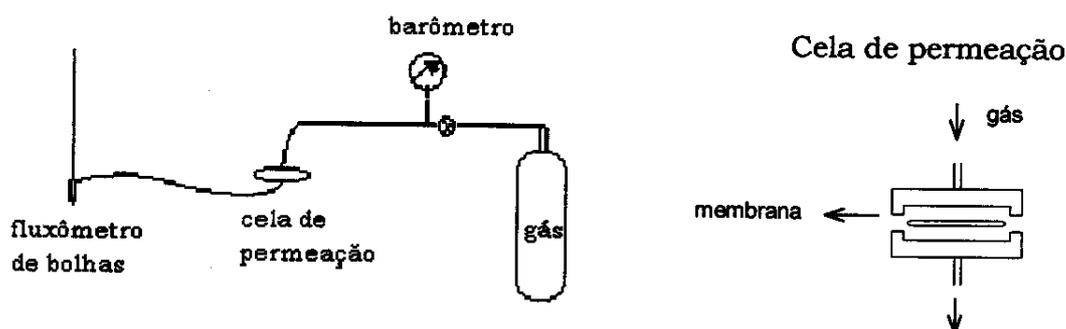


Figura 3.1: Esquema da montagem da aparelhagem utilizada para as medidas de permeação a gases.

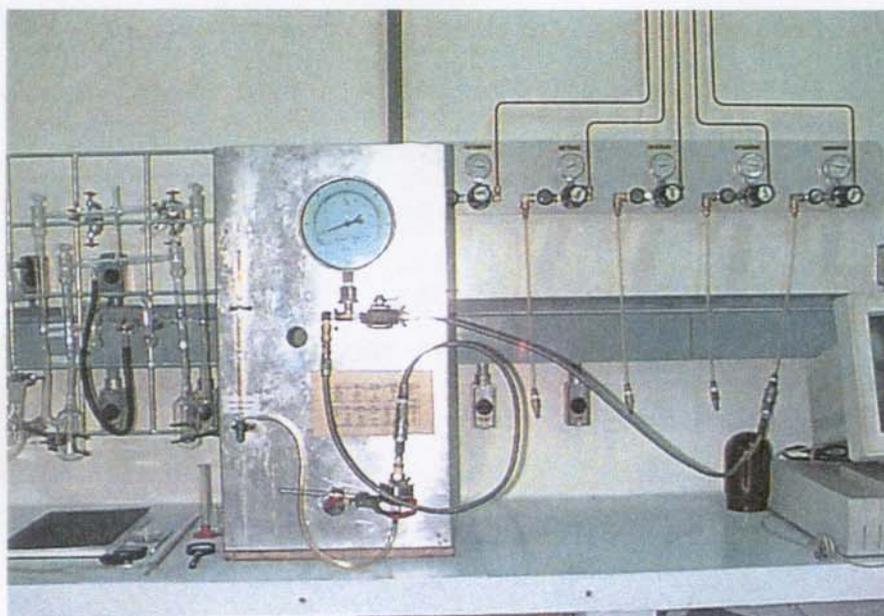


Figura 3.2: Fotografia do permeômetro de bolha utilizado para as medidas de permeação a gases.

A medida do coeficiente de permeabilidade, P , foi efetuada aplicando-se uma determinada pressão do gás sobre a membrana, medindo-se o fluxo do gás permeante através de um fluxômetro de bolha. A pressão do gás variou de acordo com a membrana, de maneira a se obter um fluxo mensurável no fluxômetro utilizado. A temperatura empregada nos experimentos foi a ambiente, sendo de $\sim 25^{\circ}\text{C}$.

A partir dos dados de pressão e fluxo, o coeficiente de permeabilidade foi calculado através da expressão:

$$P = \frac{V(\text{mL}) \cdot e(\text{cm})}{t(\text{s}) \cdot A(\text{cm}^2) \cdot p(\text{cmHg})} \quad (5)$$

Onde: P = coeficiente de permeabilidade

V = volume

e = espessura da membrana

t = tempo para a bolha percorrer o volume V

A = área da membrana

p = diferença de pressão medida no manômetro

O coeficiente de permeabilidade P é expresso em barrers, sendo

$$1 \text{ barrer} = \frac{10^{-10} [\text{cm}^3(\text{STP}) \cdot \text{cm}]}{\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg}}$$

3.4.14 Determinação da capacidade calorífica

A determinação dos valores de capacidade calorífica, C_p , foi efetuada por calorimetria diferencial de varredura, DSC, num processo envolvendo três etapas. A primeira consistiu na aquisição de uma linha base, efetuada com porta amostras vazios. Na segunda, foi obtida uma curva com o padrão, safira, e por último, foi efetuada a análise com a amostra. As três curvas foram obtidas na mesma taxa de aquecimento, $10^\circ\text{C}/\text{min}$, e na mesma faixa de temperatura, de -25°C a 50°C , de acordo com a norma ASTM E 1269 – 95.

4. Resultados e discussão

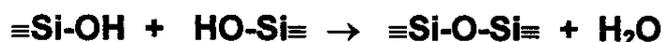
- 4.1 Preparação e caracterização dos materiais da série MH_i
- 4.2 Preparação e análise microscópica das membranas compósitas, MC_i
- 4.3 Preparação e caracterização das membranas à base de material compósito, MA_i e MCS_i
- 4.4 Preparação e caracterização das membranas preparadas via pirólise parcial, MPP_i
- 4.5 Avaliação da permeabilidade a gases das membranas obtidas

4.1 Preparação e caracterização dos materiais da série MHi

A obtenção do núcleo dendrítico de primeira geração, PETA/AS, se baseou na reação de adição do tipo Michael, da amina primária, do AS, à ligação vinílica da PETA, conforme descrito a seguir:



Conforme já descrito no item 3.2, esta unidade apresenta 9 grupos alcoxissilanos terminais. O núcleo orgânico de PETA/AS esteve presente em todas as membranas obtidas neste trabalho. A partir da hidrólise e condensação de unidades PETA/AS, foi gerado o material MH1, cuja constituição pode ser classificada como a de um silsesquioxano em ponte. Neste material, cada um dos 9 grupos metoxissilano da unidade dendrítica foi envolvido nas reações:



Deste modo, em MH1 a rede tridimensional foi gerada por ligações $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$ conectando aleatoriamente os terminais das unidades dendríticas PETA/AS.

A introdução de PDMS neste sistema, em diferentes quantidades, levou à obtenção de MH2 e MH3. Nesses casos, o núcleo dendrítico atuou como um reticulante nonafuncional das cadeias de PDMS contendo grupos $\equiv\text{SiOH}$ terminais.

As amostras MH4 e MH5 apresentaram além dos reticulantes dendríticos, oligômeros multifuncionais de sílica, provenientes da hidrólise e condensação de TEOS. Estes oligômeros, constituídos por unidades $[\text{SiO}_{4-x}(\text{OH})_x]_n$, também atuaram como sítios de reticulação no sistema, de

forma similar à atuação da unidade dendrítica PETA/AS, pois são ricos em unidades $\equiv\text{Si-OH}$.

Esquemáticamente os materiais podem ser representados como a seguir:

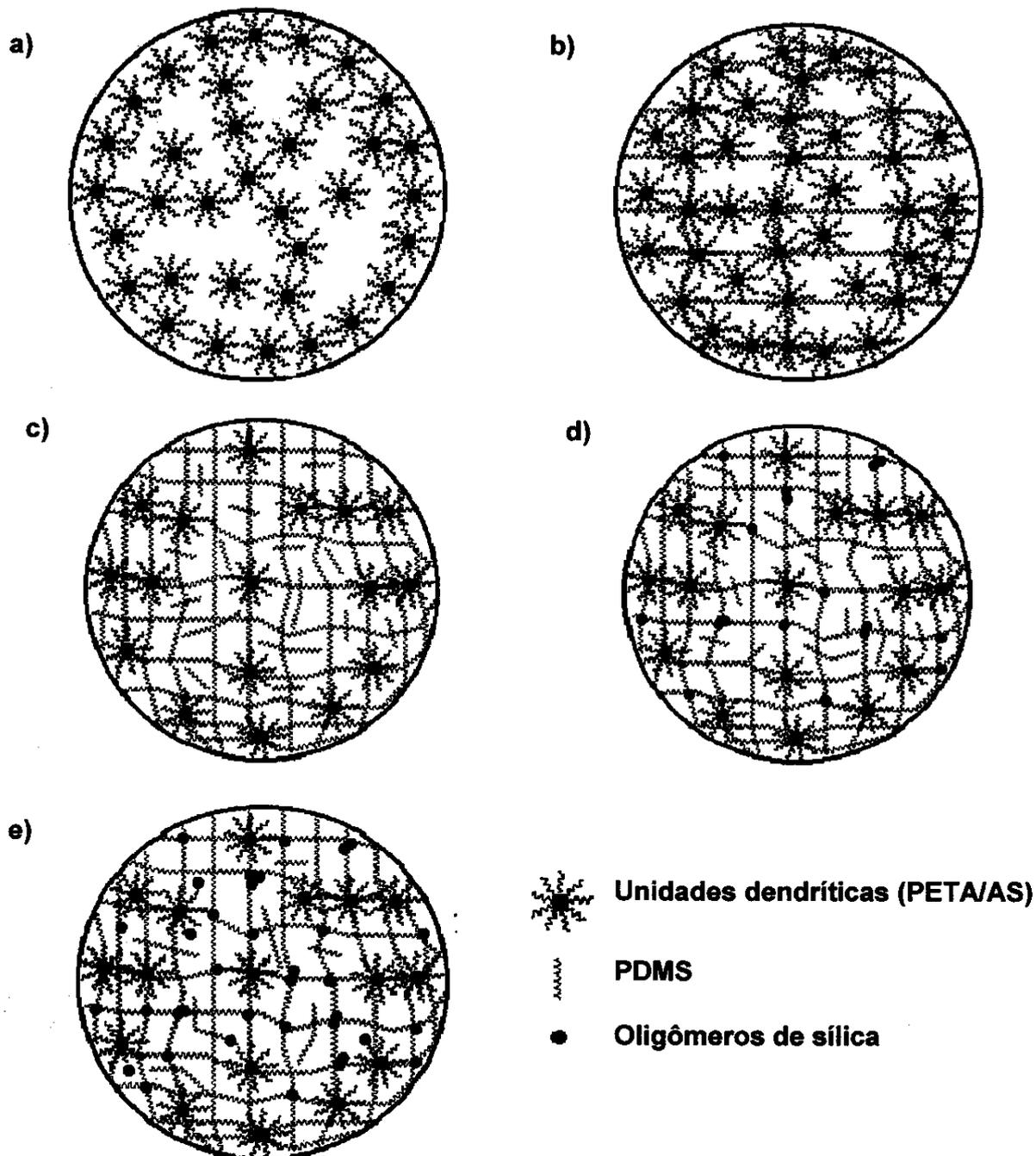


Figura 4.1: Representação esquemática dos materiais híbridos a) MH1; b) MH2; c) MH3; d) MH4 e e) MH5.

4.1.1 Ensaio de intumescimento

O processo de intumescimento de um material polimérico envolve a difusão de moléculas de um líquido para o interior do polímero, o que é possível devido à mobilidade dos segmentos locais das cadeias do polímero, que permite alojar as moléculas do líquido. Na presença de solventes adequados, os polímeros reticulados intumescem, incorporando o solvente até o equilíbrio, determinado pela força elástica da rede e da interação solvente-material, e os segmentos são forçados a assumir uma conformação mais alongada [93].

Os ensaios de intumescimento efetuados nos materiais híbridos MHi, utilizando-se como solvente tolueno (T) ou ciclohexano (C), permitiram o cálculo do coeficiente de intumescimento no equilíbrio, QI , onde $QI = m_i / m_s$, sendo m_i a massa do polímero intumescido, e m_s a massa do polímero seco depois do intumescimento. Os resultados obtidos encontram-se na Tabela 4.1.

Tabela 4.1: Coeficiente de intumescimento no equilíbrio (QI) para as amostras MH1, MH2, MH3, MH4 e MH5, em ciclohexano (C) e tolueno (T)

Amostra	QI = m_i/m_s
MH1T	1,0
MH1C	1,0
MH2T	1,2
MH2C	1,1
MH3T	4,6
MH3C	5,5
MH4T	2,0
MH4C	2,1
MH5T	1,9
MH5C	1,9

Para as amostras MH3, encontrou-se valor de QI maior em ciclohexano do que em tolueno, indicando maior interação do primeiro solvente com este material, Figura 4.2. Em MH3, cuja composição tem aproximadamente 90% do componente mais apolar, PDMS, essa diferença foi mais acentuada, o que já era esperado, devido à maior característica apolar do ciclohexano.

A amostra MH1 apresentou valores de QI iguais, dentro do erro da medida, em ciclohexano e tolueno. Neste material, ao contrário dos outros, o processo de intumescimento se iniciou com a diminuição da massa da amostra, sendo seguido por um posterior aumento. Este fato sugeriu que em MH1 existem componentes solúveis, provavelmente oligômeros, que não estão conectados à rede polimérica. MH1 contém somente unidades dendríticas condensadas, tendo portanto, uma polaridade maior que as membranas constituídas de PDMS, proveniente das funções -NH- e C=O

presentes no núcleo orgânico e Si-OH residuais. Em MH2 a porcentagem em massa dos núcleos dendríticos é de 78%, ou seja, há predominância desta característica, tendo portanto praticamente os mesmos valores de QI em ciclohexano e tolueno.

A amostra MH3 apresentou maiores coeficientes de intumescimento, devido ao fato de possuir menor densidade de reticulação. No caso das amostras MH4 e MH5, a presença de oligômeros de sílica que também atuaram como reticulantes, aumentou consideravelmente a densidade de reticulação em relação à MH3, justificando os baixos valores encontrados de QI, os quais foram praticamente constantes com o tempo. A amostra MH2 apresentou o menor valor de QI, o que está relacionado com os altos valores de densidade de reticulação apresentado por esse material, devido à baixa quantidade de cadeias lineares incorporadas no mesmo. Entretanto, os valores encontrados podem ser considerados uma aproximação não muito adequada, devido ao fato de Ter sido considerado o parâmetro de interação polímero-solvente, χ , do PDMS-solvente, o qual se encontra com a proporção de apenas 22%. Dessa forma, o coeficiente de intumescimento no equilíbrio foi inversamente proporcional à densidade de reticulação, n^{FR} , conforme pode ser observado na Tabela 4.2.

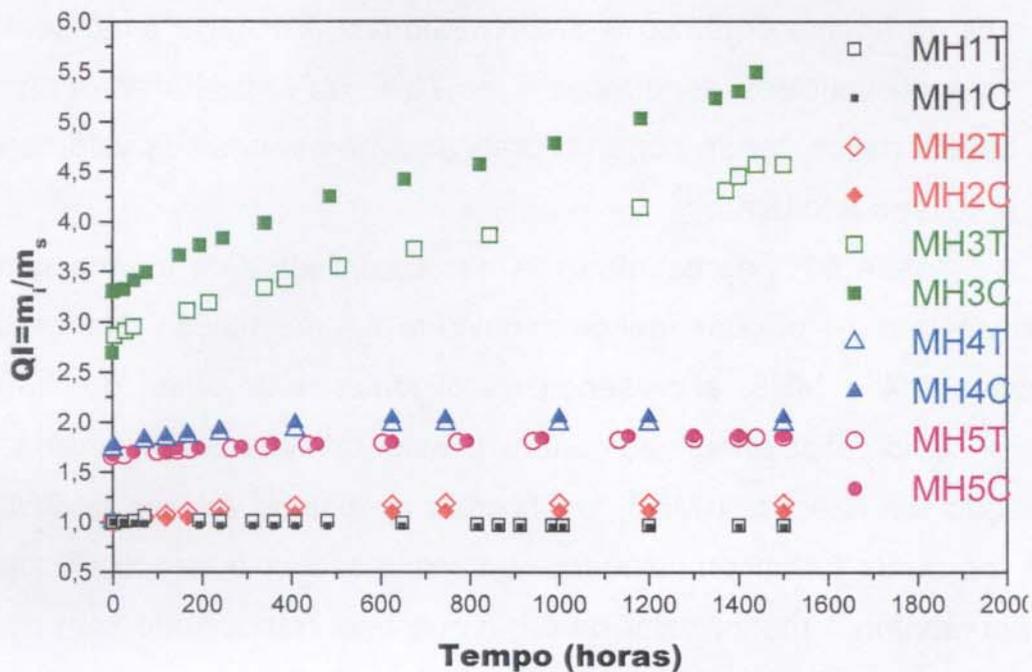


Figura 4.2: Coeficiente de intumescimento no equilíbrio (QI) em tolueno (T) e em ciclohexano (C) em função do tempo para os filmes da série MHi.

Nesta mesma tabela encontram-se os resultados da densidade de reticulação (n^{FR}), obtidos também através dos ensaios de intumescimento e calculados a partir da equação de Flory-Rehner [93], eq. (6).

$$n^{FR} = -[v_2 + v_2^2 \chi_1 + \ln(1-v_2)]/V_1(v_2^{1/3} - 0,5v_2) \quad (6)$$

Onde v_2 é a fração volumétrica do polímero na massa intumescida, V_1 é o volume molar do solvente e χ_1 é o parâmetro de interação polímero-solvente de Flory-Huggins. Os valores de χ utilizados foram 0,42 e 0,48 para os pares PDMS-ciclohexano e PDMS-tolueno, respectivamente [94]. Neste tratamento a massa molar média entre os nós da rede é definida por $M_c = \rho/n^{FR}$, onde ρ é a massa específica do polímero. A capacidade de sorção é definida como $A = (m_i - m_s)/m_s$, enquanto que a reticulação efetiva é $X_y = m_s/m_0$ e a perda de massa $L_w = (m_0 - m_s)/m_0$, sendo m_0 a massa do

polímero seco antes do intumescimento [95, 96].

Tabela 4.2 – Valores de sorção (A), reticulação efetiva (X_y), perda de massa (L_w), massa molar média entre os nós da rede (M_c), Densidade de reticulação determinada através do ensaio de intumescimento (n^{FR}), e densidade de reticulação determinada por DSC (n_e)

Amostra	A (g/g)	X_y (%)	L_w (g/g)	M_c (g/mol)	n^{FR} (mol/cm ³)	n_e (mol/cm ³)
MH1T	0,03	93,5	0,065	-	-	-
MH1C	0,04	91,7	0,083	-	-	-
MH2T	0,18	99,9	0,001	140	$8,7 \times 10^{-3}$	-
MH2C	0,11	99,9	0,001	93	$13,1 \times 10^{-3}$	-
MH3T	4,67	80,7	0,193	29566	$3,6 \times 10^{-5}$	$3,5 \times 10^{-5}$
MH3C	6,28	75,4	0,246	36699	$2,9 \times 10^{-5}$	
MH4T	1,13	92,8	0,072	1378	$7,5 \times 10^{-4}$	-
MH4C	1,19	93,7	0,063	1516	$6,8 \times 10^{-4}$	-
MH5T	0,96	94,5	0,055	1308	$8,6 \times 10^{-4}$	$13,7 \times 10^{-4}$
MH5C	0,95	96,6	0,034	1290	$8,7 \times 10^{-4}$	

Os valores das massas específicas das amostras, ρ , foram determinados por picnometria de hélio, conforme Tabela 4.3, e foram empregados no cálculo de M_c .

Tabela 4.3: Massa específica das amostras MH1, MH2, MH3, MH4 e MH5 determinada por picnometria

Amostra	MH1	MH2	MH3	MH4	MH5
ρ (g/mL)	1,237	1,219	1,050	1,027	1,038

Os resultados encontrados para a capacidade de sorção, A , e para o coeficiente de intumescimento no equilíbrio, QI , das amostras seguem a seguinte tendência: $MH3 > MH4 > MH5 > MH2 > MH1$. Esse resultado é

proporcional à quantidade do componente linear, PDMS, presente nas amostras, e inversamente proporcional à densidade de reticulação, n^{FR} . Com o aumento da quantidade de PDMS, deve ocorrer um aumento da contribuição de segmentos flexíveis do material, o que explica os resultados obtidos. A temperatura de transição vítrea do PDMS é em torno de -120°C ; então, na temperatura do experimento (25°C), a amostra encontra-se aproximadamente 150°C acima da T_g do componente linear, o que confere alta mobilidade a estes segmentos de cadeia, levando a altos valores de QI [97]. Portanto, quanto maior a quantidade de PDMS presente na amostra e quanto menor a densidade de reticulação, maior o valor de A e QI encontrados.

A perda de massa L_w , corresponde à massa de material não reticulado que é eliminado por extração, quando o solvente é difundido através da rede polimérica [95]. Na amostra MH3 foi observado maior quantidade de cadeias lineares solúveis, conforme demonstra os valores de L_w . Os materiais apresentaram a seguinte tendência para a perda de massa: $MH3 > MH1 > MH4 > MH5 > MH2$. Um resultado inverso foi encontrado para a reticulação efetiva, X_y , conforme esperado.

O PDMS utilizado na obtenção das redes poliméricas apresentou $M_n = 2200$ g/mol e uma polidispersidade de massas molares de aproximadamente 2. Na amostra MH3, a massa molar média (M_c) observada foi significativamente maior, sugerindo a ocorrência de condensação de cadeias de PDMS, num processo catalisado por Sn [98] através dos terminais $\equiv\text{SiOH}$. Esta condensação ocorreu entre os nós da rede, constituídos pelas unidades dendríticas de PETA/AS. Consequentemente, a densidade de reticulação foi menor neste material.

