

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

TESE DE DOUTORADO



1150043146



T/UNICAMP Sf57m

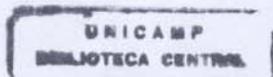
"MEMBRANAS POLIMÉRICAS PREPARADAS
A PARTIR DE MATERIAIS HÍBRIDOS
ORGÂNICO-INORGÂNICOS"

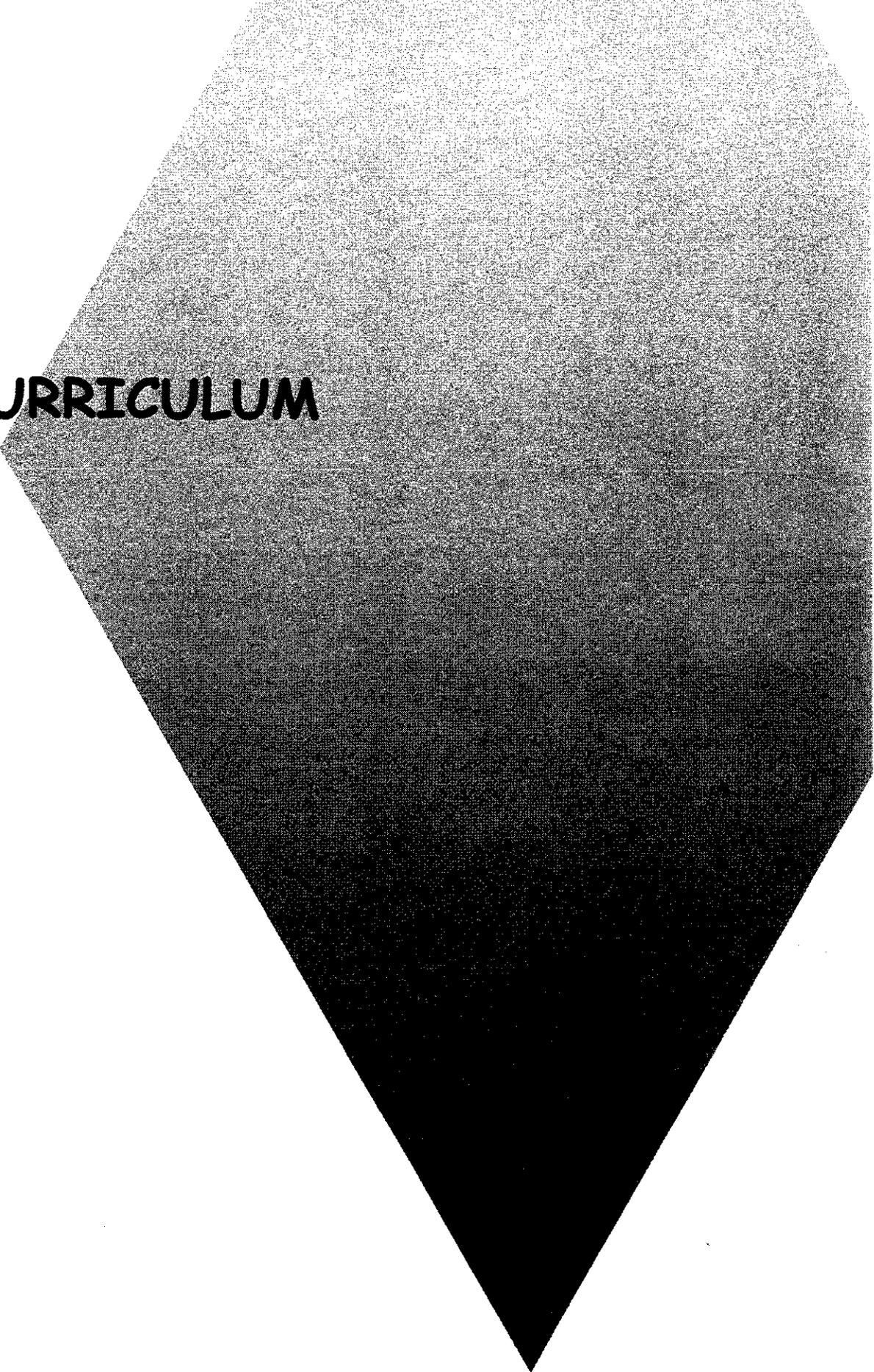
Maurício Luís Sforça

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Suzana Pereira Nunes

Co-orientadora: Prof^a. Dr^a. Inez Valéria P. Yoshida

Campinas/SP
Junho/1999





CURRICULUM

CURRICULUM VITAE

Idade: 31 anos
R.G.: 17.568.512-5

Sexo: Masculino
CRQ: 4.127.148

Formação Acadêmica

Doutorado: Química (área: Físico-química)
Instituto de Química da UNICAMP, Departamento de Físico-química, julho 1995-junho 1999.
Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Suzana Pereira Nunes
Co-orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Inez Valéria P. Yoshida.
Tese: "Membranas poliméricas preparadas a partir de materiais híbridos orgânico-inorgânicos.

Mestrado: Química (área: Físico-química)
Instituto de Química da UNICAMP, fevereiro 1993-outubro 1994 e
Forschungszentrum Geesthacht GMBH-GKSS (Alemanha),
novembro 1994-fevereiro 1995
Tese: "Membranas de poliamida para ultra- e nanofiltração.
Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Suzana Pereira Nunes.