Em MH2, observou-se uma maior densidade de reticulação, comparada aos materiais com PDMS, associada a menores valores de M_c ,

conforme esperado. Estes resultados estão coerentes, pois neste material há uma maior quantidade relativa de centros reticulantes, representados pelos núcleos dendríticos de PETA/AS. As amostras MH4 e MH5 apresentaram densidade de reticulação maior que MH3, o que pode ser justificado pela presença de núcleos reticulantes, introduzidos pela adição de TEOS, e ricos em SiOH, além de PETA/AS. Dessa forma a densidade de reticulação observada foi MH2>MH5>MH4>MH3. Os valores da massa molar média entre nós encontrados foram inversamente proporcionais à densidade de reticulação, n^{FR} .

Um método alternativo para avaliar a densidade de reticulação é baseado na variação da capacidade calorífica (ΔC_p) do polímero, provocada pela reticulação, usando-se calorimetria diferencial de varredura [95, 96]. Neste método, a densidade de reticulação (n_e), é calculada usando-se a eq. (7) [95]:

$$n_e[\text{mol} / \text{cm}^3] = \frac{\Delta C_p \cdot \rho}{C_p^{\text{mol}}} \left[\frac{\text{cal}}{\text{gK}} \times \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \right] \times \frac{\text{molK}}{\text{cal}} \quad (7)$$

Onde C_p^{mol} é a capacidade calorífica em cal/mol.K e ρ a densidade do polímero reticulado. O valor de $\Delta C_p = C_p^i - C_p^o$, onde C_p^i é a capacidade calorífica da rede polimérica e C_p^o é a capacidade calorífica do polímero não reticulado [95]. Os resultados de n_e , determinados para as amostras MH3 e MH5 também foram apresentados na Tabela 4.2.

Comparando os valores obtidos de densidade de reticulação calculados por ensaios de intumescimento (n^{FR}) e por medidas de capacidade calorífica (n_e), observou-se uma boa concordância para o material MH3. No entanto, para MH5 a diferença observada pode ser atribuída a uma distribuição não homogênea de nós, constituídos por oligômeros de sílica na rede polimérica formada. Este fato é bastante crítico pois enquanto nos ensaios de intumescimento utilizou-se amostras com

dimensões de $1 \times 1 \text{ cm}^2$, na determinação efetuada por DSC o volume do material é muito pequeno, o que pode refletir a heterogeneidade do mesmo.

4.1.2 Caracterização da estrutura molecular dos materiais da série MHI por espectro infravermelho e da organização dos mesmos por difratometria de raios-X

A estrutura molecular dos materiais híbridos obtidos foi caracterizada por espectro infravermelho. A Figura 4.3 apresenta espectros dos materiais de partida. No caso da PETA, as absorções mais características encontram-se na região de 3600 a 3300 cm^{-1} , correspondente ao $\nu\text{O-H}$ do grupo álcool ($-\text{CH}_2\text{-OH}$) [99]. Apesar da pequena intensidade, é possível visualizar o νCH das vinilas, em ~ 3090 e 3020 cm^{-1} , e aqueles associados aos grupos CH_2 em ~ 2930 e 2850 cm^{-1} . Em 1720 cm^{-1} observou-se o $\nu\text{C=O}$, típico de carbonila vizinha ao grupo vinil. O $\nu\text{C=C}$ dos grupos vinila do acrilato foi observado como uma dupla absorção com máximos em 1660 e 1640 cm^{-1} , enquanto que a $\delta\text{C-H}$ deste mesmo grupo ocorreu em 1420 e 1300 cm^{-1} . O $\nu\text{C-O-C}$ característico do acrilato, também foi observado como duas bandas em 1255 e 1150 cm^{-1} , enquanto que o $\nu\text{C-OH}$ do grupo $-\text{CH}_2\text{OH}$ da PETA foi observado em $\sim 1075 \text{ cm}^{-1}$. As bandas observadas em ~ 950 e 800 cm^{-1} , estão associadas a vibrações de esqueleto do grupo $-\text{CH}_2\text{-C}(\text{CH}_2)_3$ [99].

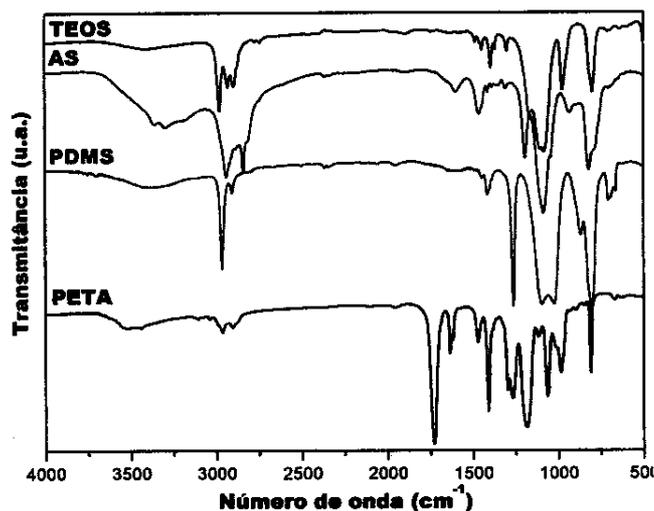


Figura 4.3: Espectros infravermelho dos materiais de partida PETA, PDMS, AS e TEOS.

O PDMS tem seu espectro caracterizado pelas principais absorções em $\sim 3450\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$, correspondente ao $\nu\text{O-H}$ do grupo $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$ em terminais da cadeia. Os $\nu\text{C-H}$ do $-\text{CH}_3$ ocorreram em 2960 e 2870 cm^{-1} , enquanto que as $\delta\text{C-H}$ estão associadas às bandas em 1420 , 1260 , 800 e 750 cm^{-1} , típicas do grupo $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-$. A banda dupla observada em $\sim 1080\text{-}1030\text{ cm}^{-1}$ corresponde ao $\nu\text{Si-O-Si}$, e é característica de cadeia linear de silicônica com $M_n \geq 2000\text{ g/mol}$ [99].

O espectro do AS revelou além das bandas de seus grupos funcionais a presença de traços de hidrólise do grupo SiOCH_3 , que ocorreu provavelmente na manipulação da amostra para o espectro. Assim, a absorção larga associada ao $\nu\text{O-H}$ entre 3500 e 3200 cm^{-1} obscureceu o $\nu\text{N-H}$ dos grupos $-\text{NH}_2$ e $=\text{NH}$. Mesmo assim, observou-se máximos em ~ 3400 , 3350 e 3250 cm^{-1} , sugerindo associação destas aminas no líquido, conforme esperado. Os $\nu\text{C-H}$ do grupo $-\text{CH}_2-$ foi observado em ~ 2930 e 2850 cm^{-1} . A absorção em 1640 cm^{-1} está associada à $\delta\text{N-H}$ do grupo $-\text{NH}_2$, que está muito próxima à $\delta\text{O-H}$ de traços de H_2O , em $\sim 1650\text{ cm}^{-1}$. Em 1470 cm^{-1} observou-se a $\delta\text{C-H}$ do grupo $-\text{CH}_2-$. As absorções em ~ 1200 e 1080

cm^{-1} correspondem à $\delta\text{C-H}$, do grupo propil ligado ao Si, e ao $\nu\text{Si-O-C}$, do $-\text{SiOCH}_3$, respectivamente. Ainda neste espectro, em $\sim 850 \text{ cm}^{-1}$ observou-se outro modo de $\delta\text{N-H}$ de amina primária [99].

O espectro do TEOS apresentou bandas características do $\nu\text{C-H}$ do grupo $-\text{CH}_2\text{CH}_3$, que apareceram na região de 2960 a 2850 cm^{-1} , enquanto que as $\delta\text{C-H}$ foram muito fracas, ocorrendo na região de 1480 a 1300 cm^{-1} . A banda intensa com máximo em 1080 cm^{-1} corresponde ao $\nu\text{Si-O-C}$ dos grupos etoxissilanos. Observou-se ainda duas outras absorções em ~ 1000 e 800 cm^{-1} que provavelmente podem ser atribuídas ao $\nu\text{Si-O-Si}$, devido a possíveis traços de espécies diméricas, e à deformação $\delta\text{C-H}$ do grupo etóxido, respectivamente [99].

Tendo-se caracterizado cada um dos possíveis componentes dos materiais híbridos preparados na série MHi, fica relativamente fácil compreender os espectros obtidos para este, conforme observado na Figura 4.4. Para o entendimento destes espectros, é fundamental considerar a composição de cada amostra, pois a intensidade de cada absorção observada reflete a quantidade do grupo específico presente no material. Entretanto, deve-se considerar também que algumas absorções são intrinsecamente fracas nos componentes de origem, como por exemplo $\nu\text{C-H}$; $\nu\text{C=C}$ e modos de $\delta\text{N-H}$. Considerando a proporção destes no material final, ficou difícil atribuir com segurança a presença dos mesmos.

Os espectros FTIR para MH1 e MH2, Figura 4.3, não apresentaram boa resolução, devido à dificuldade em se obter uma boa dispersão da amostra no KBr. Mesmo assim, pode-se dizer que a reação de adição tipo Michael foi bem sucedida, pela ausência das bandas associadas ao grupo $-\text{CH}=\text{CH}_2$ e $-\text{NH}_2$ nestes materiais mais ricos na unidade dendrítica de PETA/AS. Os híbridos MH3, MH4 e MH5 apresentaram espectros dominados pelas absorções do PDMS, devido à incorporação de 89%, 85%

e 80% em massa deste componente, respectivamente. Como se observou no espectro do PDMS puro, este componente apresenta absorções muito intensas no FTIR, obscurecendo as absorções dos outros componentes. A introdução de oligômeros de sílica em MH4 e MH5 pode ser constatada pelo alargamento da banda associada ao ν Si-O-Si, em relação à do espectro de MH3.

Outro fator que dificultou a análise, principalmente da região correspondente ao ν N-H, foi a presença de SiOH residuais nas amostras e de traços de H₂O adsorvidos pelo KBr durante a preparação da amostra.

Considerando que os núcleos dendríticos de PETA/AS, componente presente em todos os materiais da série MHi, foram preparados a partir de uma quantidade aproximadamente estequiométrica de PETA e AS, em relação a CH=CH₂ e -NH₂, respectivamente, e ainda, que o grupo -NH₂ é mais reativo que a amina secundária na reação de adição tipo Michael, a proposição estrutural efetuada para a unidade dendrítica no ítem 3.2, pode ser considerada razoável.

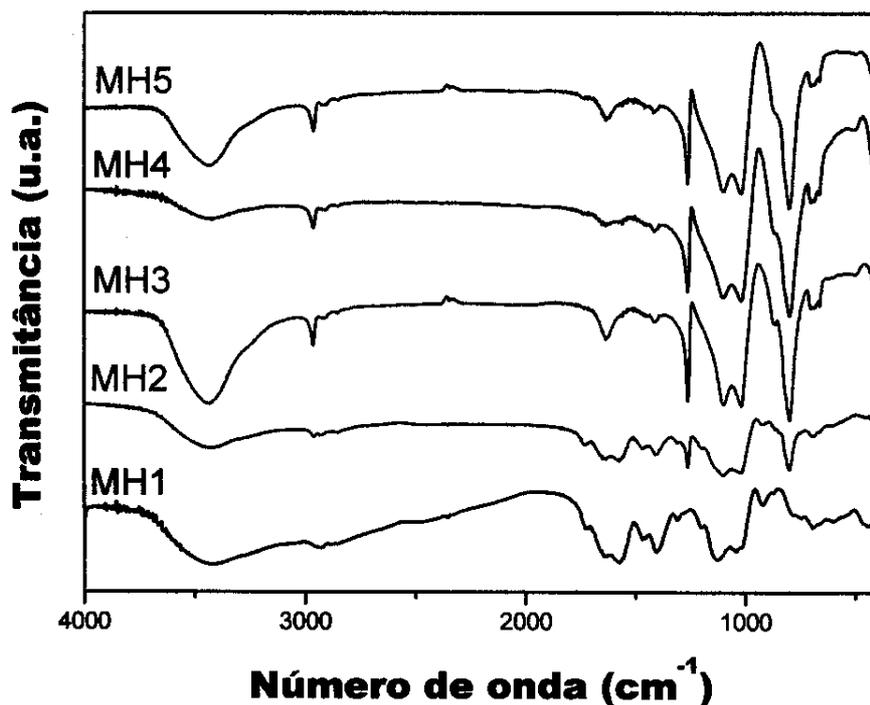


Figura 4.4 : Espectros infravermelho das amostras da série MHi.

Os difratogramas de raios-X evidenciaram um comportamento tipicamente amorfo para as membranas derivadas dos materiais da série MHi, com um halo pouco intenso em $2\theta=20^\circ$ para MH1 e $2\theta=12^\circ$ para MH2, MH3, MH4 e MH5, conforme pode ser observado na Figura 4.5. Em MH1, provavelmente o halo observado está associado aos arranjos dos núcleos dendríticos no material. A introdução de segmentos lineares de PDMS entre estes núcleos, contribuiu para o deslocamento do halo para uma região associada a maiores distâncias interplanares, ou seja, para $2\theta=12^\circ$.

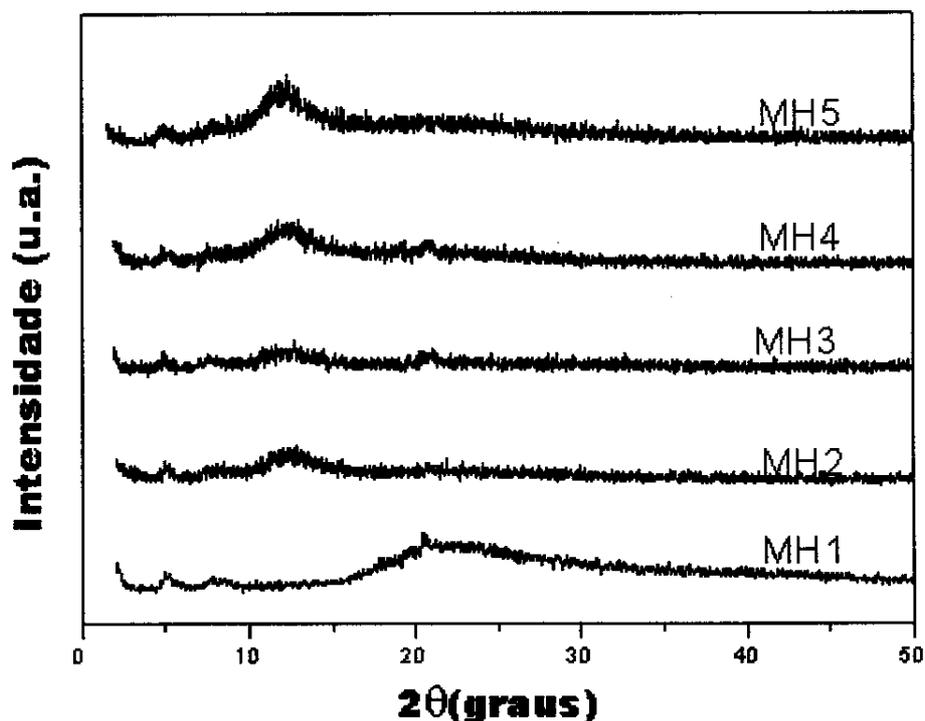


Figura 4.5 : Difratogramas de raios-X das amostras da série MHi.

4.1.3 Análise termogravimétrica dos materiais híbridos da série MHi

As curvas da análise termogravimétrica dos materiais da série MHi são mostradas na Figura 4.6. O processo de decomposição de MH1 apresenta duas etapas distintas: a primeira, aproximadamente entre 100°C e 300°C, está associada principalmente à decomposição da parte orgânica mais termicamente lábil do núcleo acrílico da PETA/AS, além de possível perda de H₂O gerada por condensação forçada de grupos ≡SiOH residuais; a segunda, entre 300°C e 600°C, onde deve continuar a degradação de segmentos orgânicos do material, levando à mineralização do produto, que apresenta um resíduo composto de SiC_xO_y [100]. No material MH2, a introdução de 20% de PDMS não alterou significativamente o perfil da

curva, mas diminuiu a quantidade de massa perdida, em cada um dos estágios, devido à contribuição da cadeia inorgânica introduzida na rede, entre os núcleos dendríticos.

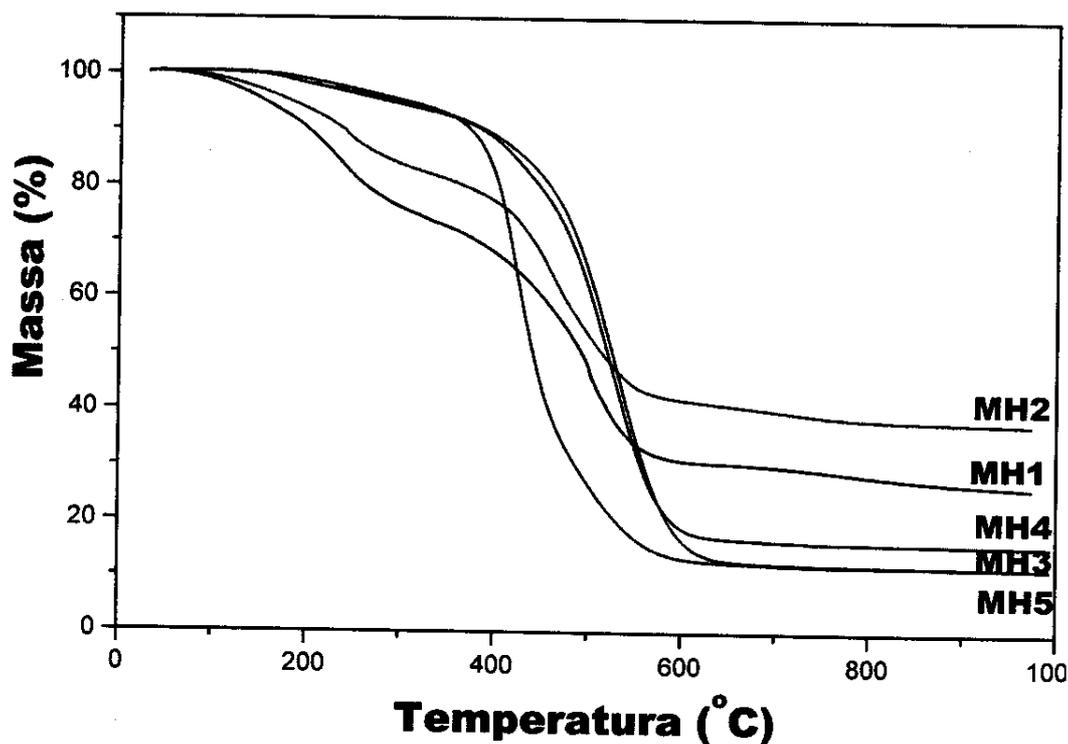


Figura 4.6 : Curvas termogravimétricas das amostras da série MHi.

O primeiro estágio de degradação nos materiais MH2, MH3, MH4 e MH5 foi reduzido acentuadamente, devido à introdução do PDMS, por efeito de composição, bem como aumentou a temperatura inicial de perda de massa para próximo de 180°C. A introdução de 5% de TEOS em MH4 praticamente não interferiu no perfil da curva de degradação, apenas aumentou a quantidade de resíduo a 800°C, devido à contribuição de sítios de SiO₂ no SiC_xO_y gerado.

A velocidade máxima de degradação do MH5 ocorreu à temperatura menor que em MH4. Uma provável explicação para este fato é que neste material, mais rico em oligômeros de sílica, tenha restado uma quantidade

maior de grupos silanóis ($\equiv\text{Si-OH}$) residuais no material, os quais são excelentes nucleófilos e aceleram os processos de rearranjos das cadeias de PDMS, promovendo a exclusão de ciclos voláteis, com consequente perda de massa. Esta explicação é reforçada pela análise da porcentagem de resíduos de MH5 a 800°C, que foi menor que a de MH4.

4.1.4 Análise efetuada por calorimetria diferencial de varredura (DSC) para os materiais da série MHi

As curvas de DSC ilustradas na Figura 4.7, evidenciaram a presença de uma transição vítrea, T_g , às temperaturas de -14°C ; -120°C e -14°C ; -116°C ; -116°C e 113°C para as amostras MH1, MH2, MH3, MH4 e MH5, respectivamente. MH3 apresentou também um pico endotérmico em -40°C , que pode ser atribuído à fusão de domínios constituídos basicamente de PDMS. Este fato foi comprovado pela curva de resfriamento, a qual apresentou uma transição exotérmica atribuída à cristalização de domínios de PDMS em -94°C [101].

Comparando-se o comportamento de MH1 e MH2, ficou evidente que domínios do material, constituídos pela condensação das unidades dendríticas estão associados à transição vítrea observada em $\sim -14^\circ\text{C}$. Como a quantidade de segmentos lineares do PDMS foi relativamente baixa em MH2, a transição vítrea associada a estes domínios foi de intensidade muito baixa, sendo de difícil observação, próximo de -120°C . Quantidades maiores de PDMS intensificaram esta transição em MH3, MH4 e MH5. Nestes materiais a unidade dendrítica foi bastante diluída no meio, atuando basicamente como pontos de reticulação das cadeias de PDMS. Em MH3, houve indício da presença de PDMS livre, pois foi possível a observação da fusão e da cristalização destes domínios. Este fato está de acordo com os

ensaios de intumescimento efetuado, pois foi exatamente em MH3 que houve uma maior perda de massa, o que pode ser atribuído à dissolução do PDMS livre.