Curso superior
Bacharelado em Química (1987-1990), Instituto de Química da UNICAMP.

Curso técnico
Técnico em Química (1983-1985), Escola Técnica Estadual Conselheiro Antônio Prado.

Experiências Profissionais

UNICAMP
Programa de Estágio de Capacitação Docente, agosto - dezembro 1997.

Tintas Renner S/A
Trabalhando na área de formulações de tintas e gerência de produtos, setembro 1991-novembro 1992.

Telecomunicações Brasileiras (TELEBRÁS)
Estágio na área de pesquisas de fibras ópticas com fotômetro de absorção atômica, fevereiro 1986-agosto 1986.

Bolsas de Estudo

- Bolsa de Mestrado CNPq, de fevereiro de 1993 a fevereiro de 1994.
- Bolsa de Mestrado CNPq, de fevereiro a outubro de 1994.
- Bolsa de Mestrado Comunidade Européia/ CNPq, de novembro de 1994 a fevereiro de 1995 (Processo CI-CT93-0041 DG 12 HSMU)
- Bolsa de Doutorado CNPq, de julho de 1995 a julho de 1996.
- Bolsa de Doutorado CNPq, de julho de 1996 a julho de 1997.
- Bolsa do programa de estágio de capacitação docente, de agosto de 1997 a novembro de 1997.
- Bolsa de Doutorado CNPq, de julho de 1997 a julho de 1998.
- Bolsa de Doutorado CNPq, de julho de 1998 a junho de 1999.

Cursos

- "Microscopia"- 1º Semestre de 1993, UNICAMP
- "Introdução à ciência de polímeros"- 2º Semestre de 1993, UNICAMP
- "Curso de modificação de polímeros induzida por irradiação"- setembro de 1993, UNICAMP
- "Degradação e estabilização de polímeros"- 1º Semestre de 1994, UNICAMP
- "I Escola Latino-Americana de Processos com Membranas"- setembro de 1994, Rio de Janeiro
- "Curso básico de cromatografia líquida (HPLC)"- abril de 1995, UNICAMP
- "Curso básico de cromatografia de permeação de gel (GPC)"- abril de 1995, UNICAMP
- "Planejamento e otimização de experimentos"- 2º Semestre de 1995, UNICAMP.
- "Polímeros em solução e blendas poliméricas"- 1º Semestre de 1996; UNICAMP
- "Curso de teorias e técnicas em cromatografia a gás e técnicas de operação do cromatógrafo Shimadzu" - janeiro de 1997, UNICAMP.

Participações em Congressos

- Participação no 2º Congresso Brasileiro de Polímeros, ABPol., Palácio de Convenções do Anhembi, São Paulo, setembro de 1993.

Trabalhos Apresentados em Congressos

- "Determinação de metanol em bebidas por cromatografia gasosa" - *Livro de Resumos da 14ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Caxambu, 1991*

- "Membranas para ultrafiltração a partir de reação interfacial" - *Livro de Resumos 17ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química*, Caxambu, 1994
- "Interfacial reaction membranes for ultrafiltration" - *Anais do II Congresso Ibero-Americano de Ciências e Tecnologia de Membranas*, Rio de Janeiro, 1994.
- "Hydrophilic composite membranes for nanofiltration" - *Proceedings of Euromembrane 95*, v.1, I-373, Bath, Inglaterra, 1995.
- "Membranas de poliamida preparadas por policondensação" - *Livro de Resumos 19ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química*, Poços de Caldas, 1996.
- "Hybrid materials incorporating hydrophilic polymeric species with epoxysilane by sol-gel process" - *Livro de Resumos do VII International Macromolecular Colloquium*, Gramado, 1996.
- "Organically amine modified epoxysilicate by sol-gel process" - *4º Congresso Brasileiro de Polímeros - 4º CBPol - Salvador*, 1997.
- "Hybrids for development of polymer membranes" - Abstract book of Materials Research Society - MRS Spring Meeting 98, Symposium O - Hybrids Materials, O8.5, San Francisco, CA, USA, 1998.
- "Ionic conductivity of an organic-inorganic hybrid material containing ethylene oxide segments" - *Libro de Resúmenes VI Simposio Latinoamericano de Polímeros, SLAP'98, IV Congreso Iberoamericano de Polímeros, CIP'98, y IV Simposio Chileno de Físicoquímica de Polímeros, Viña Del Mar, Chile, (P-VI-28) 366*, 1998.
- "Materiais híbridos formados por tetraetoxissilano e copolímero de poliamida-*b*-poliéter" - *Livro de Resumos 22ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química*, Poços de Caldas, 1999

Trabalhos Publicados em Periódicos Internacionais

- SFORÇA, M.L., NUNES, S.P. e PEINEMANN, K.V. - "Dense hydrophilic composite membranes for ultrafiltration", *J. Membrane Sci.*, **106**, 49, 1995.
- SFORÇA, M.L., NUNES, S.P. e PEINEMANN, K.V. - "Composite nanofiltration membranes prepared by in situ polycondensation of amines in a poly(ethylene oxide-*b*-amine) layer", *J. Membrane Sci.*, **135**, 179, 1997.
- SFORÇA, M.L., NUNES, S.P. e YOSHIDA, I.V.P. - "Organic-inorganic membranes prepared from hydrolysis and condensation of diamine-polyether/epoxysilane system", *J. Membrane Sci.*, **159**, 197 (1999).