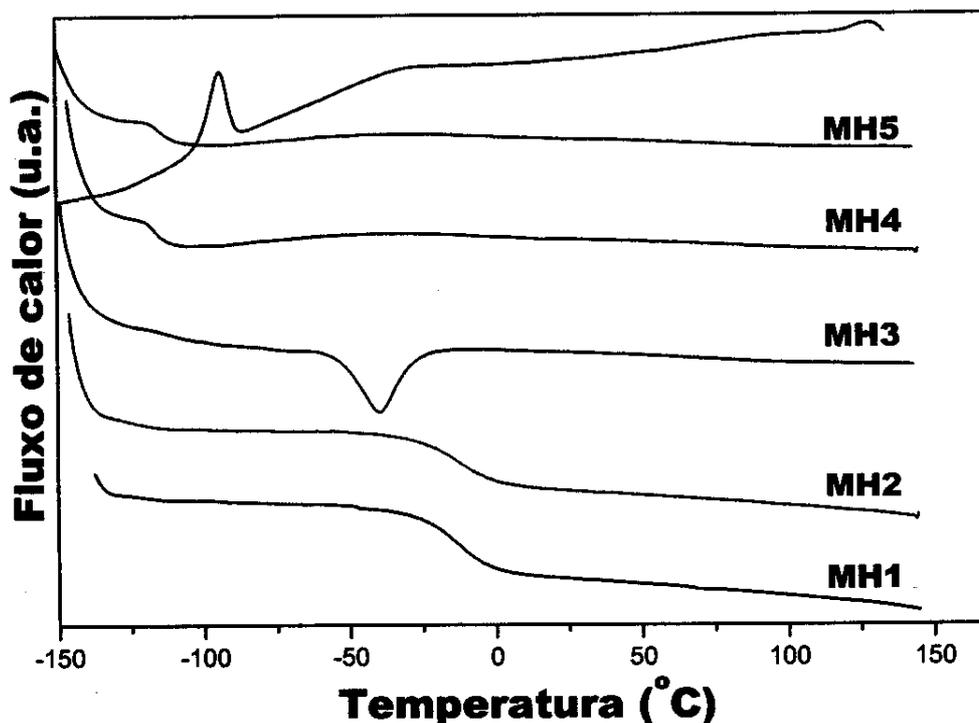


Figura 4.7: Curvas de DSC das amostras da série MHi.

O $\Delta H_{\text{fusão}}$ da amostra MH3, obtido por DSC, foi 892,4 J/mol. O valor encontrado na literatura [101] para o PDMS 100% cristalino é de 1340 J/mol. Portanto, pode-se dizer que aproximadamente 66% da amostra MH3 sofreu cristalização. Comparando com os resultados obtidos nos ensaios de intumescimento, onde se encontrou 22% de perda de massa, pode-se subentender que não só as cadeias livres cristalizaram, mas que houve uma contribuição de cadeias de PDMS participantes da rede polimérica. Este fato pode ser explicado pelos altos valores da massa molar média entre os nós da rede, M_c (~30000 g/mol), observados nesta amostra, que podem conferir mobilidade suficiente para os segmentos entre os nós cristalizarem.

4.1.5 Análise Dinâmico Mecânica (DMA)

Os valores relativos do módulo de armazenamento (E') dos materiais híbridos obtidos à 25°C, Figura 4.8, sugerem que a densidade de reticulação dos materiais seguem a seguinte tendência: $MH2 > MH1 > MH5 > MH4 > MH3$, concordante com os resultados obtidos nos ensaios de intumescimento. A introdução de sílica nas amostras MH4 e MH5 levou a um aumento nos valores do módulo de armazenamento (E'), comparados com MH3, concordando com observações descritas na literatura [101-104]. Nesta última, a temperaturas maiores de -40°C , não foi possível detectar o sinal da amostra no equipamento utilizado.

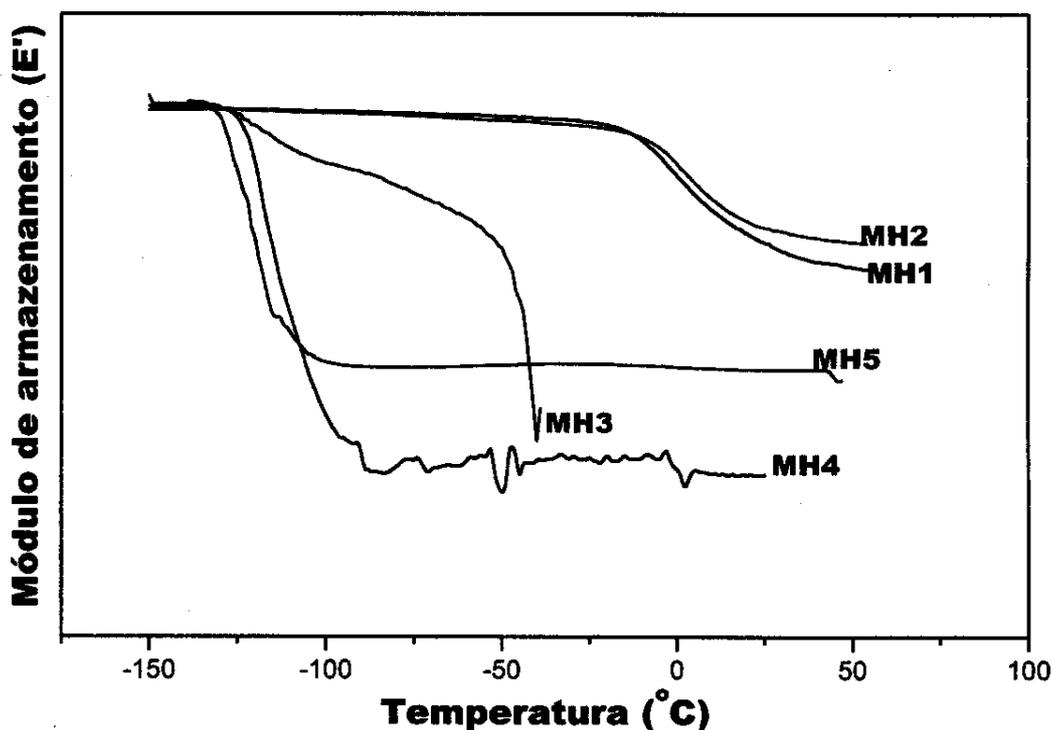


Figura 4.8: Curvas do módulo de armazenamento (E') em função da temperatura das amostras da série MH*i*.

Os máximos das curvas do módulo de perda (E'') em função da temperatura, Figura 4.9, também permitiram definir a temperatura de transição vítrea das amostras da série MHi. Para MH4 e MH5, foram observadas picos mais estreitos, o que está associado a transição vítrea numa faixa mais estreita de temperatura, evidenciando maior homogeneidade de densidade de reticulação nestes materiais. Para os demais as transições foram mais largas. Os máximos das curvas forneceram valores de T_g em -10°C ; -9°C e -127°C ; -124°C , -121°C e -128°C para MH1, MH2, MH3, MH4 e MH5, respectivamente. Os dois máximos observados em MH2, sugeriram uma separação de fases, estando concordante com as observações efetuadas na análise das curvas de DSC. Este fato é consequência da composição deste material, tendo 22% de PDMS, o que não é suficiente para reagir com todos os núcleos dendríticos, restando portanto regiões ricas em domínios com as características semelhantes à de MH1.

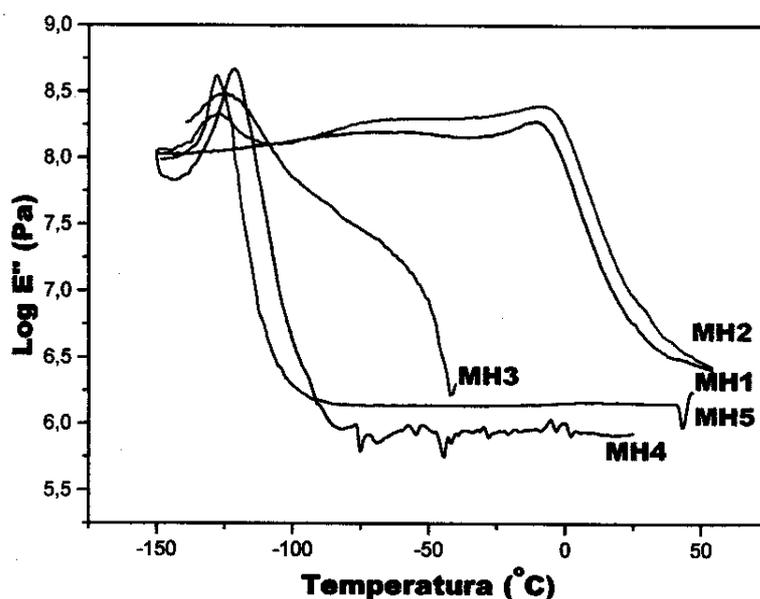


Figura 4.9: Curvas do módulo de perda (E'') em função da temperatura das amostras da série MHi.

4.2 Preparação e análise microscópica das membranas compósitas, M_{Ci}

4.2.1 Preparação das membranas compósitas, M_{Ci}

Conforme discutido no item 3.3.1, preparou-se uma série de membranas compósitas, designadas: MC1, MC2, MC3, MC4 e MC5, derivadas dos materiais híbridos MH1, MH2, MH3, MH4 e MH5, respectivamente. Estas membranas foram obtidas pela deposição de um filme do material híbrido, próximo ao ponto de gel, sobre um suporte poroso constituído de PVDF/PE, o qual ofereceu estabilidade dimensional para este filme fino, facilitando sua manipulação. A aplicação do material híbrido em condições próximas do ponto de gel permitiu que não infiltrasse material nos poros do suporte. Este detalhe é fundamental para que o filme possa ser utilizado como membrana, podendo assim determinar com bastante precisão a espessura da camada seletiva depositada sobre o suporte.

Como os materiais depositados (M_{Hi}) são os constituintes da camada seletiva das correspondentes membranas M_{Ci}, a caracterização das mesmas ficou restrita à análise microscópica por MEV e por AFM, além das medidas de permeação, que serão discutidas no item 4.5.

4.2.2 Análise morfológica das membranas compósitas (M_{Ci})

Com o objetivo de calcular a espessura das membranas compósitas, e de observar a morfologia dos filmes híbridos, foram efetuadas micrografias eletrônicas de varredura nas fraturas criogênicas das membranas, conforme pode ser observado na Figura 4.10.

A camada seletiva depositada sobre o suporte de PVDF, apresentou-se densa, sem evidências de poros, contrastando com os poros e canais do suporte, exceto para MC2, que se apresentou ligeiramente rugosa, o que

posteriormente foi associado à existência de domínios de diferentes constituições, pela técnica de AFM, confirmando os resultados obtidos por DMA. A fratura dos filmes MC1, MC3, MC4 e MC5, apresentou uma superfície lisa, sem detalhes morfológicos em ampliações maiores. Observou-se também uma boa adesão da camada seletiva no suporte. A espessura das membranas mostradas na Figura 4.10, apresentou os valores de 20; 10; 2,0; 1,7; e 2,5 μm , para MC1, MC2, MC3, MC4 e MC5, respectivamente.

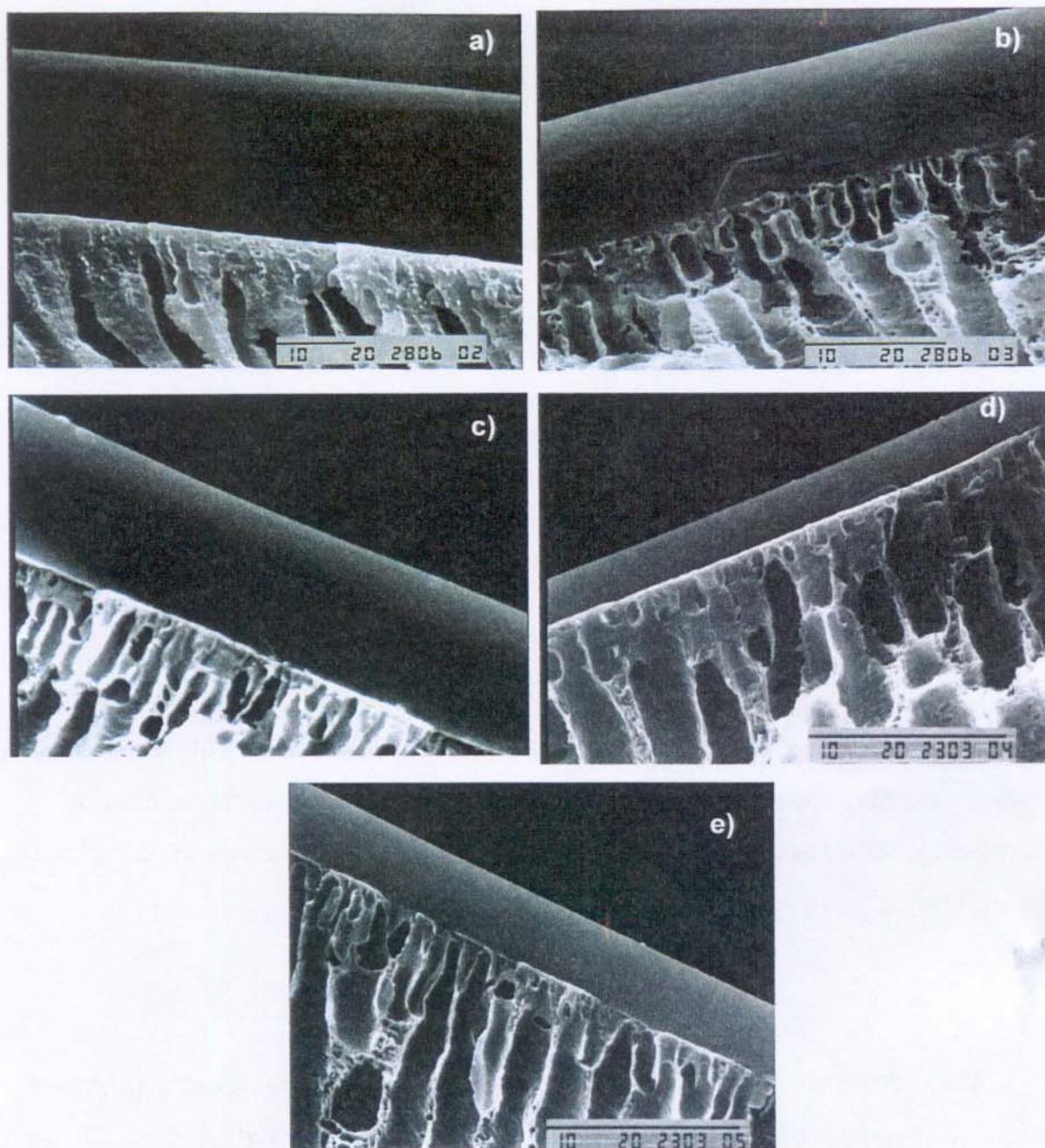


Figura 4.10: Micrografias eletrônicas de varredura das amostras a) MC1, b) MC2, c) MC3, d) MC4 e e) MC5.

4.2.3 Caracterização da topografia das membranas compósitas, por AFM

A técnica de AFM permite obter informações sobre a topografia das membranas, ou seja, sobre a rugosidade destas.

A rugosidade da superfície de membranas é um parâmetro importante para definir sua aplicação. A rugosidade média (R_a) e a rugosidade média quadrática (R_{ms}), medidas por AFM, têm sido reportadas como diretamente proporcional à permeabilidade a gases [105], sendo definidas por:

$$R_a = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |Z_i - \bar{Z}| \quad (8)$$

$$R_{ms} = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (Z_i - \bar{Z})^2} \quad (9)$$

Onde Z é a altura de cada ponto nas linhas definidas pela resolução, sendo o número de pontos proporcional à resolução adotada na medida. \bar{Z} é a média aritmética definido como a soma de todos os valores de Z dividido pelo número de pontos, ou seja:

$$\bar{Z} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N Z_i \quad (10)$$

Normalmente uma superfície mais rugosa oferece mais vantagens para o transporte de material devido ao aumento da área superficial da membrana [106]. As micrografias de força atômica das membranas compósitas MC1, MC2, MC3, MC4 e MC5 encontram-se na Figura 4.10. Observou-se uma constituição homogênea para todas as membranas, com exceção de MC2, proveniente do material híbrido MH2, que apresentou domínios mais lisos e planos distribuídos numa superfície relativamente

rugosa. A separação de fases apresentada nesta, confirma os resultados obtidos por DSC e DMA, ou seja, a presença de fases distintas, com valores diferentes de T_g . Os valores de R_a e R_{ms} para essas membranas encontram-se na Tabela 4.5.

As membranas MC1 e MC2 apresentaram baixos valores de rugosidade, medidas em termos de R_a e R_{ms} , o que pode estar associado à ausência de PDMS em MC1 e à pequena quantidade deste componente em MC2. Nas membranas MC3, MC4 e MC5 com composições variando de 80% a 89% de PDMS, os valores de R_a e R_{ms} aumentaram consideravelmente. As superfícies destas últimas membranas foram caracterizadas pela presença de estrutura nodular, principalmente em MC4 e MC5, o que pode estar associado à presença de oligômeros de sílica em suas constituições.

Tabela 4.5: Valores da rugosidade média, R_a , e rugosidade média quadrática, R_{ms} , para as membranas compósitas MC1, MC2, MC3, MC4 e MC5

Amostra	R_a (nm)	R_{ms} (nm)
MC1	0,27	0,34
MC2	1,48	2,17
MC3	12,74	16,65
MC4	14,38	17,53
MC5	13,45	17,27

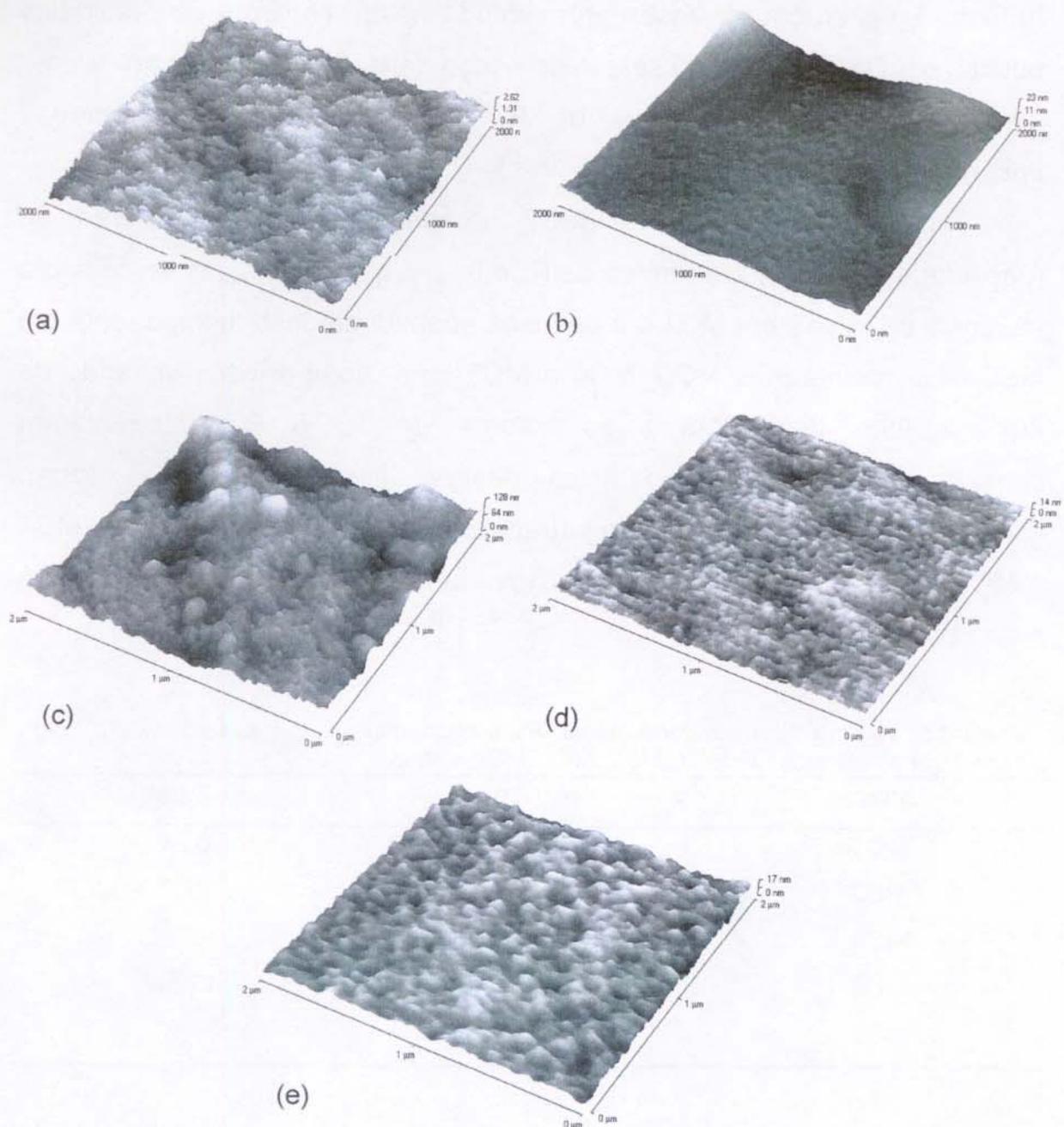


Figura 4.10 :Micrografias obtidas por AFM das membranas compósitas (a) MC1; (b) MC2; (c)MC3; (d) MC4 e (e) MC5.