AGRADECIMENTOS

Às Prof^{as}. Suzana, Valéria e Maria do Carmo pelos conselhos, incentivos, apoio e orientação.

Ao Prof. Cristiano Borges pelos conselhos, colaboração, auxílio e por ceder o laboratório para a realização dos experimentos de pervaporação.

À Prof^a. Rita Zoppi pela colaboração e auxílio nas medidas de espectroscopia de impedância e nas microscopias eletrônicas.

À Denise pelas micrografias de força atômica e à Sônia pelas medidas de GPC.

Aos amigos do laboratório, Denise, Edmir, Jair, Gislaine, Rita e Grazielle.

Aos amigos, técnicos e funcionários da UNICAMP que contribuíram para a realização desta tese.

À Andréa pelos incentivos, paciência, interesse e ajuda em todos os momentos.

À minha família, por todo incentivo dado para minha formação acadêmica durante os anos de doutorado, mestrado e graduação.

RESUMO

Membranas poliméricas preparadas a partir de materiais híbridos orgânico-inorgânicos

MEMBRANAS POLIMÉRICAS PREPARADAS A PARTIR DE MATERIAIS HÍBRIDOS ORGÂNICO-INORGÂNICOS

Esta Tese tem como objetivo a preparação de materiais híbridos orgânico-inorgânicos visando sua aplicação em processos de separação por membranas e como condutores iônicos.

Dois tipos diferentes de membranas foram preparados: (1) membranas híbridas constituídas de um copolímero orgânico comercial de poliamida-*b*-poliéter (PEBAX[®]), e de uma rede inorgânica de sílica (SiO₂), obtida a partir da reação de hidrólise e condensação de tetraetoxissilano (TEOS); (2) membranas obtidas a partir da reação de poli(propileno glicol-*b*-etileno glicol-*b*-propileno glicol) bis-(2-amino propil éter), com massa molar de 900 g/mol e 2000 g/mol (PAPE 900 e PAPE 2000 respectivamente) com 3-glicidoxipropiltrimetoxissilano (GPTMS), formando um polímero híbrido reticulado, através do processo sol-gel. TEOS também foi adicionado ao sistema.

(1) PEBAX[®]/SiO₂

A microscopia de força atômica e eletrônica de transmissão revelaram a presença de domínios de fase rica em sílica quando se trabalhou com o copolímero bloco de PEBAX[®] 4033 (hidrofóbico) e sílica enquanto que na presença do PEBAX[®] 1657 (hidrofilico) não se observou separação de fases. As análises de DSC, raios-X, sorção e permeabilidade de gases também evidenciaram características distintas em função da natureza do copolímero bloco utilizado, proveniente de interações entre as fases orgânicas e inorgânicas.

Filmes híbridos de PEBAX[®]4033/SiO₂, foram utilizados como membranas para pervaporação de soluções aquosas de fenol. Variando o teor do componente inorgânico, o intumescimento do filme de PEBAX[®] pode ser minimizado, elevando o fator de enriquecimento de fenol no permeado.

(2) PAPE/GPTMS

A reação entre PAPE e GPTMS, seguida de hidrólise e condensação, deu origem a um novo material formando-se uma rede inorgânica com segmentos orgânicos hidrofílicos, ligados covalentemente, com potencial aplicação na área de membranas, bem como na área de eletrólitos sólidos. A variação da proporção dos reagentes de partida oferece grande versatilidade no controle das propriedades físico-químicas do filme final.

A análise dinâmico-mecânica dos filmes obtidos demonstrou que o aumento da massa molar do PAPE produz um material mais flexível. A hidrofílicidade dessas membranas foi confirmada em ensaios de sorção de água.

A presença de grupos etileno glicol e amino na rede híbrida, torna o material muito efetivo para transporte de CO₂, tendo sido possível alcançar uma excelente combinação de permeabilidade de CO₂ (125 Barrer) e seletividade para CO₂/N₂ (89), CO₂/CH₄ (43) e CO₂/H₂ (9). Os segmentos de poliéter favorecem o transporte de água através da membrana, tornando-a interessante também para processos de nanofiltração.

A presença dos grupos etileno glicol nestes híbridos, faz com que íons de lítio possam ser incorporados no filme polimérico propiciando a formação de um material com condutividade iônica. Através de espectroscopia de impedância foi possível medir condutividades de até $6,0 \times 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$, com uma boa janela de estabilidade eletroquímica.

ABSTRACT

Polymeric membranes prepared from hybrid
organic-inorganic materials

POLYMERIC MEMBRANES PREPARED FROM HYBRID ORGANIC-INORGANICS MATERIALS

The aim of this thesis is to prepare hybrid materials for applications such as membrane for separation process and ionic conductors.

The membranes were prepared by (1) mixing polyamide-*b*-polyether copolymer block (PEBAX[®]) and tetraethoxysilane (TEOS) and (2) reacting 3-glycidoxypropyltrimethoxysilane (GPTMS), with poly (propylene glycol)-*block*-poly (ethylene glycol)-*block*-poly (propylene glycol) *bis* (2-aminepropyl ether) (PAPE) (molar weight 900 g/mol and 2000 g/mol). In both cases an inorganic network was generated by sol-gel process of the alkoxysilane groups. These materials showed effective application as membrane separation processes (gas separation, pervaporation and nanofiltration) and ionic conductors.