4.3 Preparação e caracterização das membranas obtidas à base de material compósito

O material compósito utilizado na obtenção das membranas baseou-se em uma matriz constituída de um material híbrido, que foi obtido pela mistura dos componentes PETA, AS, PDMS e TEOS, na composição definida por MH5, em presença de Al_2O_3 ou de SiC, como agente de reforço, conforme descrito na Tabela 3.2. Foi selecionado o MH5 como matriz polimérica, devido ao fato deste apresentar o menor tempo de gelificação, de aproximadamente 50 minutos, o que permitiu a dispersão do sólido na fase polimérica, no ponto de gel, evitando assim a decantação do mesmo.

A Figura 4.12 ilustra fotografia das membranas obtidas com reforço de Al_2O_3 e SiC.

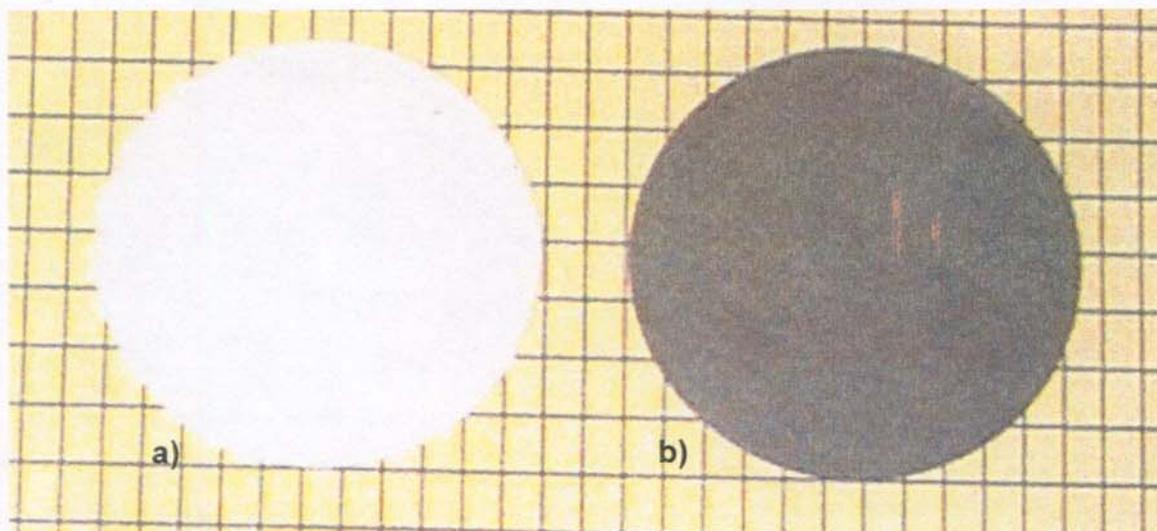


Figura 4.12: Fotografia das membranas à base de materiais compósitos com reforço de a) Al_2O_3 e b) SiC.

4.3.1 Caracterização da estrutura molecular por infravermelho e por difratometria de raios-X

As Figuras 4.13 e 4.14 apresentam os espectros infravermelho para as membranas MAi e MCSi, respectivamente, juntamente com os espectros do correspondente reforço utilizado. Conforme esperado, os perfis dos espectros das membranas apresentaram, além das absorções características da matriz híbrida MH5, as absorções intensas e largas de Al_2O_3 ou de SiC, na região de 1000 a 600 cm^{-1} , com perfis distintos, e máximos em ~ 610 e 800 cm^{-1} , respectivamente [90]. Estas absorções correspondem ao $\nu\text{Al-O-Al}$ e $\nu\text{Si-C-Si}$, respectivamente, e suas intensidades relativas foram proporcionais às quantidades destes sólidos nas membranas [99].

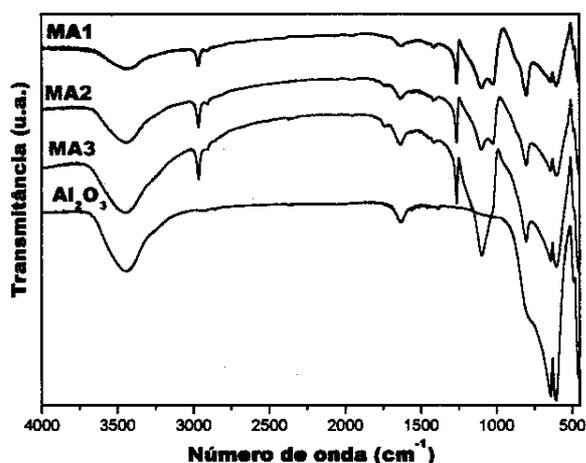


Figura 4.13: Espectros de absorção infravermelho das amostras MA1, MA2, MA3 e Al_2O_3 .

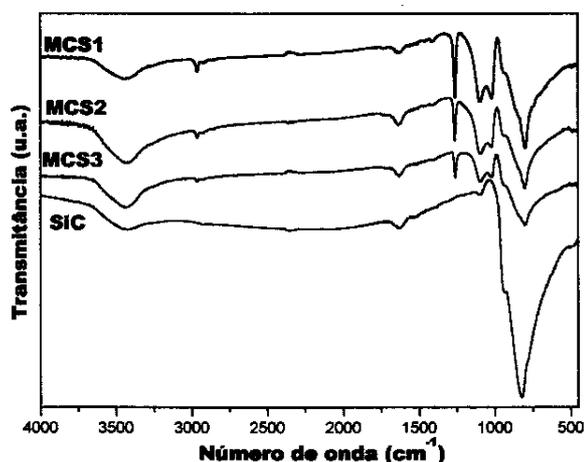


Figura 4.14: Espectros de absorção infravermelho das amostras MCS1, MCS2, MCS3 e SiC.

Os difratogramas de raios-X para os materiais compósitos são apresentados nas Figuras 4.15 e 4.16. Observou-se nos dois casos, uma sobreposição dos difratogramas da matriz MH5 com o do correspondente

material de reforço, já que a matriz é basicamente amorfa, permanecendo com o halo já citado anteriormente, com máximo em $2\theta=12^\circ$. No caso das membranas MAi, observou-se picos de difração em aproximadamente 25° , 35° , 38° e 43° , em valores de 2θ , os quais são característicos da $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Por outro lado, as membranas MCSi apresentaram os picos mais intensos de difração em 28° , 34° , 36° , 38° , 41° , 45° e 47° em valores de 2θ , característicos do $\alpha\text{-SiC}$ [107], incorporado à matriz amorfa MH5.

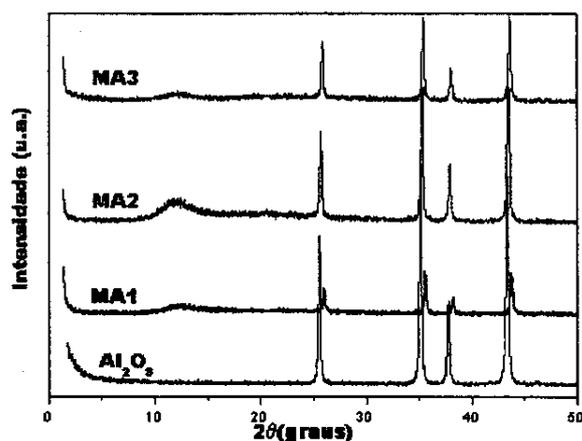


Figura 4.15: Difractogramas de raios-X das amostras MA1, MA2, MA3 e Al_2O_3 .

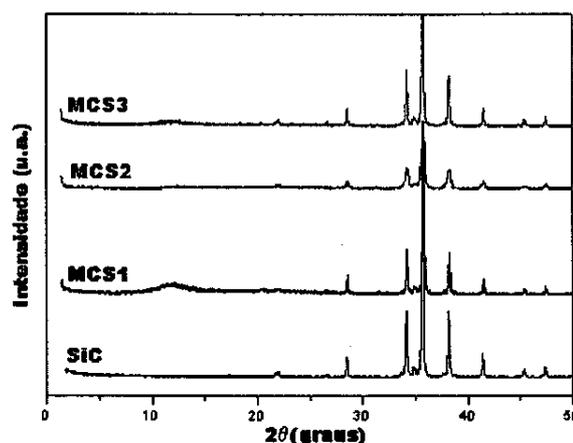


Figura 4.16: Difractogramas de raios-X das amostras MCS1, MCS2, MCS3 e SiC.

4.3.2 Análise termogravimétrica das membranas à base de material compósito

As curvas de massa em função da temperatura para os materiais constituintes das membranas MAi e MCSi, estão ilustradas nas Figuras 4.17 e 4.18, respectivamente. Observou-se um aumento significativo da estabilidade térmica dos materiais com a introdução do reforço, independente de sua natureza, em relação à matriz MH5. Este fato pode ser explicado pelo efeito de composição das membranas, em massa, e pela

possível supressão de grupos reativos, como por exemplo, silanóis que atuam como nucleófilos no processo de degradação. O início da perda de massa deslocou de $\sim 180^\circ\text{C}$, observado em MH5, para 450°C em ambos os conjuntos de membranas. Entretanto, as membranas MAi apresentaram o final do processo de decomposição em $\sim 580^\circ\text{C}$, coincidente com a temperatura final de perda de massa de MH5, enquanto que nas membranas MCSi o processo de degradação se estendeu até $\sim 660^\circ\text{C}$. Estas diferenças podem ser entendidas em função da natureza destes reforços: enquanto Al_2O_3 apresenta sítios ácidos e básicos na superfície das partículas, o SiC apresenta uma superfície relativamente menos reativa, com a presença de possíveis grupos SiOH. A maior reatividade das partículas de Al_2O_3 acelerou a degradação da matriz híbrida das membranas MAi [108].

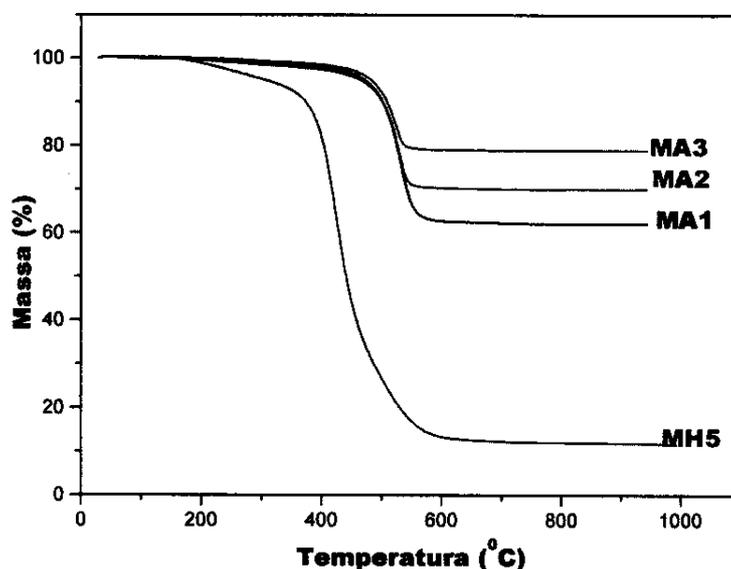


Figura 4.17: Curvas de TGA das amostras MA1, MA2, MA3 e MH5.

Em ambos os casos observou-se que a porcentagem de resíduo a 1000°C foi proporcional à quantidade da fase inorgânica de reforço, conforme esperado. Entretanto, em todos os casos, o produto da pirólise

apresentou contribuição de resíduo da matriz híbrida, provavelmente sob a forma de SiC_xO_y . Considerando-se que muitos processos de separação por membranas operam a temperaturas elevadas, como por exemplo em indústrias petroquímicas, o ganho de estabilidade térmica conseguido nestes materiais é bastante significativo, permitindo, em princípio, a utilização dos mesmos numa faixa de temperatura maior que aquela que poderia ser empregada para os materiais da série MHi.

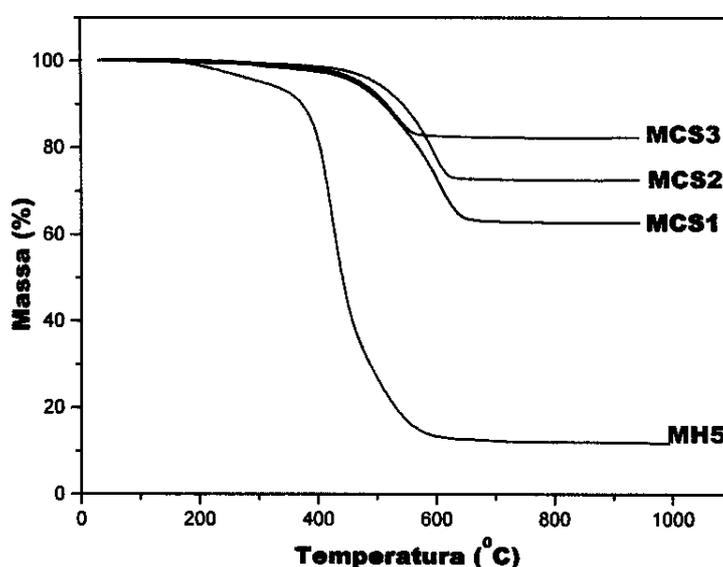


Figura 4.18: Curvas de TGA das amostras MCS1, MCS2, MCS3 e MH5.

4.3.3 Análise por calorimetria diferencial de varredura

As curvas de DSC para os materiais constituintes das membranas MA1, MA2 e MA3 foram muito semelhantes à da fase polimérica, evidenciando a presença de transição vítrea em -118°C , -118°C e -128°C , respectivamente, conforme observado na Figura 4.19. Fato similar foi observado para os materiais correspondentes às membranas MCS1, MCS2

e MCS3, que apresentaram valores de T_g em -120°C , -115°C e -128°C , respectivamente, Figura 4.20. Deste modo, pode-se concluir que a introdução de Al_2O_3 ou SiC na matriz MH5 não alterou de forma significativa a mobilidade dos segmentos da fase polimérica. As contribuições de interface, que foram importantes na estabilidade térmica, não interferiram no valor da T_g .

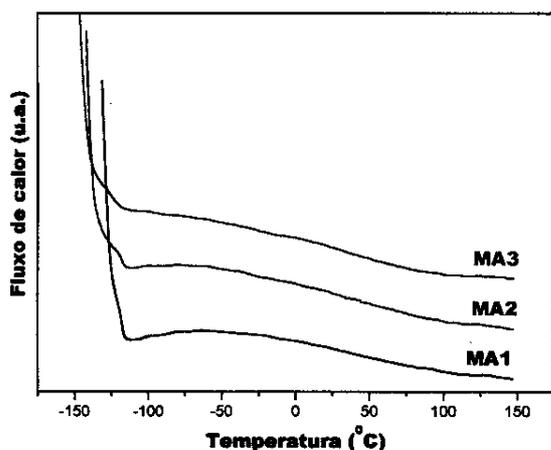


Figura 4.19: Curvas de DSC das amostras MA1, MA2 e MA3.

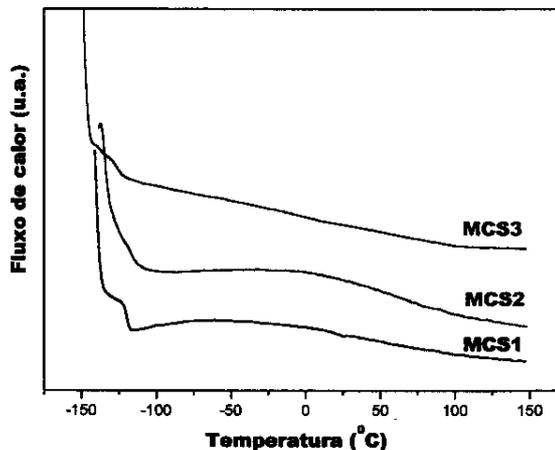


Figura 4.20: Curvas de DSC das amostras MCS1, MCS2 e MCS3.

4.3.4 Análise dinâmico mecânica (DMA)

Os módulos de armazenamento (E') das membranas constituídas de materiais compósitos apresentaram valores maiores que o da matriz híbrida MH5, como esperado. Além disso, observou-se que o valor dos módulos aumentou com a quantidade do reforço inorgânico, em ambos os casos, conforme ilustrado nas Figuras 4.21 e 4.22. Esse comportamento indica que esses materiais apresentam maior força elástica, ou seja, com a adição dos reforços eles tornam-se menos flexíveis e com maior resistência mecânica.

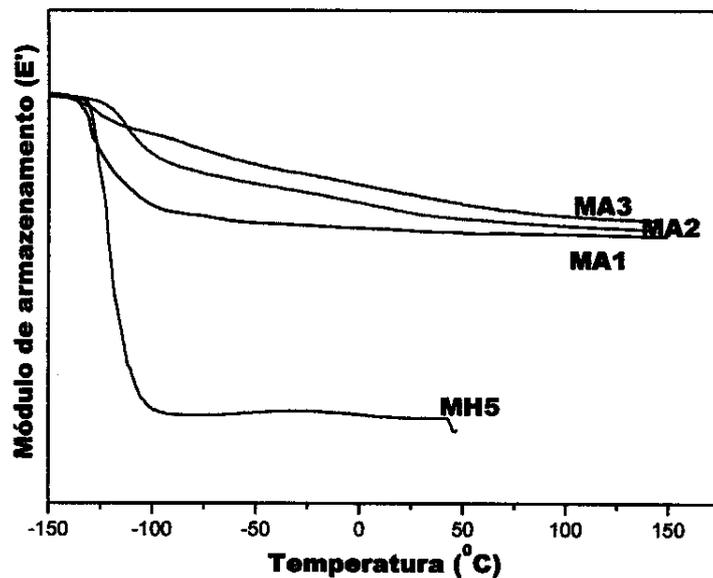


Figura 4.21: Módulo de armazenamento (E') em função da temperatura das amostras MA1, MA2, MA3 e MH5.

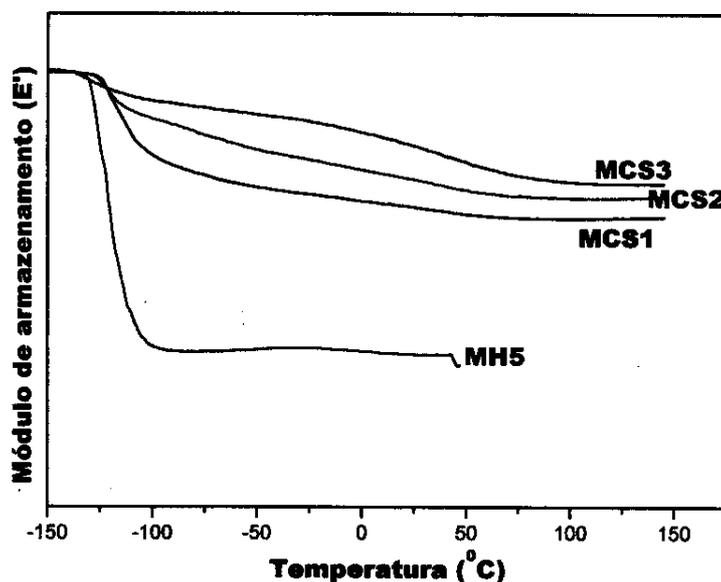
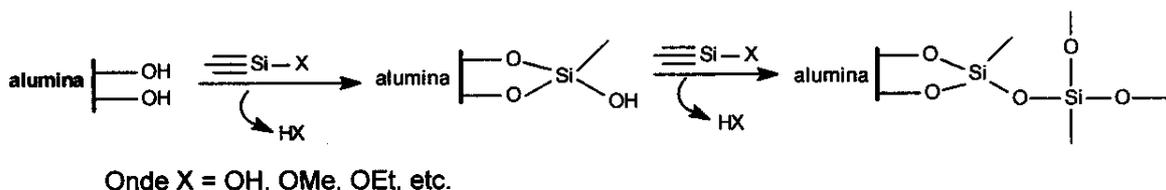


Figura 4.22: Módulo de armazenamento (E') em função da temperatura das amostras MCS1, MCS2, MCS3 e MH5.

Normalmente os óxidos metálicos como o Al_2O_3 , têm grupos OH na superfície das partículas [9], que podem reagir com grupos silanóis ou

alcoxissilanos presentes no material que deu origem à fase polimérica MH5. Neste sistema, portanto, as fases reativas frente à superfície do óxido são os grupos alcóxidos do AS e do TEOS, ou grupos silanóis, provenientes de hidrolisados destas espécies, e, eventualmente do PDMS.



As hidroxilas da superfície do óxido podem reagir com um ou mais grupos reativos $\equiv\text{Si-X}$, de um mesmo átomo de Si. Caso estas funções reativas não participem de reações de ancoragem na superfície do óxido, elas podem se condensar com grupos reativos da matriz e incorporar na rede polimérica, ou reagir com espécies idênticas a ela.

A melhora acentuada nas propriedades mecânicas dos materiais MSCi, pode também ser explicada pela ocorrência de ligações covalentes entre as fases matriz e a superfície do SiC, que usualmente contém grupos Si-OH, e portanto pode se condensar com a matriz MH5, num processo similar ao descrito para o Al_2O_3 .

As curvas de módulo de perda (E'') em função da temperatura, ilustradas nas Figuras 4.23 e 4.24, evidenciaram um alargamento na transição vítrea proporcional à quantidade de reforço, sem alterar de forma significativa a temperatura de transição. Os máximos das curvas forneceram os valores de T_g em -131°C , -116°C e -129°C para MA1, MA2 e MA3, respectivamente, e -122°C , -123°C e -132°C para MCS1, MCS2 e MCS3, respectivamente. Novamente tem-se evidências de que apesar do Al_2O_3 e SiC atuarem como reforço, não interferiram na mobilidade das cadeias da matriz.

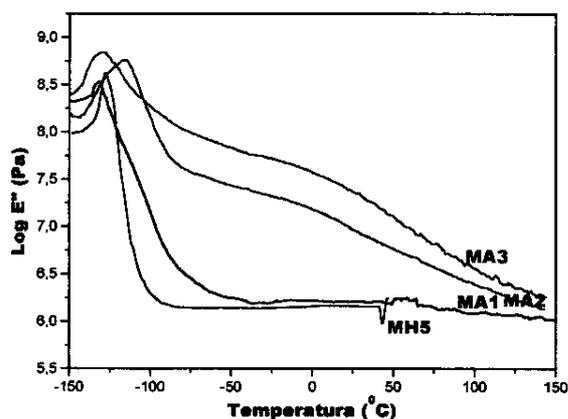


Figura 4.23: Módulo de perda (E'') em função da temperatura das amostras MA1, MA2, MA3 e MH5.

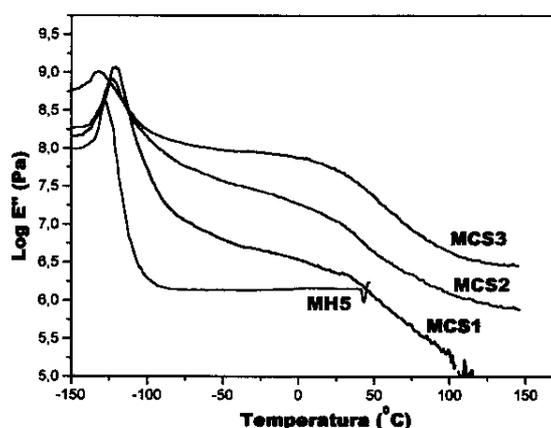


Figura 4.24: Módulo de perda (E'') em função da temperatura das amostras MCS1, MCS2, MCS3 e MH5.

4.3.5 Análise morfológica das membranas constituídas por material compósito

A morfologia das membranas MA_i e MCS_i foram observadas por FESEM, na superfície de fraturas criogênicas das mesmas, conforme ilustrado na Figura 4.25. As membranas MA_i apresentaram uma morfologia caracterizada pela presença de aglomerados aproximadamente esféricos de partículas de Al₂O₃, recobertas pela matriz polimérica, sugerindo boa adesão entre as fases polímero e óxido. Os glóbulos formados pelos aglomerados de partículas encontram-se uniformemente distribuídos por toda a extensão do material. Nas composições MH5:Al₂O₃ estudadas, não se observou variação morfológica significativa com o aumento da quantidade de Al₂O₃ no material.

O aglomerado de partículas de Al_2O_3 pode ser explicado pela diferença de tensão superficial entre a superfície altamente polar destas partículas e a matriz, a qual apresenta uma predominância do componente apolar, PDMS. Mesmo assim, a quantidade de $\equiv\text{SiOH}$ e $\equiv\text{SiOR}$ presentes na fase polimérica, garantiram um bom recobrimento das partículas. A micrografia apresentada na Figura 4.25 d) ilustra um aglomerado de partículas do pó de Al_2O_3 .

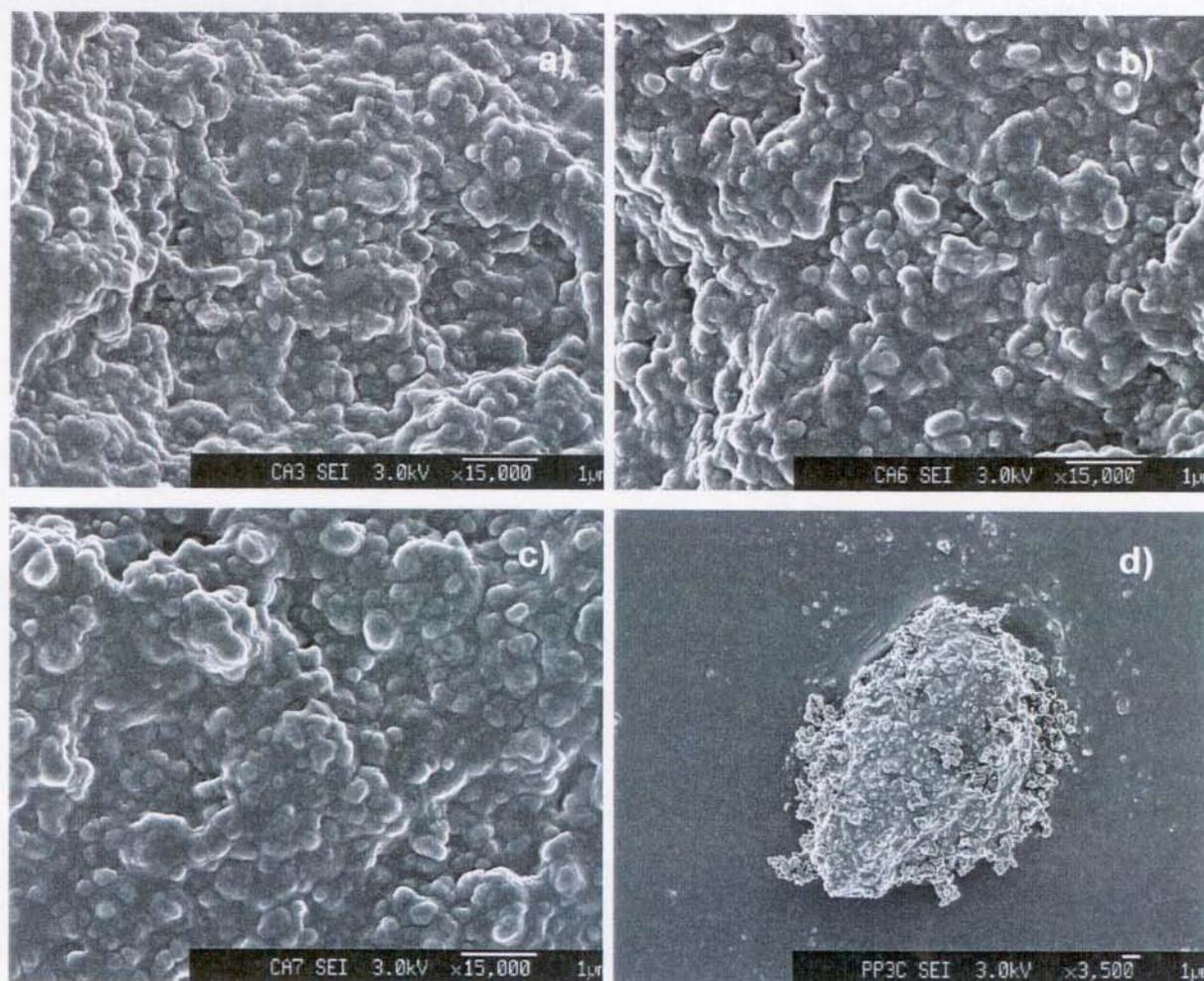


Figura 4.25: Micrografias eletrônicas de varredura por emissão de campo das membranas: a) MA1 (15000x), b) MA2 (15000x), c) MA3 (15000x) e d) aglomerado de partículas de Al_2O_3 (3500x).

As membranas MCS1, MCS2 e MCS3, Figura 4.26, apresentaram uma morfologia distinta, onde a formação de aglomerados de partículas de SiC não foi muito pronunciada. Neste caso, estas partículas apresentaram formatos irregulares e tamanhos polidispersos, o que contribuiu para uma maior compactação do material. A superfície das fraturas foram mais lisas que as observadas para as membranas MAi. Neste caso também pode ser constatado uma boa adesão partícula-polímero, o que pode ser justificado pela formação de ligações covalentes descritas anteriormente. Comparando-se SiC e Al₂O₃, é de se esperar que o primeiro tenha uma menor quantidade de grupos polares na superfície do que o Al₂O₃, o que minimiza a formação de aglomerados e melhora a distribuição das partículas na matriz polimérica. Os espectros infravermelhos do Al₂O₃ e SiC, ilustrados no item 4.3.1, comprova este fato pela absorção mais intensa, no caso do Al₂O₃, entre 3650 e 3250 cm⁻¹, atribuída ao νO-H [99].

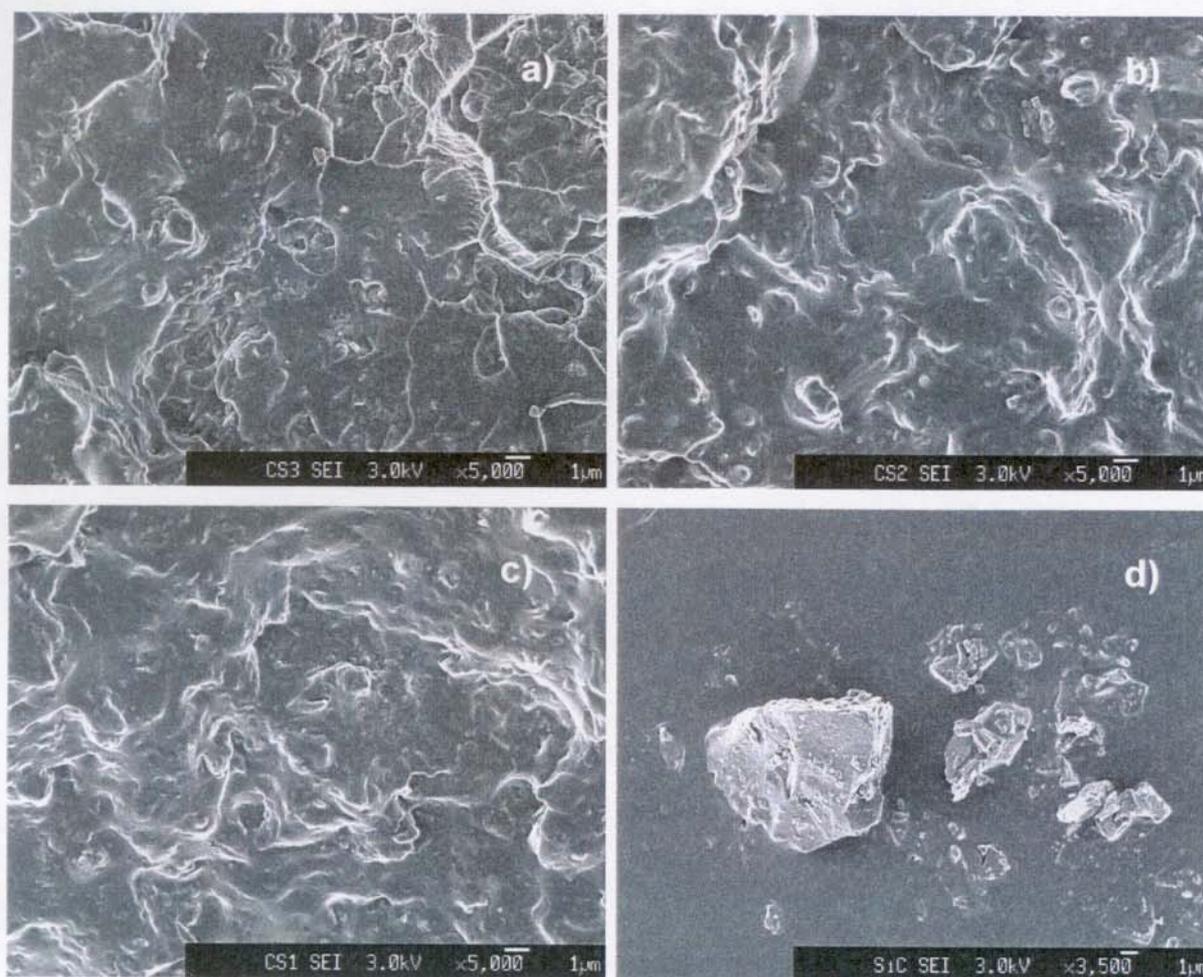


Figura 4.26: Micrografias eletrônicas de varredura com emissão de campo das membranas: a) MCS1 (5000x), b) MCS2 (5000x), c) MCS3 (5000x) e d) partícula de SiC (3500x).

4.4 Preparação e caracterização das membranas preparadas via pirólise parcial

Uma das limitações frequentemente descritas em processos envolvendo separações por membranas poliméricas é a sua estabilidade térmica relativamente baixa. Dessa forma, o desenvolvimento de membranas para utilização em processos a altas temperaturas vem atraindo a atenção de vários pesquisadores. Em particular, a pirólise parcial tem sido empregada para converter filmes poliméricos densos em materiais microporosos [109-111], parcialmente mineralizados.

A membrana MH5 foi submetida a diferentes tratamentos térmicos, gerando materiais com naturezas distintas, que foram anteriormente descritos na Tabela 3.3 do item 3.3.4.

A análise elementar, efetuada para a determinação das % em mols de C, H, N e Si, gerou as composições elementares apresentadas na Tabela 4.6.

Em MPP2, o programa de aquecimento imposto na membrana foi de 3 horas a 150°C, sob fluxo de Ar, seguido de 3 horas a 100°C, sob ar. Nestas condições, observou-se um aumento da composição em Si e O, evidenciando uma oxidação no material de origem MH5, com perda de voláteis orgânicos, diminuindo conseqüentemente a % em mol de C,H,N. Este fato era esperado, já que a cadeia inorgânica constituída de siloxanos e do próprio PDMS é reconhecidamente estável nestas condições.

MPP3, que foi submetido a etapas de aquecimento a 200°C, sob fluxo de Ar, e a 150°C, sob ar, apresentou um efeito oxidativo similar, sugerindo que a perda de voláteis ainda ficou restrita aos domínios orgânicos. Em MPP4 e MPP5 o efeito predominante provocado pelos aquecimentos de 250°/200°C e 300°/250°C, respectivamente, ainda foi oxidativo, embora nestas condições as cadeias de PDMS do material pode

sofrer rearranjos estruturais, promovendo, eventualmente, a evolução de oligômeros de siloxanos voláteis.

Tabela 4.6: Composição elementar das membranas obtidas via pirólise parcial e % perda de massa durante a pirólise

Amostra	Composição elementar (% mol)		
	%(C,H,N)	%(Si,O)	% perda de massa
MH5	86,7	13,3	-
MPP2	83,0	17,0	3
MPP3	80,5	19,5	8
MPP4	80,5	19,5	20
MPP5	80,0	20,0	69

Além das variações da composição elementar, foi possível observar variações macroscópicas nas membranas, com a variação dos tratamentos térmicos. A membrana MH5 é transparente e incolor, conforme ilustrado na Figura 4.27. MPP2 e MPP3 ainda continuaram transparentes, mas amareladas. Entretanto, MPP4, que foi aquecida a 250°C sob Ar, tornou-se amarela nesta fase e da cor ambar após tratamento oxidativo. Finalmente, MPP5 apresentou-se preta e opaca.

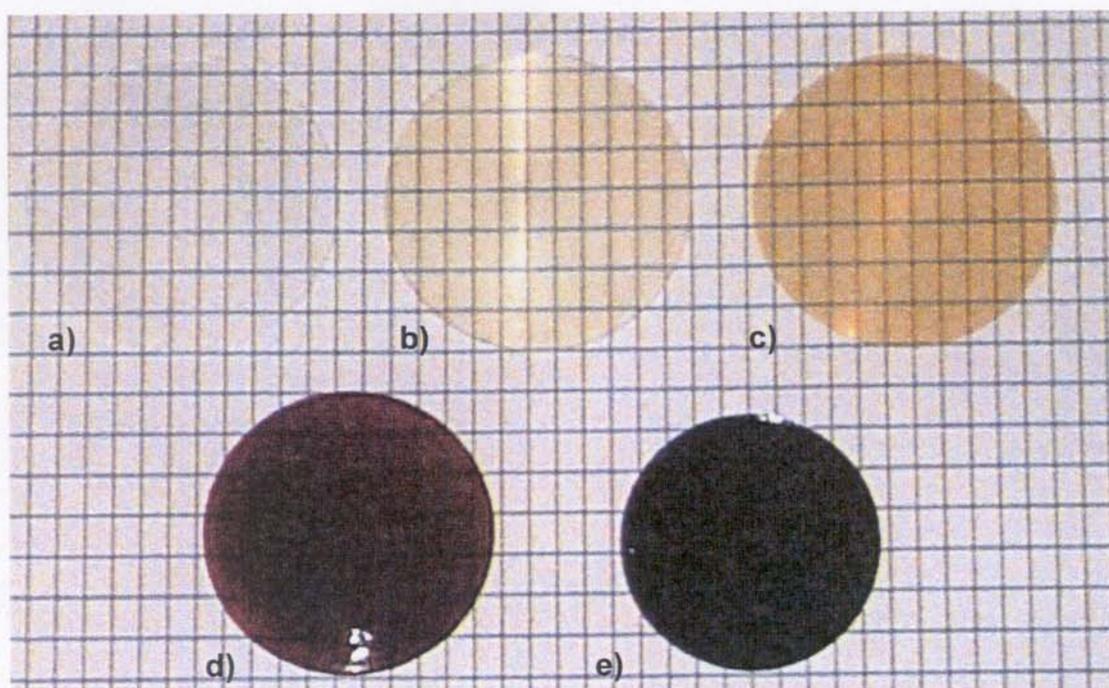


Figura 4.27 : Fotografia das membranas obtidas via pirólise parcial a) MH5; b)MPP2; c)MPP3; d)MPP4 e e)MPP5.

4.4.1 Caracterização da estrutura molecular por infravermelho

Os espectros infravermelho para as membranas preparadas via pirólise parcial encontram-se na Figura 4.28. Como pode ser observado todas as membranas apresentaram espectros muito semelhantes ao da inicial, MH5, predominando portanto, as absorções intensas do PDMS. Entretanto, pode-se observar uma pequena alteração na região de 1550 a 1700 cm^{-1} , o que provavelmente está associado à oxidação da cadeia lateral do PDMS, com a formação de grupos $\text{HC}=\text{O}$ de aldeídos, comumente observado em processos de oxidação envolvendo siliconas [99].

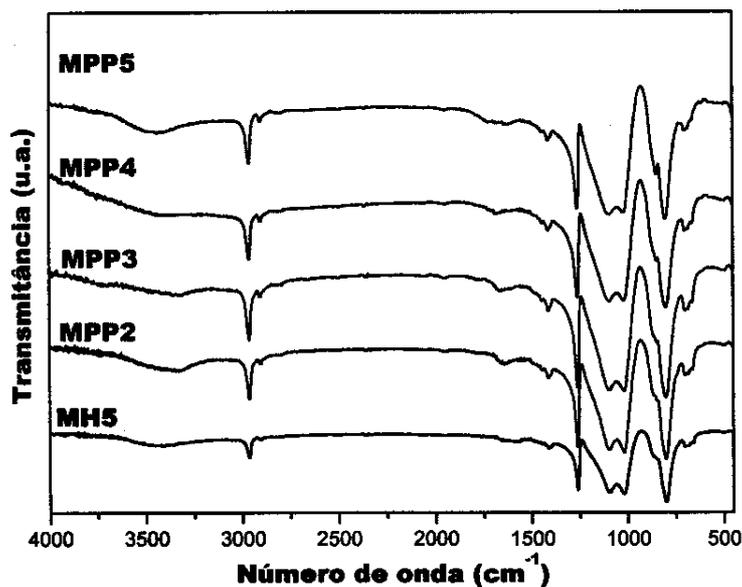


Figura 4.28 : Espectros de absorção infravermelho das amostras MH5, MPP2, MPP3, MPP4 e MPP5.

4.4.2 Análise termogravimétrica das membranas MPPi

As curvas obtidas por TGA para as membranas MPPi encontram-se na Figura 4.29. Conforme esperado, foi observado um aumento da estabilidade térmica das membranas com o aumento da temperatura dos tratamentos térmicos empregados na obtenção das mesmas. A temperatura inicial de perda de massa foi de aproximadamente 180°C para MH5, enquanto que para MPP2, MPP3, MPP4 e MPP5 passou a ser 214°C, 238°C, 330°C e 380°C, respectivamente.

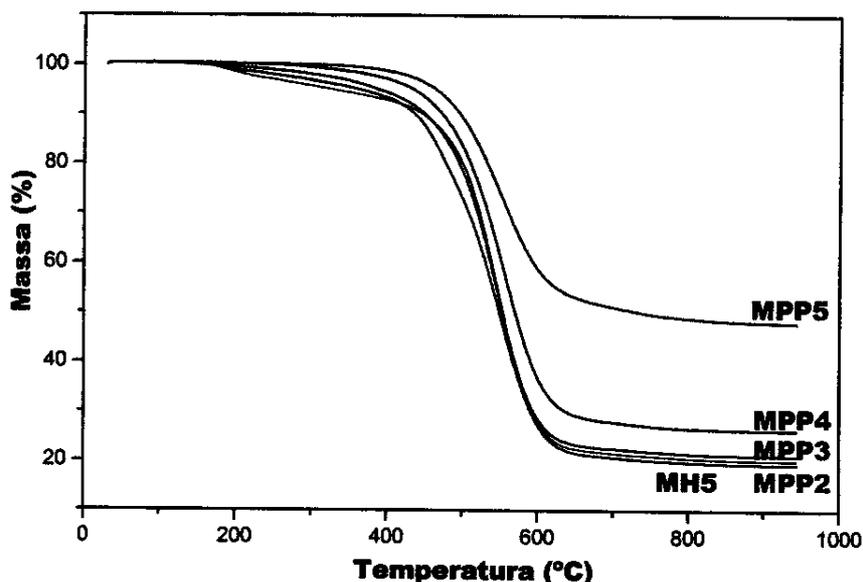
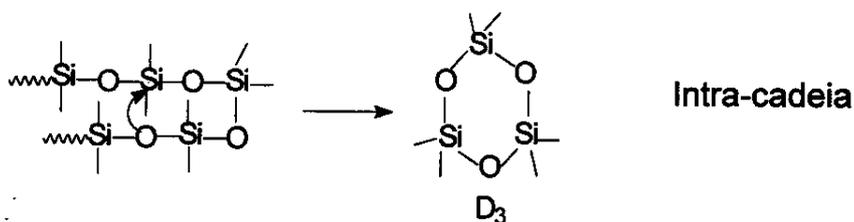
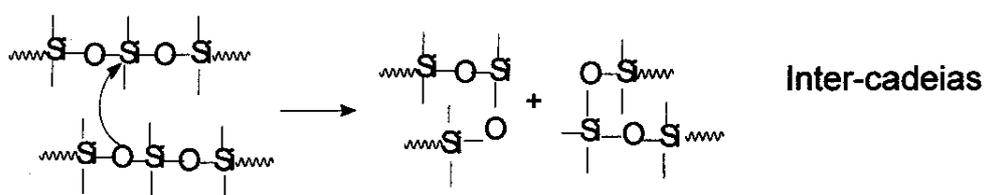


Figura 4.29 : Curvas de TGA das amostras MH5, MPP2, MPP3, MPP4 e MPP5.