Atomic force and transmission electronic microscopy showed domains rich in silica for the hybrid prepared from PEBAX[®] 4033 (hydrophobic) and silica while the hybrid PEBAX[®] 1657 (hydrophilic) and silica not show phase separation. Differential scanning calorimetry, X-ray, sorption and gas permeability measurements also showed that the hydrophilic feature of the block copolymer changes the interactions of the organic and inorganic phase.

Depending on silica concentration in the PEBAX[®] 4033 membranes, the copolymer swelling can be minimized increasing the enrichment factor in pervaporation separation process of phenol aqueous solution.

New organic-inorganic polymer hybrids were prepared by reacting GPTMS and PAPE generating an inorganic network by sol-gel process containing hydrophilic organic segments covalent bonded with potential application in membranes separation process and solid electrolytes.

The flexibility of these hybrids was improved using PAPE of large molecular weight. The hydrophilicity was evaluated by water sorption experiments. These membranes were very effective for gas separation with high selectivity for CO₂/N₂

(up to 89), CO₂/CH₄ (43) and CO₂/H₂ (9) due to the presence of amine and polyether groups. For nanofiltration, water flows up to 6.7 l.h⁻¹.m⁻².bar⁻¹ were measured with molecular weight cut off 1300 g/mol.

The introduction of lithium salts as LiClO₄ gives the hybrid the characteristics of an electrolyte polymer with ionic conductivity due to the poly(ethylene oxide) groups present in the main chain of the PAPE. PAPE with larger molecular weight leads to higher conductivity. The hybrids with LiClO₄ have also a large electrochemistry stability window.

ÍNDICE

1.INTRODUÇÃO	1
1.1-MATERIAIS HÍBRIDOS OGÂNICO-INORGÂNICOS	2
1.2-PROCESSOS DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS.....	14
1.2.1-Processos de separação de gases por membranas.....	19
1.2.2-Processos de separação por ultrafiltração (UF) e nanofiltração(NF).....	21
1.2.3-Processos de separação por pervaporação.....	22
1.3-APLICAÇÕES DE MATERIAIS HÍBRIDOS EM CONJUNTO COM PROCESSOS DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS.....	25
1.4- CONDUTIVIDADE IÔNICA.....	26
1.4.1- Espectroscopia de impedância.....	31
2.OBJETIVOS	33
3.PARTE EXPERIMENTAL	34
3.1-PREPARAÇÃO DAS MEMBRANAS.....	34
3.1.1-Membranas preparadas a partir de PEBA ^X ® e tetraetoxissilano (TEOS).....	34
3.1.2- Membranas preparadas a partir da reação de poli(propileno glicol-b-etileno glicol-b-propileno glicol) bis-(2-amino propil éter) (PAPE) com 3-glicidoxipropiltrimetoxissilano (GPTMS) e TEOS.....	36
3.2-CARACTERIZAÇÃO DAS MEMBRANAS COM RELAÇÃO AO TIPO DE APLICAÇÃO.....	37
3.2.1-Permeabilidade e seletividade de gases.....	37
3.2.2-Sorção.....	38
3.2.3-Pervaporação.....	38
3.2.4-Nanofiltração.....	39
3.2.5- Condutividade iônica.....	41
3.3-CARACTERIZAÇÃO DAS MEMBRANAS COM RELAÇÃO A SUAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS.....	42
3.3.1-Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear.....	42
3.3.2-Difratometria de raios-X.....	42
3.3.3-Análise Dinâmico Mecânico (DMA).....	42
3.3.4-Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC).....	42
3.3.5-Espectroscopia no Infravermelho (IV).....	43
3.3.6-Microscopia Eletrônica de Varredura e de Transmissão (SEM e TEM).....	43
3.3.7-Microscopia de Força Atômica (AFM).....	43
4.RESULTADOS E DISCUSSÃO	45
4.1-MEMBRANAS PREPARADAS A PARTIR DE PEBA ^X ® CONTENDO SÍLICA.....	45
4.1.1- Caracterização através das técnicas de calorimetria diferencial de varredura e difratometria de raios-X.....	45
4.1.2-Caracterização através das técnicas de Microscopia Eletrônica de Transmissão e Microscopia de Força Atômica.....	50
4.1.3- Permeabilidade e seletividade de gases.....	58
4.1.4- Ensaios de sorção de solventes orgânicos.....	62
4.1.5- Pervaporação de misturas água/fenol.....	64
4.2-MEMBRANA PREPARADAS A PARTIR DA REAÇÃO DE PAPE COM GPTMS E TEOS.....	69
4.2.1- Caracterização estrutural através das técnicas de espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN), análise dinâmico-mecânica (DMA), difratometria de raios-X e calorimetria diferencial de varredura (DSC).....	69

4.2.2- <i>Ensaio de sorção de água</i>	76
4.2.3- <i>Permeabilidade e seletividade de gases</i>	81
4.2.4- <i>Nanofiltração</i>	84
4.2.5- <i>Ensaio de condutividade iônica de filmes contendo LiClO₄</i>	89
5.CONCLUSÕES	95
5.1-MEMBRANAS PREPARADAS A PARTIR DE PEBAX [®] CONTENDO SÍLICA.	95
5.2-MEMBRANA PREPARADAS A PARTIR DA REAÇÃO DE PAPE COM GPTMS E TEOS.	96
6.REFERÊNCIAS	98
ANEXOS	104



ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1.1: Comparação das propriedades mecânicas entre os polímeros orgânicos e óxidos metálicos	1
Tabela 1.2: Mecanismos de separação dos processos de separação por membranas.....	14
Tabela 3.1: Relação molar das amostras contendo poli(propileno glicol-b-etileno glicol-b-propileno glicol) bis-(2-amino propil éter) com 3-glicidoxipropiltrimetoxissilano e tetraetoxissilano.....	36
Tabela 4.1: Permeabilidade a gás das membranas de PEBAX®1657 pura e com sílica obtida a partir da introdução de 15% e 25% de TEOS.....	59
Tabela 4.2: Seletividade de gás das membranas de PEBAX®1657 pura e com sílica obtida a partir da introdução de 15% e 25% de TEOS.....	59
Tabela 4.3: Permeabilidade a gás das membranas de PEBAX®4033 pura e com sílica. ..	60
Tabela 4.4: Seletividade das membranas de PEBAX®4033 pura e com sílica	60
Tabela 4.5: Efeito da adição de cargas na permeabilidade de oxigênio [80].....	62
Tabela 4.6: Porcentagem de solventes orgânicos absorvidos pelos filmes de PEBAX® 4033 com e sem sílica.....	62
Tabela 4.7: Fator de enriquecimento de fenol da membrana de PEBAX® 4033.	66
Tabela 4.8: Fator de enriquecimento de fenol da membrana de PEBAX® 4033 contendo sílica formada a partir de 15% de TEOS.....	66
Tabela 4.9: Fator de enriquecimento de fenol da membrana de PEBAX® 4033 contendo sílica formada a partir de 25% de TEOS.....	67
Tabela 4.10: Propriedades dinâmico-mecânicas dos híbridos formados a partir do PAPE 900 e PAPE 2000 contendo ou não sílica formada pela introdução de TEOS.....	72
Tabela 4.11: Valores do expoente cinético "n" dos filmes híbridos formados a partir de PAPE 900 g/mol e PAPE 2000 g/mol determinados através da curva de cinética de sorção de água.	78
Tabela 4.12: Coeficientes de difusão (D), solubilidade (S) e permeabilidade (P) de água para as amostras preparadas através da reação de PAPE com GPTMS contendo ou não sílica.	80
Tabela 4.13: Permeabilidade das membranas preparadas a partir de PAPE2000/GPTMS/TEOS 1/4/0 e 1/4/4 e PAPE900/GPTMS/TEOS 1/2/0 e 1/2/2.....	82
Tabela 4.14: Seletividade das membranas preparadas a partir de PAPE2000/GPTMS/TEOS 1/4/0 e 1/4/4 e PAPE900/GPTMS/TEOS 1/2/0 e 1/2/2.....	82

Tabela 4.15: Permeabilidade de CO ₂ e seletividade de CO ₂ /H ₂ , CO ₂ /N ₂ e CO ₂ /CH ₄ para diferentes polímeros [85-90].....	83
Tabela 4.16: Resultados de nanofiltração para as membranas compósitas preparadas a partir da reação de PAPE com GPTMS depositadas sobre o suporte de PVDF.....	86
Tabela 4.17: Resultados de nanofiltração para as membranas compósitas preparadas a partir da reação de PAPE com GPTMS depositadas sobre uma camada de PEBAX [®] 1657 (0,3%).....	88
Tabela 4.18: Condutividade iônica dos filmes de PAPE900/GPTMS = 1/4 em diferentes concentrações de LiClO ₄ e diferentes temperaturas	93
Tabela 4.19: Condutividade iônica dos filmes de PAPE2000/GPTMS = 1/4 e PAPE2000/GPTMS/TEOS = 1/4/4 em diferentes concentrações de LiClO ₄ e diferentes temperaturas.....	93
Tabela 4.20: Condutividade iônica de alguns eletrólitos poliméricos contendo LiClO ₄ encontrados na literatura.....	93