A perda de massa com a pirólise, avaliada por pesagem de cada membrana, foi de 3%, 8%, 20% e 69% para MPP2, MPP3, MPP4 e MPP5, respectivamente, em relação à MH5. Para MPP4 e MPP5, os valores foram superiores à porcentagem do componente orgânico presente, representado por de PETA/AS. Este resultado confirmou a degradação parcial da fração inorgânica, provavelmente através da ocorrência de rearranjos inter e intra-cadeias do PDMS, levando à exclusão de oligômeros voláteis cíclicos (D_3 , D_4) ou lineares [112] do material, conforme ilustrados a seguir:





Estes possíveis mecanismos de degradação explica a perda de massa observada, em relação à MH5, sem no entanto causar uma alteração drástica na estrutura molecular do material, conforme análise efetuada no espectro infravermelho. Entretanto, possivelmente ocorreu modificação na densidade de reticulação deste.

Observou-se ainda que a porcentagem de resíduo a 1000°C foi maior para as membranas MPP4 e MPP5, o que pode ser explicado pela maior porcentagem de material inorgânico presente nas mesmas.

4.3.3 Análise dinâmico mecânica das membranas MPPi

As curvas de módulo de armazenamento (E') para as membranas MPPi estão ilustradas na Figura 4.30. Os valores relativos observados para os módulos sugerem que os tratamentos térmicos efetutados promoveram um aumento na densidade de reticulação dos materiais MPPi, em relação à de MH5. Comparando-se MPP2, MPP3 e MPP4, as suas densidades de reticulação não variaram de forma significativa, devido à oxidação relativamente branda que ocorreu nos correspondentes tratamentos térmicos e à perda de massa relativamente baixa observada para estas membranas, especialmente nas duas primeiras. Já a membrana MPP5, que perdeu ~ 69% de perda de massa, apresentou um aumento considerável no valor do módulo. Os efeitos das temperaturas dos tratamentos térmicos são

mais claramente observados nas curvas do módulo de perda (E'') em função da temperatura, Figura 4.31.

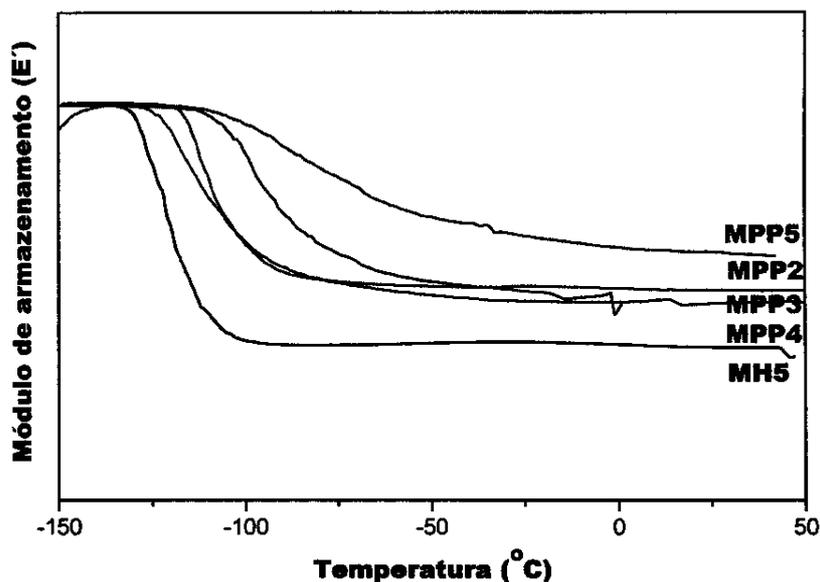


Figura 4.30 : Módulo de armazenamento (E') em função da temperatura das amostras MH5, MPP2, MPP3, MPP4 e MPP5.

Os máximos das curvas de módulo de perda (E'') em função da temperatura, Figura 4.30, forneceram valores de T_g em -128°C , -115°C , -121°C , -106°C e -105°C para MH5, MPP2, MPP3, MPP4 e MPP5 respectivamente. Além disso, observou-se um alargamento na transição vítrea com o aumento da temperatura de pirólise. Este comportamento sugere que a pirólise parcial levou à formação de domínios com gradientes de densidade de reticulação, e portanto com diferentes tempos de relaxação. O pico mais estreito sugere que o material apresenta uma maior homogeneidade estrutural que os demais.

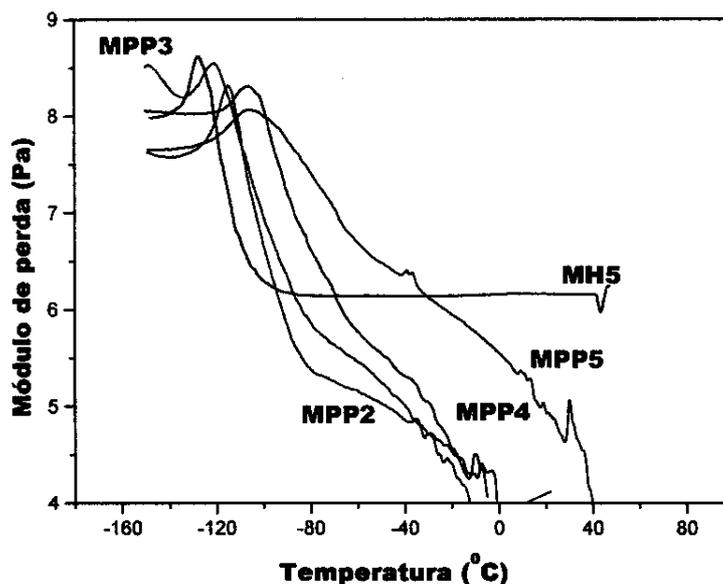


Figura 4.31 : Módulo de perda (E'') em função da temperatura das amostras MH5, MPP2, MPP3, MPP4 e MPP5.

4.4.4 Análise morfológica das membranas MPPi por FESEM

As micrografias eletrônicas de varredura por emissão de campo da superfície das fraturas criogênicas das membranas MPP2, MPP3, MPP4 e MPP5 encontram-se nas Figuras 4.32, 4.33, 4.34 e 4.35, respectivamente.

A membrana MPP2, pirolisada na ausência do suporte constituído por um leito de SiC, apresentou-se uniformemente densa, sem evidências da presença de poros ou trincas, Figura 4.32a, enquanto que a mesma membrana pirolisada com leito de SiC apresentou poros na superfície, Figura 4.32b. Na parte inferior da mesma a morfologia foi idêntica à observada na membrana pirolisada na ausência do leito de SiC. O recobrimento com o leito de SiC utilizado, embora tenha promovido a estabilidade dimensional da membrana, levou à formação de imperfeições na superfície da mesma.

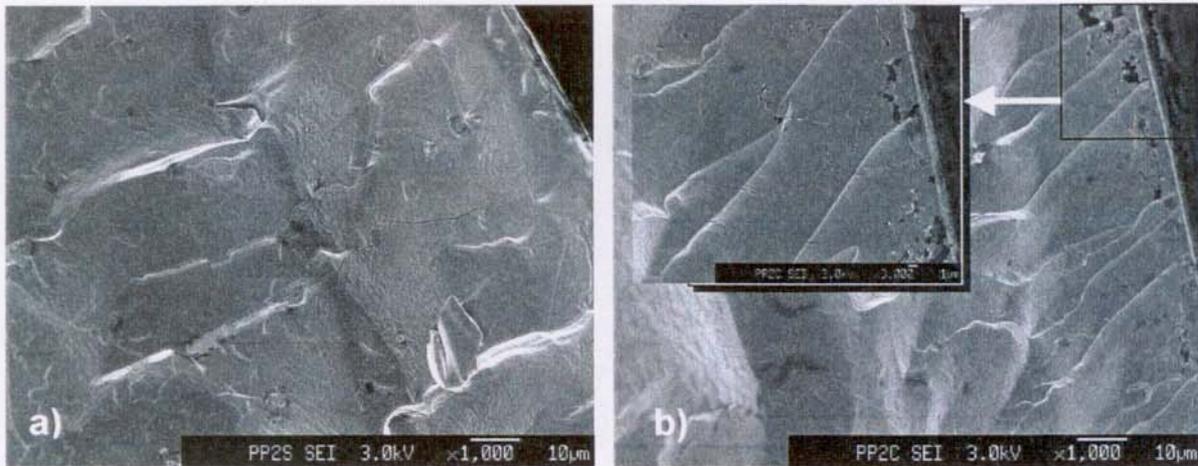


Figura 4.32: Micrografia eletrônica de varredura por emissão de campo das membranas MPP2 a) pirolisada sem leito de SiC e b) com leito de SiC.

A membrana MPP3 apresentou-se densa e homogênea, com perfil de fratura muito similar à MPP2, no material pirolisado sem o leito de SiC. Na presença deste, a membrana se apresentou mais estratificada, porém sem poros na superfície ou no corpo da membrana, Figura 4.33a e 4.33b.

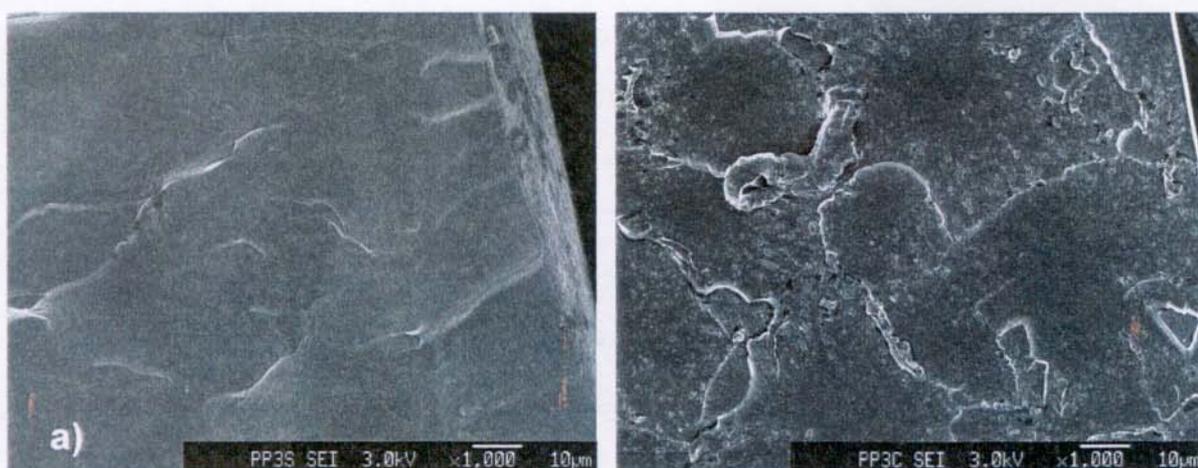


Figura 4.33: micrografia eletrônica de varredura por emissão de campo das membranas MPP3 a) pirolisada sem leito de SiC e b) com leito de SiC.

A membrana MPP4 pirolisada sem o leito de SiC, apresentou ainda uma morfologia semelhante às anteriores, ou seja; densa, sem trincas nem poros, e com superfície de fratura relativamente lisa. Entretanto o material pirolisado com o leito de SiC apresentou uma camada porosa, com canais interconectados, próximo à superfície da membrana, Figuras 4.34a e 4.34b.

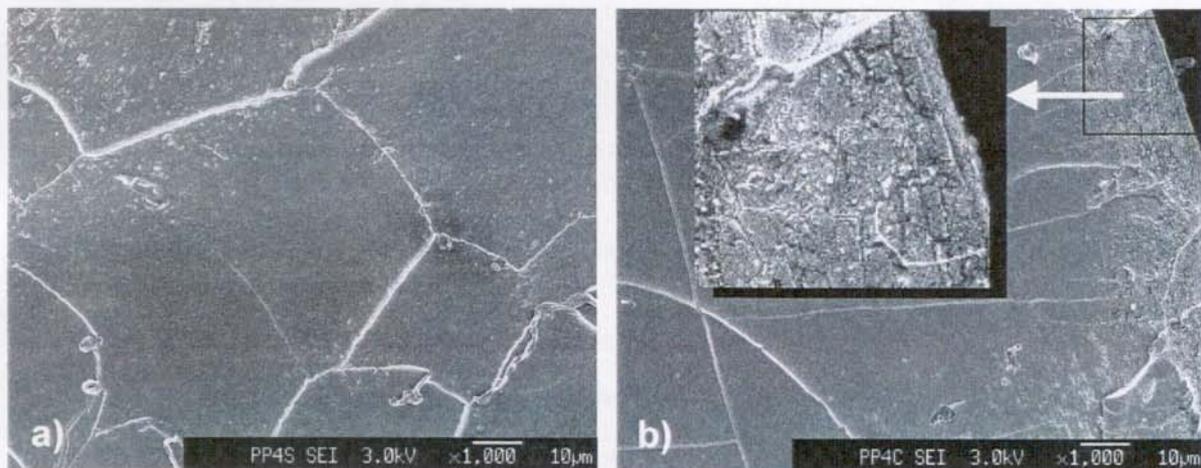


Figura 4.34: micrografia eletrônica de varredura por emissão de campo das membranas MPP4 a) pirolisada sem leito de SiC e b) com leito de SiC.

Em MPP5, observou-se micro-trincas e canais em toda a extensão da membrana, em ambas condições, Figuras 4.35a e 4.35b, o que pode ser justificado pela alta perda de massa ocorrida durante a preparação da mesma, o que gerou tensões não suportadas por uma simples contração.

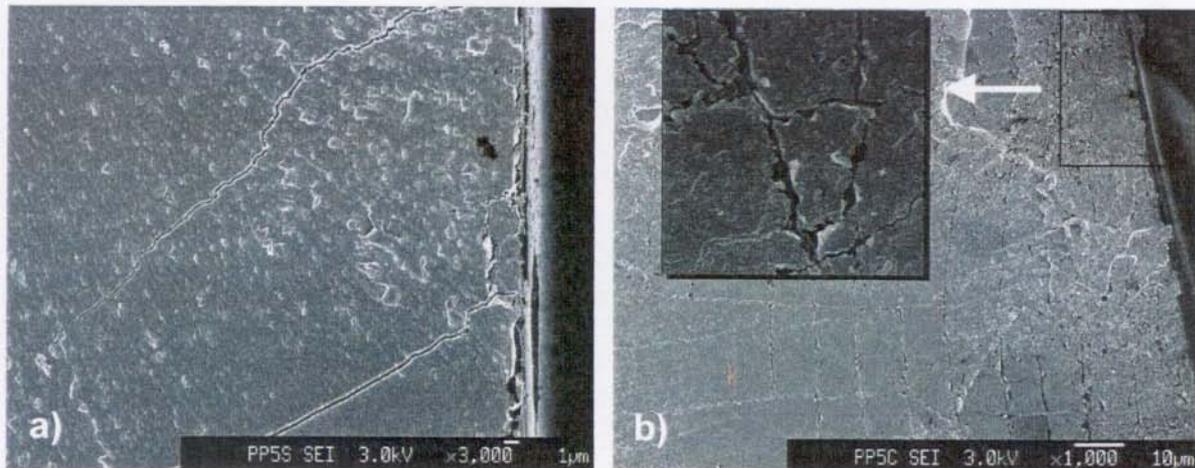


Figura 4.35: micrografia eletrônica de varredura por emissão de campo das membranas MPP5 a) pirolisada sem leito de SiC e b) com leito de SiC.

Como já descrito anteriormente, o leito de SiC atuou, em todos os casos, como um suporte mecânico, com a finalidade de impedir a contração do filme, garantir estabilidade dimensional, além de permitir uma melhor distribuição de calor. Deste modo, as tensões provocadas no material pela saída de voláteis, levaram à formação de defeitos na forma de trincas, canais e poros. Essa diferença na morfologia levou a variações na permeabilidade destas membranas, conforme será discutido na seção 4.5.

4.5 Avaliação da permeabilidade a gases

4.5.1 Determinação do coeficiente de permeabilidade para as membranas compósitas, MCI

Uma das vantagens em se utilizar membranas compósitas em processos de separação de gases é a possibilidade de depositar camadas seletivas muito finas sobre um suporte poroso, o que resulta num alto fluxo dos gases permeantes, e, portanto, uma maior eficiência no processo. Além disso, quando o material com potencial aplicação de ser utilizado como membrana for frágil ou quebradiço, o suporte confere maior resistência mecânica ao conjunto, viabilizando a sua utilização. Isso ocorreu com os materiais MH1 e MH2, que se apresentaram quebradiços como filmes auto-suportados, impossibilitando a determinação do coeficiente de permeabilidade destes em membranas homogêneas. Estes materiais foram então depositados sobre um suporte constituído por um tecido de poliéster, recoberto por uma camada de poli(fluoreto de vinilideno), PVDF/poliéster, permitindo a avaliação da permeabilidade dos mesmos.

Os resultados dos coeficientes de permeabilidade, P , e de seletividade ideal, α^* , das membranas compósitas MC1, MC2, MC3, MC4 e MC5, derivadas da deposição de MH1, MH2, MH3, MH4 e MH5, respectivamente, sobre o suporte de PVDF/Poliéster, encontram-se nas Tabelas 4.7 e 4.8. O coeficiente de permeabilidade foi calculado usando-se a equação (5), descrita no item 3.4.13.

A membrana MC1 apresentou a seguinte tendência de permeabilidade, em relação aos gases estudados: $P(\text{H}_2) > P(\text{CH}_4) > P(\text{CO}_2) > P(\text{N}_2) \cong P(\text{O}_2)$. Entretanto, os valores dos coeficientes de seletividade apresentados foram muito baixos. MC2 apresentou um fluxo relativamente baixo de gases, sem nenhum potencial de seletividade na separação destes.

Por outro lado, a tendência observada para MC3, MC4 e MC5 foi: $P(\text{CO}_2) > P(\text{CH}_4) > P(\text{O}_2) > P(\text{H}_2) > P(\text{N}_2)$.

Neste conjunto de membranas compósitas, o melhor desempenho foi apresentado por MC4, com maiores valores de coeficiente de permeabilidade, especialmente para o CO_2 , e valores de coeficiente de seletividade ideal iguais ou maiores que os descritos para membranas comerciais de PDMS, especialmente no caso do par CO_2/N_2 . A tendência observada nos valores de P para os gases estudados com MC3, MC4 e MC5, é a mesma que a descrita para membranas de PDMS [100]. Este resultado sugere que a introdução de reticulantes orgânicos dendríticos, nas composições destas membranas, promoveu um efeito discreto no comportamento das mesmas, se comparado a membranas de PDMS, sem alterar entretanto a tendência descrita. Neste polímero a difusão dos gases é apreciável, devido ao volume livre entre as cadeias. Além disso a solubilidade é a contribuição mais importante para o alto valor de permeabilidade [112]. Deste modo, a composição destas membranas, ricas em PDMS, definiu a permeabilidade das mesmas. Entretanto, as diferenças encontradas entre elas deve estar associado a diferenças na arquitetura da rede, e na composição, pela introdução de TEOS. Outro fator importante observado, é que a permeabilidade das membranas apresentou a mesma tendência que a do aumento da rugosidade da superfície, medida por AFM conforme descrito na Tabela 4.5, do item 4.2.3.

Tabela 4.7: Coeficiente de permeabilidade das membranas compósitas e de membranas comerciais de PDMS

Amostra	Coeficiente de permeabilidade (Barrers)				
	N ₂	H ₂	O ₂	CH ₄	CO ₂
MC1	66±6	206±8	65±4	130±4	74±4
MC2	13±0,2	15±0,5	12±0,3	12±0,8	12±0,1
MC3	206±8	479±15	441±12	648±16	1154±56
MC4	381±2	647±3	665±5	1246±7	4511±48
MC5	156±1	285±12	341±10	466±24	1422±61
PDMS[32]	400	890	800	1200	3800

1 Barrer = 10^{-10} .cm³.cm/s.cm².cmHg.

Tabela 4.8: Coeficiente de seletividade ideal (α^*) das membranas compósitas e de membranas comerciais de PDMS

Amostra	Seletividade ideal (α^*)		
	O ₂ /N ₂	CO ₂ /CH ₄	CO ₂ /N ₂
MC1	1,0±0,1	1,8±0,1	1,1±0,1
MC2	1,1±0,02	1,1±0,1	1,1±0,02
MC3	2,1±0,1	1,8±0,1	5,6±0,2
MC4	1,8±0,1	3,6±0,2	11,8±0,7
MC5	2,2±0,1	3,1±0,3	9,1±0,4
PDMS[32]	2,0	3,2	9,5

4.5.2 Avaliação da permeabilidade nas membranas homogêneas

No caso das membranas híbridas homogêneas MH3, MH4 e MH5, o estudo da permeabilidade a gases incluiu a observação do comportamento

da permeabilidade e da seletividade em função da diferença de pressão do gás, ou seja, da diferença entre a pressão de alimentação que atua numa das faces da membrana e a pressão de saída, que na cela utilizada está equilibrada com a pressão atmosférica. Em todos os casos observou-se a mesma tendência descrita anteriormente para as membranas compósitas, ou seja: $P(\text{CO}_2) > P(\text{CH}_4) > P(\text{O}_2) > P(\text{H}_2) > P(\text{N}_2)$. Deste modo, as características do PDMS também prevaleceram nas membranas homogêneas.