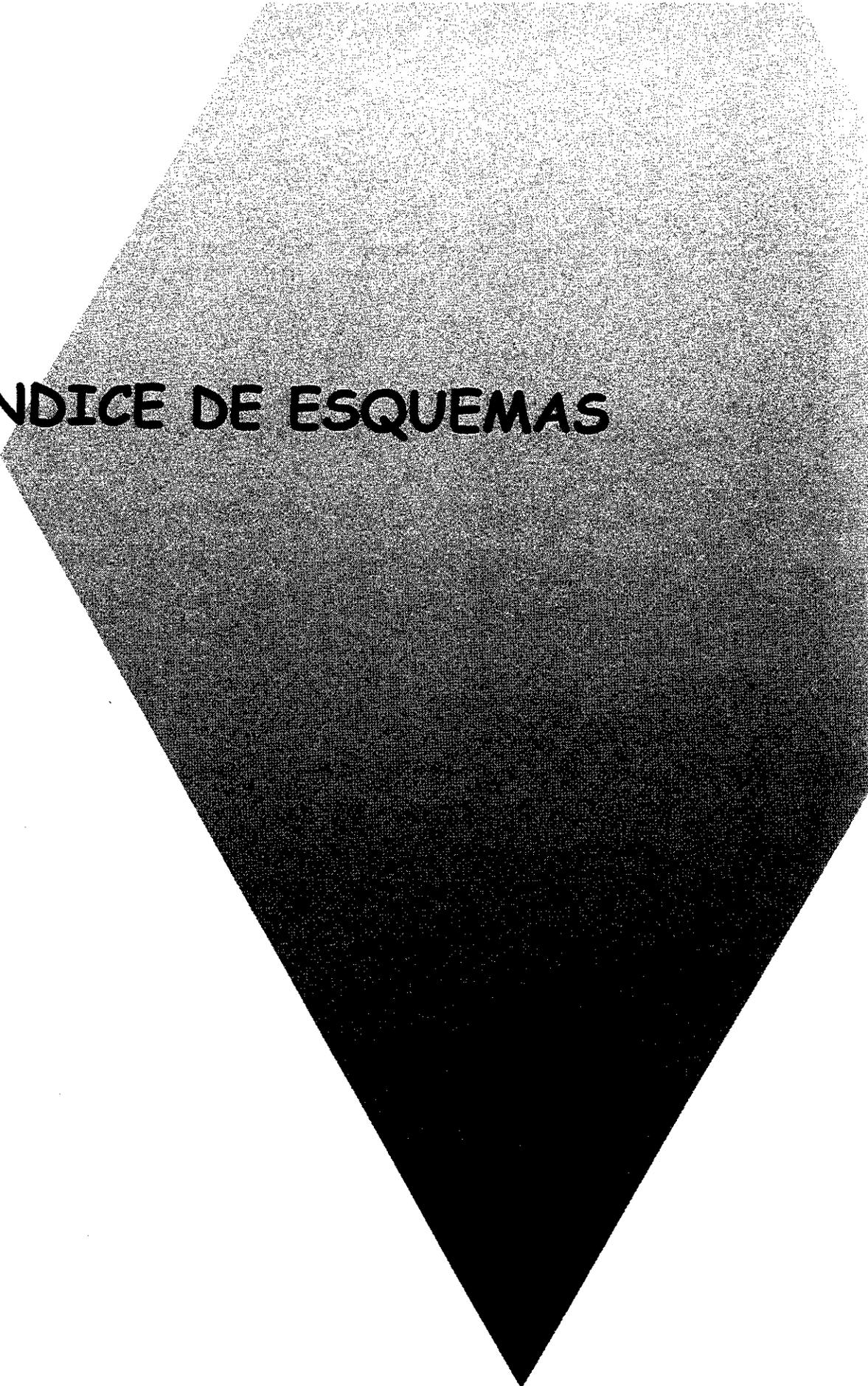


ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1: Distribuição aleatória dos componentes orgânico (—) e inorgânico (—), apresentando interações químicas (pontes de hidrogênio, forças de van der Waals, etc.) entre eles (.....).	2
Figura 1.2: Materiais híbridos contendo pontos (a) ionicamente ligados e (b) covalentemente ligados.....	3
Figura 1.3: Esquema de obtenção de uma rede inorgânica pelo processo sol-gel	9
Figura 1.4: Esquema ilustrativo do processo de gelificação para sistemas coloidais (a) e poliméricos (b).	10
Figura 1.5: Representação esquemática do processo de separação com membrana, na qual uma corrente de alimentação é dividida em outras duas: permeado e concentrado.	15
Figura 1.6: Representação esquemática da seção transversal de membranas com diferentes morfologias.	15
Figura 1.7: Difusão e solubilidade de vários gases em borracha natural em função do diâmetro molecular.	17
Figura 1.8: Permeabilidade de vários gases em borracha natural em função do diâmetro molecular.....	17
Figura 1.9: Valores de condutividade para condutores eletrônicos (esquerda) e iônicos (direita) a 25°C.	29
Figura 1.10: Onda senoidal a.c. para um determinado potencial aplicado E e a corrente resultante I. A corrente pode ser descrita pela equação $I = A\text{sen}(\omega t + \theta)$, onde I é a corrente, ω é a frequência, A é a amplitude máxima e θ é a diferença de fase.	31
Figura 1.11 - Diagrama de impedância complexa com os respectivos circuitos resistor/capacitor equivalentes para um eletrólito polimérico.....	32
Figura 3.1: Descrição do sistema para medidas de permeabilidade de gases montado no laboratório.	38
Figura 3.2: Sistema de pervaporação usado nas medidas de pervaporação de fenol.....	39
Figura 3.3: Sistema de nanofiltração para avaliação do fluxo e do corte de massa molar das membranas.	40
Figura 3.4: Esquema de um microscópio de força atômica que utiliza um foto-detector em resposta às deflexões do cantilever.	44
Figura 4.1: Curva de DSC dos filmes de PEBA [®] 4033 (—) contendo sílica formada a partir da adição de 15% (---) e 25% (---) de TEOS.....	47