A permeabilidade é uma função linear de Δp e pode ser expressa pela equação (11) [85]:

$$P = P_0(1+m\Delta p) \quad (11)$$

Onde P_0 é o coeficiente de permeabilidade quando $\Delta p=0$, e m é a inclinação da curva da permeabilidade em função de Δp . Deste modo, o valor de m caracteriza a dependência da permeabilidade com a pressão.

O aumento da pressão usualmente produz dois efeitos contrários na permeação: de um lado, pode comprimir a matriz polimérica diminuindo o volume livre, reduzindo conseqüentemente a habilidade dos segmentos das cadeias do polímero em abrir "gaps" para o movimento de outros segmentos, ou para a absorção do permeante, reduzindo com isto o coeficiente de difusão; por outro lado, o coeficiente de solubilidade pode aumentar, especialmente para vapores orgânicos, levando a um correspondente aumento na permeabilidade [85]. Como resultado da predominância de um ou de outro efeito, a permeabilidade pode aumentar ou diminuir com o aumento da pressão, e o sinal de m (eq. 11) pode ser, conseqüentemente, positivo ou negativo.

Na membrana MH3, Figura 4.36, o aumento na pressão não afetou de forma significativa os valores do coeficiente de permeabilidade para o N_2 e o O_2 . Para o H_2 observou-se uma variação de 367 Barrers, entre o maior e o menor valor de P , enquanto para o CH_4 a variação foi de 198 Barrers. O

maior efeito foi observado para o CO_2 , com uma variação de 736 Barrers. O coeficiente de seletividade para o pares O_2/N_2 e CO_2/CH_4 não variou significativamente com a pressão.

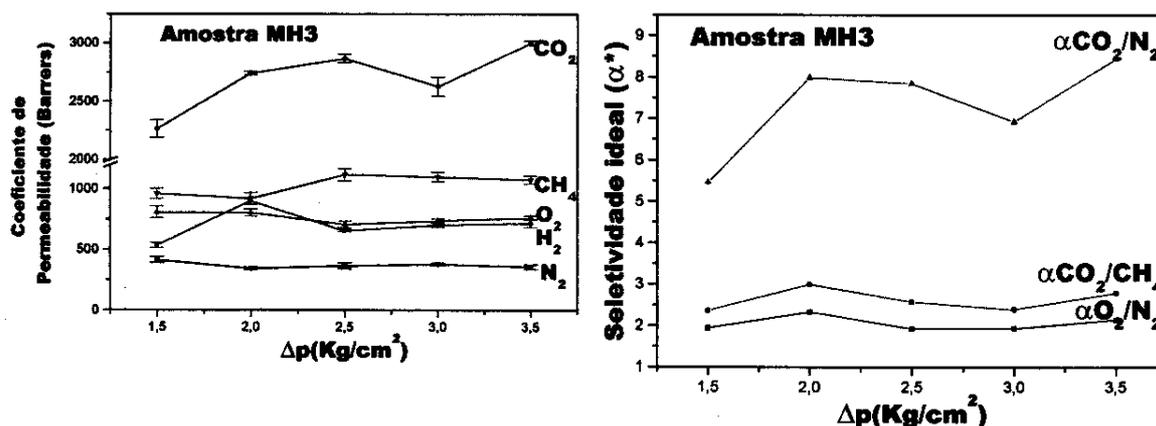


Figura 4.36 – a) Coeficiente de permeabilidade dos gases em estudo, em função da diferença de pressão, para a membrana MH3. b) Coeficiente de seletividade ideal dos pares O_2/N_2 , CO_2/CH_4 e CO_2/N_2 , em função da diferença de pressão, para a membrana MH3.

Na membrana MH4, Figura 4.37, observou-se pequenas variações nos valores de P com a variação de pressão para os gases N_2 , H_2 , O_2 e CH_4 . Novamente, a variação mais significativa foi observada no CO_2 , sendo de 595 Barrers. O coeficiente de seletividade para o par CO_2/N_2 atingiu o valor máximo de 11,8, à pressão de 3,5 Kg/cm², enquanto que os valores de α^* para CO_2/CH_4 e O_2/N_2 apresentaram valores máximos de 3,4 e 2,6 à pressão de 3,0 Kg/cm².

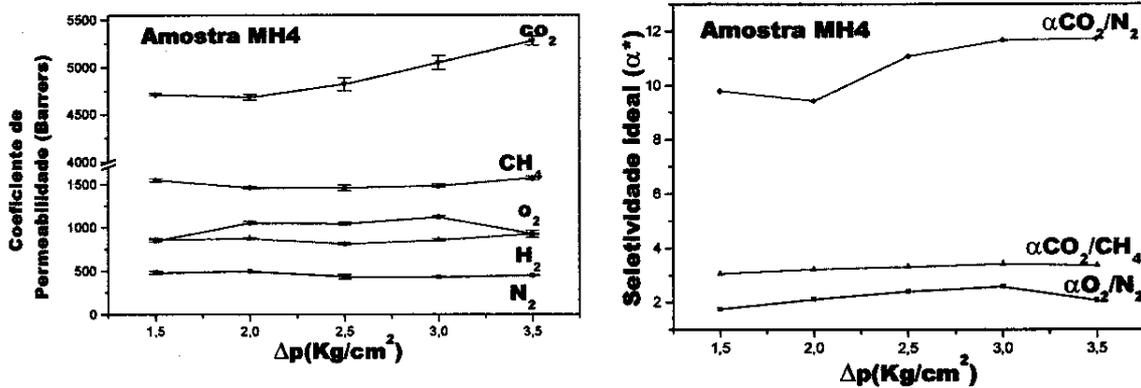


Figura 4.37 – a) Coeficiente de permeabilidade dos gases em estudo, em função da diferença de pressão, para a membrana MH4. **b)** Coeficiente de seletividade ideal dos pares O₂/N₂, CO₂/CH₄ e CO₂/N₂, em função da diferença de pressão, para a membrana MH4.

A membrana MH5, Figura 4.38, apresentou um comportamento intermediário entre MH3 e MH4, mas com pior desempenho em relação à seletividade. Os gases não apresentaram variações significativas nos coeficientes de permeabilidade com a pressão, com exceção do CO₂ que apresentou uma variação de 737 Barrers. Consequentemente, os valores de α* também não apresentaram variações significativas.

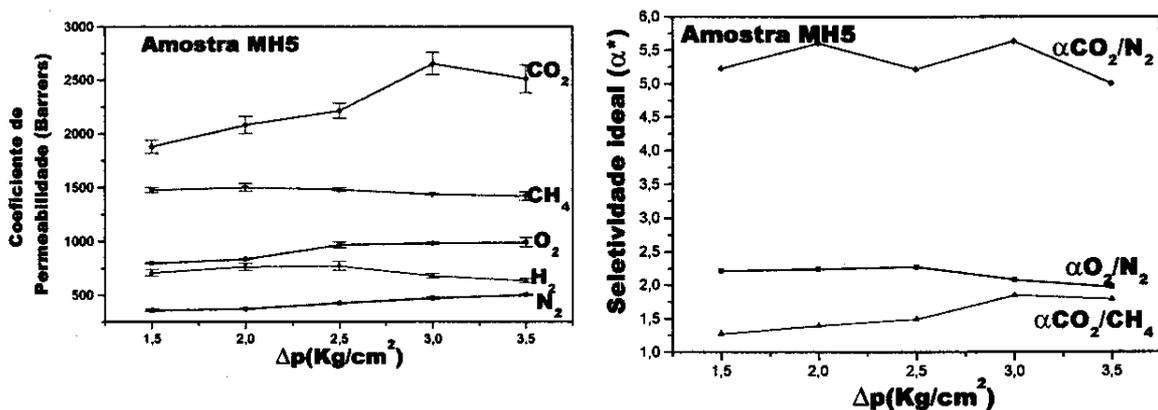


Figura 4.38 – a) Coeficiente de permeabilidade dos gases em estudo, em função da diferença de pressão, para a membrana MH5. **b)** Coeficiente de seletividade ideal dos pares O₂/N₂, CO₂/CH₄ e CO₂/N₂, em função da diferença de pressão, para a membrana MH5.

4.5.3 Avaliação da permeabilidade nas membranas constituídas de materiais compósitos

Os resultados obtidos na avaliação da permeabilidade e da seletividade para as membranas preparadas a partir da matriz polimérica MH5 e Al_2O_3 ou SiC, encontram-se nas Tabelas 4.9 e 4.10. Em todos os casos observou-se a mesma tendência na permeabilidade que a apresentada pela matriz polimérica MH5, presente nas membranas compósitas e homogêneas, ou seja: $P(\text{CO}_2) > P(\text{CH}_4) > P(\text{O}_2) > P(\text{H}_2) > P(\text{N}_2)$. Entretanto, observou-se para todos os gases uma diminuição do fluxo de gás permeante, em relação à membrana constituída por MH5. A variação observada no coeficiente de permeabilidade com as diferentes quantidades de reforço, foi distinta para cada gás, não sendo possível apontar uma única tendência. Este fato, sugere que a fase inorgânica interferiu apenas no caminho percorrido pelas moléculas de gás na fase polimérica, ou seja, na difusão do gás, diminuindo esta componente. Deste modo, a distribuição e o tamanho das partículas inorgânicas diminuiram de forma aproximadamente aleatória o valor da permeabilidade das membranas, em relação à MH5.

O coeficiente de seletividade ideal nestas membranas apresentou um pequeno aumento para o par CO_2/CH_4 , e em alguns casos para o par CO_2/N_2 , como por exemplo em MA2 e na série MCSi, em relação à membrana homogênea MH5. Além disso, houve um potencial ganho na faixa de temperatura de trabalho, devido à maior estabilidade térmica destas séries de membranas, além de apresentarem uma melhor resistência mecânica que a membrana híbrida homogênea MH5.

Tabela 4.9 – Coeficiente de permeabilidade das membranas à base de materiais compósitos

Amostra	Coeficiente de permeabilidade (Barrers)				
	N ₂	H ₂	O ₂	CH ₄	CO ₂
MA1	286±8	380±6	421±5	443±6	1081±13
MA2	154±3	248±3	431±9	695±11	1282±18
MA3	163±9	200±13	314±20	442±17	1507±21
MCS1	228±5	364±13	378±4	644±12	1474±36
MCS2	197±8	486±9	359±7	639±10	1446±25
MCS3	216±4	401±5	425±8	690±7	1530±15
MH5	425±7	770±42	965±28	1481±15	2212±69

Tabela 4.10: Coeficiente de seletividade ideal das membranas à base de materiais compósitos

Amostra	Coeficiente de seletividade ideal (α^*)		
	O ₂ /N ₂	CO ₂ /CH ₄	CO ₂ /N ₂
MA1	1,5±0,1	2,4±0,1	3,8±0,1
MA2	2,8±0,1	1,8±0,1	8,3±0,2
MA3	1,9±0,2	1,2±0,1	3,1±0,2
MCS1	1,7±0,1	2,3±0,1	6,5±0,3
MCS2	1,8±0,1	2,3±0,1	7,4±0,3
MCS3	2,0±0,2	2,2±0,1	7,1±0,2
MH5	2,2±0,1	1,5±0,1	5,2±0,3

4.5.4 Avaliação da permeabilidade nas membranas parcialmente pirolisadas

Os resultados obtidos na avaliação da permeabilidade e da seletividade ideal das membranas preparadas via pirólise parcial, pirolisadas com ou sem leito de SiC são apresentados nas Tabelas 4.11 e 4.12. Para MPP2, MPP3 e MPP4 observou-se a mesma tendência de permeação que a encontrada para MH5, ou seja: $P(\text{CO}_2) > P(\text{CH}_4) > P(\text{O}_2) > P(\text{H}_2) > P(\text{N}_2)$. Além disso, os valores de P e α^* destas membranas foram, de um modo geral, comparáveis às de membranas comerciais de PDMS e são da mesma ordem de grandeza que os obtidos para a membrana MH5. Observou-se para MPP2 e MPP4 um aumento nos valores do coeficiente de permeabilidade, com consequente diminuição do coeficiente de seletividade ideal, quando a pirólise foi realizada com leito de SiC. Provavelmente estes resultados estão associados aos defeitos apresentados na morfologia desses materiais gerando poros e canais próximos à superfície da membrana, conforme discutido no item 4.4, os quais atuaram como câmaras de gases no material, promovendo aumento nos coeficientes de difusão e, consequentemente no valor de P . A membrana MPP3 não apresentou trincas nem poros em ambas condições de preparação, apresentando valores relativamente próximos de coeficientes de permeabilidade e de seletividade ideal. Para esta membrana, houve um aumento nos valores de P do CO_2 e de α^* para os pares de gases CO_2/CH_4 e CO_2/N_2 , quando comparados à MH5. A membrana MPP5 apresentou altos valores de permeabilidade, mas com perda na seletividade, devido à presença de trincas, canais e poros em toda a espessura da mesma.

A pirólise parcial levou à formação de diferentes materiais em função das condições de experimentais. A melhor condição foi a empregada na preparação de MPP3, ou seja, aquecimento da membrana por 3h, a

temperatura de 200°C e 150°C, para a purga com Ar e para a etapa oxidativa, respectivamente. Apesar do fluxo de gás permeante nesta membrana ser similar ao de MH5, houve um ganho significativo no coeficiente de seletividade ideal para os pares de gases CO₂/CH₄ e CO₂/N₂. Além disso, houve um ganho potencial na faixa de temperatura de trabalho, em todas as membranas preparadas por este método, devido à maior estabilidade térmica, além do aumento apresentado no módulo de armazenamento com o tratamento térmico efetuado na preparação das mesmas.

Tabela 4.11 – Coeficiente de permeabilidade das membranas parcialmente pirolisadas sem leito de SiC (sem) e com leito de SiC (com) e da membrana sem pirolisar, MH5

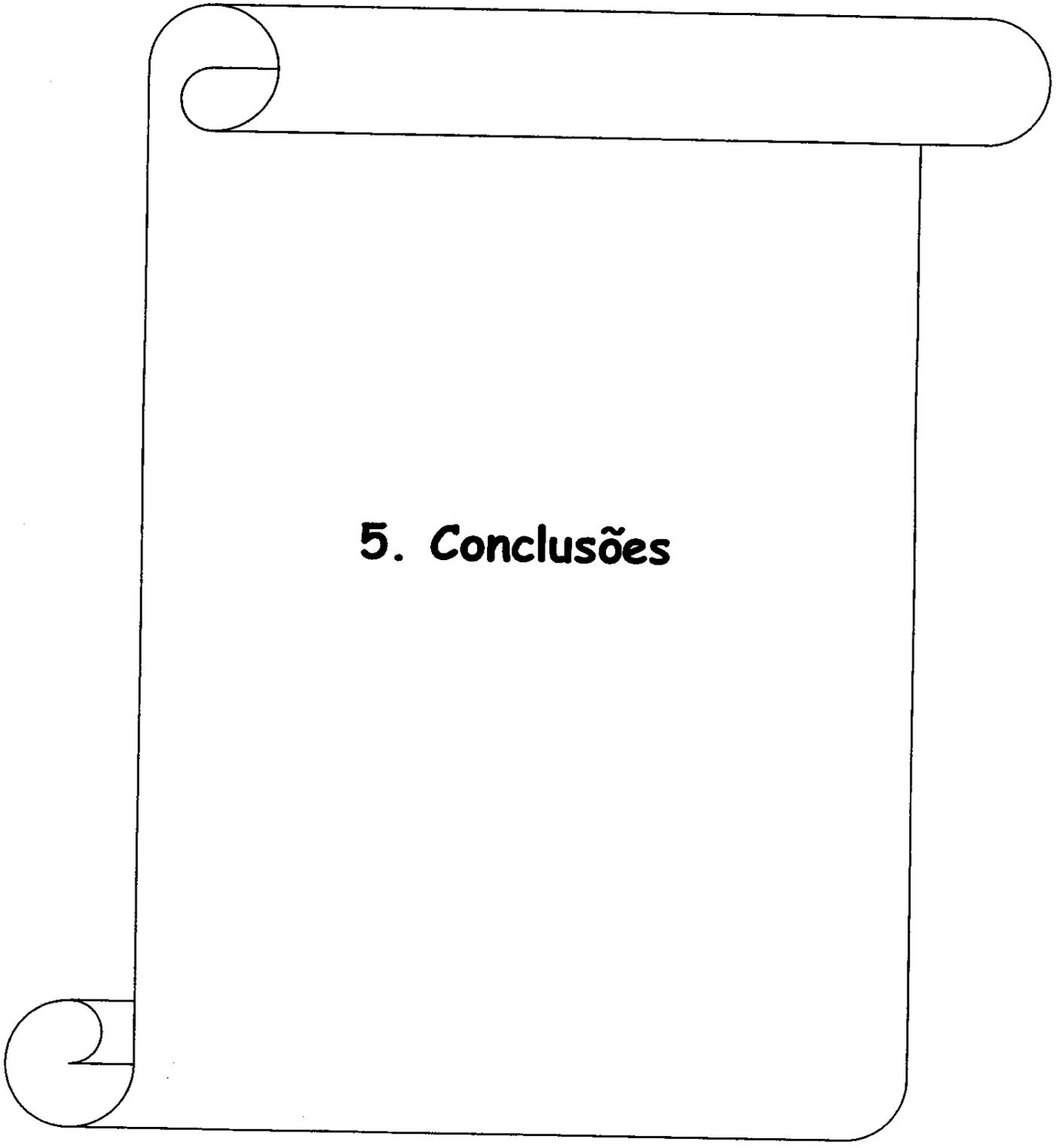
Amostra	Coeficiente de permeabilidade (Barrer)				
	N ₂	H ₂	O ₂	CH ₄	CO ₂
MH5	425±7	770±42	965±28	1481±15	2212±69
MPP2 sem	277±12	532±6	631±25	1127±18	1574±23
MPP2 com	753±23	943±25	1139±19	1268±25	1586±27
MPP3 sem	447±2	901±35	662±9	1096±11	3469±72
MPP3 com	401±2	960±32	719±12	1060±9	3280±54
MPP4 sem	425±3	455±5	690±9	945±11	1710±21
MPP4 com	728±18	691±9	750±12	1072±13	1752±24
MPP5 sem	4,6x10 ⁴	10,1 x10 ⁴	4,1x10 ⁴	8,1x10 ⁴	3,6x10 ⁴
MPP5 com	4,1x10 ⁴	6,4 x10 ⁴	4,1x10 ⁴	6,4 x10 ⁴	3,4 x10 ⁴

Tabela 4.12 – Coeficiente de seletividade ideal das membranas parcialmente pirolisadas sem leito de SiC (sem) e com leito de SiC (com) e da membrana sem pirolisar, MH5

Amostra	Coeficiente de seletividade ideal (α^*)			
	O ₂ /N ₂	CO ₂ /CH ₄	CO ₂ /N ₂	O ₂ /H ₂
MH5	2,2±0,1	1,5±0,1	5,2±0,3	1,3±0,1
MPP2 sem	2,3±0,1	1,4±0,1	5,7±0,3	1,2±0,1
MPP2 com	1,5±0,1	1,3±0,1	2,1±0,1	1,2±0,1
MPP3 sem	1,5±0,1	3,2±0,1	7,8±0,2	0,7±0,1
MPP3 com	1,8±0,1	3,1±0,1	8,2±0,2	0,7±0,1
MPP4 sem	1,6 ± 0,1	1,8 ± 0,1	4,0 ± 0,2	1,5±0,1
MPP4 com	1,0±0,1	1,6±0,1	2,4±0,2	1,1±0,1
MPP5 sem	0,9±0,1	0,4±0,1	0,8±0,1	0,4±0,1
MPP5 com	1,0±0,1	0,5±0,1	0,8±0,1	0,6±0,1

Entre as diferentes membranas estudadas, a que apresentou um melhor desempenho com relação à permeabilidade e à seletividade foi a membrana MH4. Os valores de permeabilidade encontrados para esta foram superiores aos da membrana comercial de PDMS, para os gases CO₂ e CH₄. Por outro lado, os valores de seletividade ideal foram maiores para os pares CO₂/CH₄ e CO₂/N₂.

As membranas constituídas de materiais compósitos, tendo Al₂O₃ ou SiC como reforço, apresentaram melhor estabilidade térmica, entre as membranas estudadas. Os valores de permeabilidade destas membranas foram menores que os do material polimérico de partida, entretanto com aumento da seletividade ideal para os pares CO₂/CH₄ e CO₂/N₂.