- Figura 4.2: Difratoograma de raios-X das amostras de PEBAX® 4033 pura e do copolímero híbrido formado a partir da adição de 15% e 25% de TEOS.49
- Figura 4.3: Esquema de interação entre as fases orgânica e inorgânica ocorrendo em determinados sítios específicos do copolímero bloco de PEBAX® 4033 dependendo da concentração de TEOS para gerar a rede de sílica: (a) puro, (b) 15% TEOS e (c) 25% TEOS.50
- Figura 4.4: Corte dos filmes observados no microscópio eletrônico de transmissão: (a1 e a2) PEBAX® 4033, (b1 e b2) PEBAX® 4033 contendo sílica formada a partir da adição de 15% de TEOS e (c1 e c2) PEBAX® 4033 contendo sílica formada a partir da adição de 25% de TEOS.52
- Figura 4.5: Esquema ilustrativo da percolação de sítios em uma rede quadrada bidimensional.53
- Figura 4.6: Imagens da superfície dos filmes obtidas através do microscópio de força atômica (a) PEBAX® 1657e (b) PEBAX® 1657 com sílica (25% de TEOS).55
- Figura 4.7: Imagens da superfície dos filmes obtidas através do microscópio de força atômica em duas regiões diferentes (a) PEBAX® 4033, (b) PEBAX® 4033 e 15% de TEOS e (c) PEBAX® 4033 e 25% de TEOS.56
- Figura 4.8: Imagem tridimensional da superfície do filme de PEBAX® 4033 e 25% de TEOS obtidas através do microscópio de força atômica.57
- Figura 4.9: Modelo de transporte para o processo de pervaporação64
- Figura 4.10: Fator de enriquecimento em função da concentração da solução de alimentação para as membranas de PEBAX® 4033 pura e contendo sílica a 50°C.65
- Figura 4.11: Curva normalizada do fluxo de água através das membranas de PEBAX® 4033 contendo ou não sílica.68
- Figura 4.12: Espectro de ressonância magnética nuclear de (a) próton (¹H) do PAPE 900 g/mol e (b) carbono (¹³C) do PAPE 900 g/mol e 2000 g/mol.70
- Figura 4.13: Representação esquemática dos vários ambientes químicos para o silício, proveniente do GPTMS, com seus respectivos deslocamentos químicos.70
- Figura 4.14: Espectro de ressonância magnética nuclear de silício da amostra a) PAPE900/GPTMS/TEOS 1/4/0 e PAPE900/GPTMS/TEOS 1/4/4, indicando a condensação do tipo T² e T³ para o GPTMS e b) espectro de ressonância magnética nuclear de carbono para a amostra PAPE900/GPTMS/TEOS 1/4/0, indicando a perda quase que completa do grupo (-O-CH₂-CH₃).71
- Figura 4.15: Curvas de análise dinâmico-mecânica dos híbridos formados a partir de PAPE 2000 g/mol.73

- Figura 4.16: Curvas de análise dinâmico-mecânicas dos híbridos de (a) PAPE900/GPTMS/TEOS nas proporções de 1/4/0 e 1/4/4 e (b) PAPE2000/GPTMS/TEOS nas proporções de 1/8/0 e 1/8/8.....74
- Figura 4.17: Módulo de armazenamento das amostras preparadas a partir de PAPE/GPTMS = 1/4 usando PAPE 900 e PAPE 2000.74
- Figura 4.18: Difração de raio-X dos híbridos PAPE/GPTMS = 1/4 com PAPE900 e PAPE2000.75
- Figura 4.19: Calorimetria Diferencial de Varredura dos híbridos PAPE/GPTMS = 1/4 com PAPE900 e PAPE2000.76
- Figura 4.20: Curva de sorção de água dos híbridos preparados a partir de (a) PAPE 900 e (b) PAPE 2000.79
- Figura 4.21: a) imagem topográfica da superfície da amostra PAPE2000/GPTMS/TEOS 1/4/4, evidenciando a formação de um filme denso livre de defeitos, b) topografia típica em uma dimensão de sua superfície indicando uma rugosidade que varia entre 1,12nm a 2,69nm.84
- Figura 4.22: Curva de rejeição a solutos polidispersos da membrana de PAPE 2000/GPTMS/TEOS = 1/4/4 depositada sobre o suporte de PVDF.86
- Figura 4.23: Microscopia eletrônica de varredura da amostra (a) PAPE2000/GPTMS/TEOS =1/4/4 suportada sobre PVDF. A espessura da amostra sobre o suporte é de aproximadamente 4 μm e (b) PAPE900/GPTMS/TEOS = 1/4/4 com espessura da camada seletiva maior que 30 μm87
- Figura 4.24: Curva de rejeição a solutos polidispersos da membrana de PAPE 2000/GPTMS/TEOS = 1/4/4 depositada sobre uma camada de PEBAX[®] 1657 0,3%.88
- Figura 4.25: Diagrama de Nyquist do filme híbrido de PAPE2000/GPTMS = 1/4.91
- Figura 4.26: Condutividade iônica dos filmes de PAPE2000/GPTMS = 1/4 em função do aumento da concentração de LiClO₄ e da temperatura.92
- Figura 4.27: Voltamograma cíclico para o filme híbrido de PAPE2000/GPTMS = 1/4 contendo 20% em massa de LiClO₄ a 80°C e velocidade de varredura de 5,0 mV/s.94



ÍNDICE DE ESQUEMAS

Esquema 1: Pequenas moléculas orgânicas (corantes) (\wedge) misturadas em uma matriz inorgânica preparada a partir de alcóxidos metálicos (\blacklozenge) pelo processo sol-gel.....	4
Esquema 2: Monômeros orgânicos($\wedge\wedge$) misturados em uma matriz inorgânica($\blacklozenge\blacklozenge\blacklozenge$) preparada pelo processo sol-gel.	5
Esquema 3: Partículas inorgânicas($\#\#\#$) dissolvidas em géis ou polímeros orgânicos ($\wedge\wedge\wedge$).....	5
Esquema 4: Crescimento de alcóxidos metálicos (\blacklozenge) "in situ" em meio a uma solução de polímero orgânico ($\wedge\wedge\wedge$).....	6
Esquema 5: Síntese do material híbrido a partir de reações de reticulação de alcóxidos metálicos (funcionalizados) ($\blacklozenge\blacklozenge$) pelo processo sol-gel com posterior reação de polimerização dos segmentos orgânicos.....	8
Esquema 6: Síntese do material híbrido a partir de reações de reticulação, pelo processo sol-gel, de alcóxidos metálicos contendo polímeros orgânicos ($\wedge\blacklozenge$) em sua estrutura. ...	8
Esquema 7: Síntese de material híbrido preparado a partir de TMO ($\blacklozenge\blacklozenge\blacklozenge$) e monômero ou polímero orgânico funcionalizado ($\wedge\blacklozenge$) utilizando-se uma camada de alcóxido silano ($\blacklozenge\blacklozenge$) para a ligação do TMO na fase orgânica.....	9