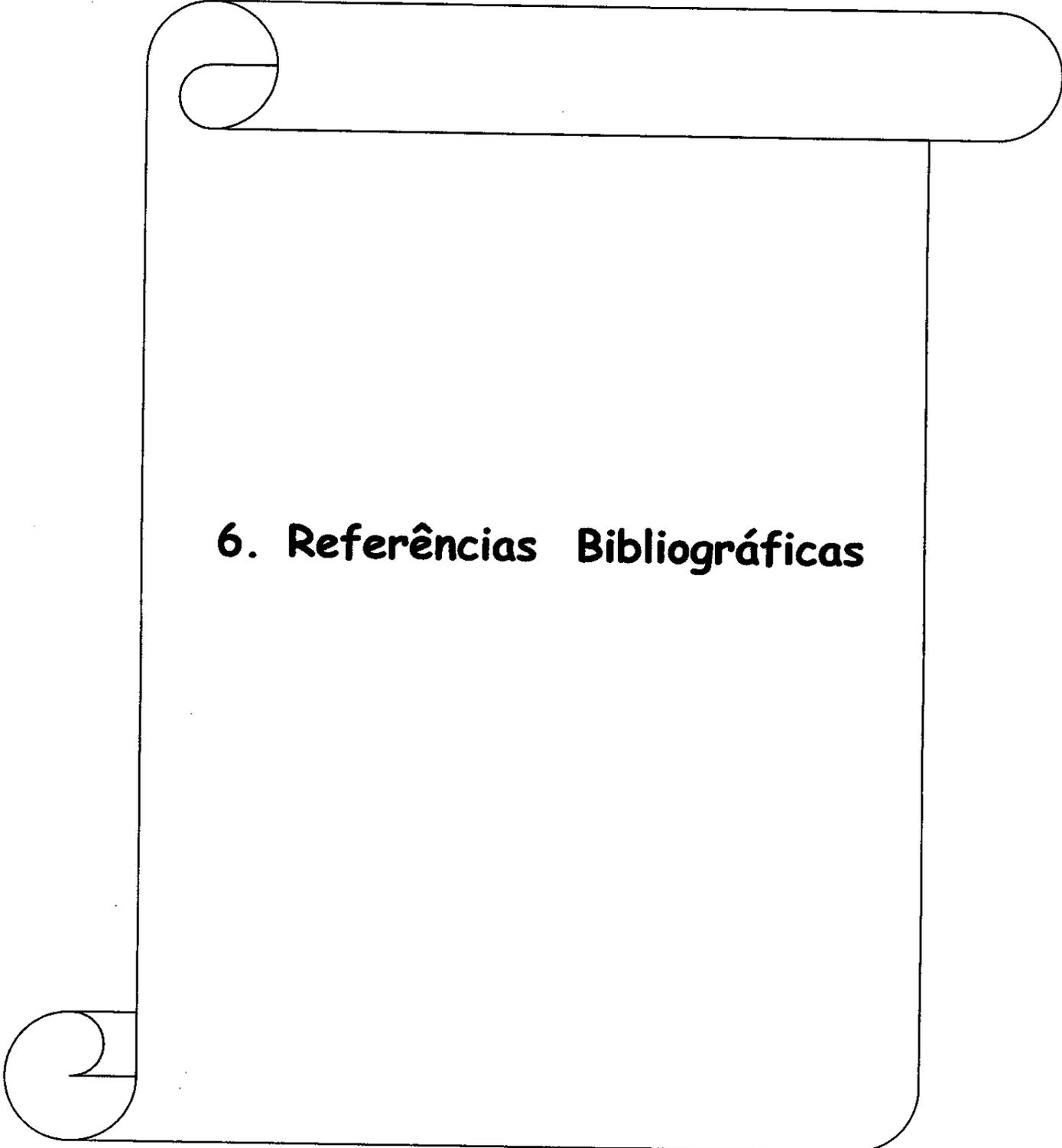
5. Conclusões

5.0 Conclusões

- A obtenção de membranas híbridas de naturezas distintas, baseadas em PDMS reticulado com unidades dendríticas derivadas de PETA/AS, contendo, ou não, sílica, mostrou-se viável pela boa estabilidade térmica, resistência mecânica e, em alguns casos, um bom desempenho em relação aos coeficientes de permeabilidade e de seletividade ideal para determinados pares de gases.
- O estudo de densidade de reticulação dos materiais híbridos constituintes destas membranas, efetuado por ensaios de intumescimento e por DSC, evidenciou que os núcleos dendríticos e os oligômeros de sílica atuaram como pontos de reticulação, ou nós da rede polimérica, embora para algumas membranas, especialmente para o híbrido MH3 foi observado que houve condensação de cadeias lineares de PDMS no processo de formação do material, devido à abundância deste componente na formulação.
- Estudos realizados por AFM na superfície das membranas compósitas, evidenciaram que a rugosidade da superfície foi diretamente proporcional à quantidade de PDMS no material. Observou-se também uma relação direta entre a permeabilidade a gases e a rugosidade da superfície destas membranas.
- As membranas preparadas à base de materiais compósitos, reforçadas com Al_2O_3 ou SiC, apresentaram maior estabilidade térmica e resistência mecânica que as análogas preparadas com a matriz sem reforço.

- ⊙ As membranas preparadas via pirólise parcial do material MH5, apresentaram um aumento significativo na estabilidade térmica, assim como uma melhora na resistência mecânica, bem como um discreto aumento no valor do coeficiente de seletividade ideal para CO_2/CH_4 e CO_2/N_2 .

- ⊙ Com relação à permeabilidade, observou-se a seguinte tendência para todas as membranas homogêneas (auto-suportadas) e para as compósitas: $P(\text{CO}_2) > P(\text{CH}_4) > P(\text{O}_2) > P(\text{H}_2) > P(\text{N}_2)$, sendo o melhor desempenho encontrado para MH4. O efeito da pressão do gás de entrada foi mais significativo no valor da permeabilidade do CO_2 . Nas membranas à base de materiais compósitos, a permeação foi governada pelas características da matriz MH5. As membranas parcialmente pirolisadas apresentaram permeabilidade e seletividade comparáveis às de membranas comerciais de PDMS, exceto para MPP5, que apresentou altos valores de permeabilidade associado à perda na seletividade ideal, devido a defeitos morfológicos nas mesmas.



6. Referências Bibliográficas

Referências Bibliográficas

1. Patterson, J. M. and Tsai, S.; Reinforcement. In: **Encyclopedia of Polymer Science and Engineering**. Mark, H. F.; Bikales, N. M.; Overbeyer, C. G. and Menges, G. (Eds), John Wiley & sons, Inc, New York, 1989, vol. 14, p. 391-410.
2. Shackelford, J. F.; Composites. In: **Introduction to Materials Science for Engineers**. Prentice Hall International, fourth edition, 1998, cap. 10, p. 392-426.
3. Matthews, F. L. and Rawlings, R. D. **Composite Materials: Engineering and Science**. Chapman & Hall, London, 1996, Cap. 1, p. 5-30.
4. Callister Jr, W. D.; Composites. In: **Materials Science and Engineering. An Introduction**. John Wiley & sons, New York, fourth edition, 1997, cap. 17, p. 510-548.
5. Kenny, E. M. and Nicolais, L.; Science and Technology of Polymer Composites. In: **Comprehensive Polymer Science**. Allen, G.; Aggarwal, S. L. & Rusoo, S. (Eds), Pergamon Press, London, 1992, cap. 18, p. 472-525.
6. Gerstle Jr, F. P.; Composites. In: **Encyclopedia of Polymer Science and Engineering**. Mark, H. F.; Bikales, N. M.; Overbeyer, C. G. and Menges, G. (Eds), John Wiley & sons, Inc, New York, 1989, vol. 3 , p. 776-817.
7. Kusakabe, K.; Li, Z. Y.; Maeda, H.; Morooka, S. *J. Membr. Sci.*, **1995**, 103, 175.
8. Li, Z. Y.; Kusakabe, K.; Morooka, S. *J. Membr. Sci.*, **1996**, 118, 159.
9. Sugawara, S.; Konno, M.; Saito, S. *J. Membr. Sci.*, **1989**, 43, 313.
10. Tan, X.; Liu, S.; Li, K. *J. Membr. Sci.*, **2001**, 188, 87.
11. Uemiya, S. *Sep. purif. Methods*, **1999**, 28(1), 51.
12. Sea, B. K.; Ando, K.; Kusakabe, K.; Morooka, S. *J. Membr. Sci.*, **1998**, 146, 73.
13. Peng, P.; Li, X. D.; Yuan, G. F.; She, W. Q.; Cao, F.; Yang, D. M.; Zhuo, Y.; Yang, S. L.; Yue, M. *J. Materials Letters*, **2001**, 47, 171.
14. Lin, P. K.; Tsai, D. S. *J. Am. Ceram. Soc.*, **1997**, 80(2), 365.
15. Javaid, A.; Hughey, M. P.; Varutbangkul, V.; Ford, D. M. *J. Membr. Sci.*, **2001**, 187, 141.

16. Choi, J. S.; Song, I. K.; Lee, W. Y. *Catalysis Today*, **2001**, 67, 237.
17. Lee, L. L.; Tsai, D. S. *J. Am. Ceram. Soc.*, **1999**, 82(10), 2796.
18. Komarneni, S. *J. Mater. Chem.*, **1992**, 2(12), 1219.
19. Alexandre, M.; Dubois, P. *Mat. Sci. Engin.*, **2000**, 28, 1.
20. Newnham, R. E.; Giniewicz, J. R. Nonmechanical Properties of Composites. In: **Comprehensive Composite Materials**. Oxford, 2000, vol 1, p. 431-454.
21. Nam, P. H.; Maiti, P.; Okamoto, M.; Kotaka, T.; Hasegawa, N.; Usuki, A. *Polymer*, **2001**, 42, 9633.
22. Guizard, C.; Bac, A.; Barboiu, M.; Hovnanain, N. *Mol. Cryst. And Liq. Cryst.* , **2000**, 354, 91.
23. Saegusa, T. *Pure & Appl. Chem.*, **1995**, 67(12), 1965.
24. Schubert, U.; Husing, N.; Lorenz, A. *Chem. Mater.*, **1995**, 7, 2010.
25. Judeinstein, P.; Sanchez, C. *J. Mater. Chem.*, **1996**, 6(4), 511.
26. Matějka, L.; Dušek, K.; Pleštil, J.; Kříž, J.; Lednický, F. *Polymer*, **1998**, 40, 171.
27. Ballard, R. L.; Williams, J. P.; Njus, J. M.; Kiland, B. R.; Soucek, M. D. *Eur. Polym. J.*, **2001**, 37, 381.
28. Brinker, C. J.; Scherer, G. W. Hydrolysis and Condensation II. In: **Sol-Gel Science**. Academic Press, Inc. San Diego, 1990, cap. 3, p. 97-161.
29. Hiratsuka, R. S.; Santilli, C. V.; Pulcinelli, S. H. *Química Nova*, **1995**, 18(2), 171.
30. Hench, L. L.; West, J. K. *Chem. Rev.*, **1990**, 90, 33.
31. Sanchez, C.; Livage, J. ; Henry, M. and Babonneau, F. *J. Non-Cryst. Solids*, **1988**, 100, 65.
32. Rodrigues, D. E. ; Risch, B. G. and Wilkes, G. L. ; *Chem. Mater.*, **1997**, 9, 2709.
33. McCarthy, D. W.; Mark, J. E.; Schaefer, D. W. *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, **1998**, 36, 1167.
34. Yin, W.; Gu, T. *Polymer*, **1997**, 38(20), 5173.
35. Zhang, G.; Chen, Y.; Li, H.; Xie, Y. *J. Sol-Gel Techn.*, **2000**, 19, 425.
36. Kuraoka, K.; Chujo, Y.; Yazawa, T. *Chem. Commun.*, **2000**, 2477.
37. Zoppi, R. A.; Neves, S.; Nunes, S. P. *Polymer*, **2000**, 41, 5461.
38. Sanchez, C.; Ribot, F. *New J. Chem.*, **1994**, 18(10), 1007.

39. Hu, Y. ; Chung, Y. J. ; Mackenzie, J. D. *J. Mater. Sci.*, **1993**,28, 6549.
40. Mackenzie, J. D. ; Huang, Q. ; Iwamoto, T. *J. Sol-Gel Sci. and Technol.*, **1996**, 7, 151.
41. Ou, D. L.; Seddon, A.B. ; *J. Non-Cryst. Solids*, **1997**, 210, 187.
42. Yamada, N. ; Yoshinaga, I.; Katayama, S. *J. mater. Chem.*, **1997**, 7(8), 1491.
43. Hu, Y.; Mackenzie, J. D. *J. Mat. Sci.*, **1992**, 27, 4415.
44. Park, M.; Komarneni, S. *J. Mat. Sci.* **1998**, 33, 3817.
45. Guo, L.; Lee, J. H.; Beaucage, G. *J. Non-Cryst. Solids*, **1999**, 243, 61.
46. Majoral, J. P.; Camide, A. M. *Chem. Rev.*, **1999**, 99, 845.
47. Fang, J.; Kita, H.; Okamoto, K. *J. Membr. Sci.*, **2001**, 182, 245.
48. Morikawa, A.; Kakimoto, M. A.; Imai, Y. *Macromolecules*, **1991**, 24, 3469.
49. Hedenqvist, M. S.; Yousefi, H.; Malmstrom, E.; Johansson, M.; Hult, A.; Gedde, U. W. *Polymer*, **2000**, 41, 1827.
50. Ruckenstein, E.; Yin, W. *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, **2000**, 38, 1443.
51. Levy, D. *New J. Chem.*, **1994**, 18, 1073.
52. Tsujimura, Y.; Yokoyama, M.; Kimura, K. *Anal. Chem.*, **1995**, 67, 2401.
53. He, H.; Fraatz, R. J.; Leiner, M. J. P.; Rehn, M. M.; Tusa, J. K. *Sensors and Actuators B*, **1995**, 29, 246.
54. Sanchez, C.; Lebeau, B.; Ribot, F.; In, M. *J. Sol-Gel and Technol.*, **2000**, 19, 31.
55. Krug, H.; Schmidt, H. *New J. Chem.*, **1994**, 18, 1125.
56. Zamarreño, M. M. D.; Pérez, A. S.; Rangel, M. B.; Méndez, J. H. *Anal. Chim. Acta*, **1999**, 386, 99.
57. Zoppi, R. A.; Contant, S.; Duek, E. A. R.; Marques, F. R.; Wada, M. L. F.; Nunes, S. P. *Polymer*, **1999**, 40, 3275.
58. Lee, S. D.; Hsiue, G. H.; Kao, C. Y.; Chang, T. *Biomaterials*, **1996**, 17, 587.
59. Moreau, J. J. E.; Man, M. W. C. *Coord. Chem. Rev.*, **1998**, 178, 1073.
60. Farrusseng, D.; Julbe, A.; Lopez, M.; Guizard, C. *Catalysis Today*, **2000**, 56, 211.
61. Mackenzie, J. D.; Bescher, E. P. *J. Sol-Gel and Technol.*, **1998**, 13, 371.
62. Kasemann, R.; Schmidt, H. *New J. Chem.*, **1994**, 18, 1117.

63. Collinson, M. M. *Mikrochim. Acta*, **1998**, 129, 149.
64. Maldonado, J. ; **Membranas e Processos de Separação**, Instituto Nacional de Tecnologia, INT, Rio de Janeiro, 1991, 1-89.
65. Laue, T. M.; Ultrafilters. In: **Encyclopedia of Polymer Science and Engineering**. Mark, H. F.; Bikales, N. M.; Overbeyer, C. G. and Menges, G. (Eds), John Wiley & sons, Inc, New York, 1989, vol. 17, p. 75-103.
66. Sforça, M. L.; Yoshida, I. V. P.; Borges, C. P.; Nunes, S. P. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2001**, 82, 178.
67. Rangel, M. C. *Química Nova*, 1997, 20(5), 486.
68. Honma, I.; Nomura, S.; Nakajima, H. *J. Membr. Sci.*, **2001**, 185, 83.
69. Cot, L.; Ayrat, A.; Durand, J.; Guizard, C.; Hovnanian, N.; Julbe, A.; Larbot, A. *Solid State Sci.*, **2000**, 2, 313.
70. Pinho, R. O.; Tese de Doutorado: **Híbridos Organo-Inorgânicos Derivados de Estireno ou Divinilbenzeno – Estudo Estrutural e Morfológico**. Instituto de Química da UNICAMP, dezembro de 2000.
71. Tsujita, Y.; The Physical Chemistry of Membranes. In **Membrane Science and Technology**, Osada, Y. and Nakagawa, T. (eds), Marcel Dekker, Inc., New York, 1992, cap. 1, p.3-60.
72. Paul, D. R.; Morel, G.; Membrane Technology. In: **Encyclopedia of Chemical Technology**. John Wiley & sons, U.S.A., 1981, third edition, vol. 15, p. 92-130.
73. Stern, S. A. *J. Membr. Sci.*, **1994**, 94, 1.
74. Koros, W. J.; Fleming, G. K. *J. Membr. Sci.*, **1993**, 83, 1.
75. Li, D.; Hwang, S. T.; *J. Membr. Sci.*, **1991**, 59, 331.
76. Pandey, P.; Chauhan, R. S. *Prog. Polym. Sci.*, **2001**, 26, 853.
77. Klein, L. C.; Giszpenc, N. *Ceram. Bull.*, **1990**, 69(11), 1821.
78. Cremasco, M. A.; Coeficientes e Mecanismos da Difusão. In: **Fundamentos de transferência de massa**. Editora da Unicamp, Campinas, 1998, Cap. 1, p.29-131.
79. Aoki, T. *Prog. Polym. Sci.*, **1999**, 24, 951.
80. Comyn, J. **Polymer Permeability**. London, Elsevier Applied Sci, Pub, Ltd., 1988.

81. Charati, S. G.; Stern, S. A. *Macromolecules*, **1998**, 31, 5529.
82. Robeson, L. M. *Current Opinion in Sol. State and Mat. Sci.*, **1999**, 549.
83. Nakagawa, T.; Gas Separation and Pervaporation. In: **Membrane Science and Technology**, Osada, Y. and Nakagawa, T. (eds), Marcel Dekker, Inc., New York, 1992, cap.7, p. 239-285.
84. Hägg, M. B. *J. Membr. Sci.*, **2000**, 170, 173.
85. Merkel, T. C., Bondar, V. I., Nagai, K., Freeman, B. D.; Pinnau, I. *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.*, **2000**,38, 415.
86. Koros W. J.; Hellums, M.; Transport properties. In: **Encyclopedia of Polymer Science and Engineering**. Mark, H. F.; Bikales, N. M.; Overbeyer, C. G. and Menges, G. (Eds), John Wiley & sons, Inc, New York, 1989, suplement, p. 724-802.
87. Rallabandi, P.; Ford, D. M. *J. Membr. Sci.*, **2000**, 171, 239.
88. Freeman, B. D. *Macromolecules*, **1999**, 32, 375.
89. Robeson, L. M. *J. Membr. Sci.*, **1991**, 62, 165.
90. Robeson, L. M. *Current Opinion in Sol. State and Mat. Sci.*, **1999**, 4, 549.
91. Robeson, L. M.; Burgoyne, W. F.; Langsam, M.; Savoca, A. C.; Tien, C. F. *Polymer*, **1994**, 35(23), 4970.
92. Prado, L. A. S. de A.; Radovanovic, E.; Pastore, H. O.; Torriani, I. L.; Yoshida, I. V. P. *Polymer*, **2000**, 38, 1580.
93. Flory, P. J.; Rehner, J. *Chem. Phys.*, **1943**, 11, 521.
94. Barton, A. F. M., **CRC Handbook of Solubility Parameters and other Cohesion Parameters**, CRC Press Inc., Florida ,1985.
95. Graziano, R. V., Sanchez, F. H.; Rodrigues, J. V. *J. Appl. Polym. Sci.*, **1995**, 55, 1317.
96. Hatakeyama, T. ; Quinn, F. X., **Thermal Analysis: fundamentals and application to polymer science**, John Wiley & Sons Ltd , 1994.
97. Trigo, J.; Llorente, M. A. *Anales de Quimica*, **1992**, 89, 165.
98. He, X. W., Widmaier, J. M., Herz, J. E.; Meyer, G. C. *Eur. Polym. J.*, **1988**, 24, 1145.

99. Bellamy, L. J., **The Infra-red Spectra of Complex Molecules**, 3rd ed., Chapman and Hall, London, 1975, Chapter 2.
100. Redondo, S. U. A., Radovanovic, E.; Yoshida, I. V. P. *Polymer*, **2001**, *42*, 1319.
101. McDowell, W.; Crystallographic data for various polymers. In: **Polymer Handbook**. J. Brandrup & E. H. Immergut Eds., John Wiley & sons, New York, second edition, 1975.
102. Haraguchi, K.; Usami, Y.; Yamamura, K.; Matsumoto, S. *Polymer*, **1998**, *39*(25), 6243.
103. Zoppi, R. A.; Neves, S.; Nunes, S. P. *Polymer*, **2000**, *41*, 5461.
104. Nunes, S. P.; Peinemamm, K. V. *J. Mat. Sci. Let.*, **1996**, *15*, 1139.
105. Khulbe, K. C.; Matsura, T. *Polymer*, **2000**, *41*, 1917.
106. Khulbe, K. C., Matsura, T., Lamarche, G.; Kim, H. J.; *J. Membrane Sci.*, **1997**, *135*, 211.
107. Powder Diffraction File Search Manual, Joint Committee on Powder Diffraction Standards, Swarthmore, 1973.
108. Shriver, D. F.; Atkins, P. W.; Langford, C. H.; Lewis acids and base. In: **Inorganic Chemistry**. Oxford University Press, 1990, cap. 6, p.170-189.
109. Stevens, N. S. M.; Rezac, M. E. *Chem. Eng. Sci.*, **1998**, *53*(9), 1699.
110. Li, D.; Hwang, S. T. *J. Membr. Sci.*, **1991**, *59*, 331.
111. Koresh, J. E.; Soffer, A. *Separation Sci. Tech.*, **1987**, *22*, 973.
112. Sforça, M. L., Yoshida, I. V. P.; Nunes, S. P. *J. Membr. Sci.*, **1999**, *159*, 197.