1. INTRODUÇÃO

1.1-Materiais híbridos orgânico-inorgânicos.

1.2-Processos de separação por membranas.

1.3-Aplicações de materiais híbridos em conjunto com processos de separação por membranas.

1.4-Conductividade iônica.

1.INTRODUÇÃO

A combinação de diferentes materiais com propriedades físicas complementares tem levado ao desenvolvimento de compósitos, materiais híbridos ou blendas.

Recentemente, atenção especial tem se voltado para os materiais híbridos orgânico-inorgânicos preparados pelo processo sol-gel. A razão deste interesse está na versatilidade deste processo, permitindo a preparação de polímeros orgânico-inorgânicos para uma série de aplicações como: modificadores de superfícies vítreas, adesivos, materiais óticos, condutores iônicos, sensores e membranas artificiais[1-12].

A Tabela 1.1 apresenta as diferenças usualmente observadas em algumas propriedades entre polímeros orgânicos e óxidos metálicos[13].

Tabela 1.1: Comparação das propriedades mecânicas entre os polímeros orgânicos e óxidos metálicos

Propriedades mecânicas	Polímeros orgânicos	Óxidos metálicos
Resistência	Fraca	Forte
Módulo	Baixo	Alto
Alongamento	Alto	Baixo
Estabilidade térmica	Baixa	Alta
Expansão térmica	Alta	Baixa
Índice de refração	1,4-1,8	1,4-4,0
Constante dielétrica	1,0-8,0	40
Espectro de cor	Largo	Estreito
Dureza	Mole	Duro
Molhabilidade	Controlável	Não controlável

Os polímeros orgânicos são flexíveis, enquanto os óxidos metálicos são rígidos embora quebradiços; óxidos metálicos apresentam uma estabilidade térmica superior enquanto os polímeros tem decomposição térmica abaixo de 500°C; o coeficiente de expansão térmica dos materiais poliméricos normalmente é maior que o dos óxidos metálicos, o que se torna um grande problema, por exemplo nos processos de recobrimentos de materiais semicondutores. O índice de refração de muitos polímeros encontra-se na faixa de 1,4 e 1,8, menor que dos óxidos metálicos. Desse modo, polímeros e óxidos metálicos têm características muito diferentes, sendo então possível criar novos materiais híbridos com propriedades desejáveis, se os primeiros puderem ser misturados a nível molecular.

1.1-Materiais Híbridos Orgânico-Inorgânicos

Os materiais híbridos são preparados através da mistura de componentes orgânicos e inorgânicos. As propriedades do material final depende da natureza química dos segmentos orgânicos e inorgânicos, do tamanho e morfologia dos domínios e da natureza da interação entre as fases.

As interações entre as diferentes fases presentes no material híbrido, podem ter naturezas distintas. O caso mais simples é a distribuição aleatória das cadeias dos dois componentes, sem ligações covalentes entre eles, apresentando interações mais fracas, como pontes de hidrogênio ou forças de van der Waals, Figura 1.1.

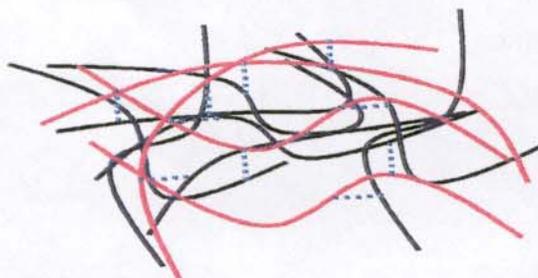
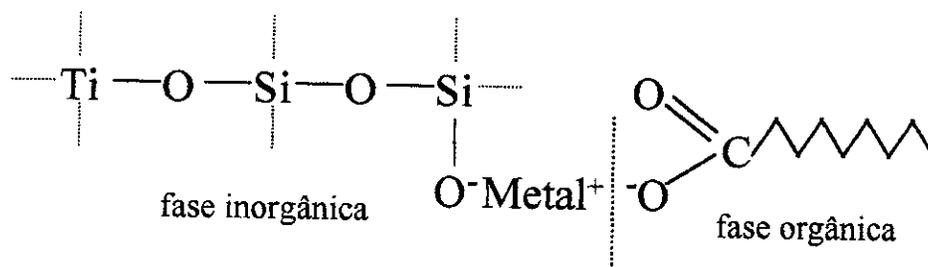


Figura 1.1: Distribuição aleatória dos componentes orgânico (—) e inorgânico (—), apresentando interações químicas (pontes de hidrogênio, forças de van der Waals, etc.) entre eles (.....).

Outra possibilidade é a presença de interações mais fortes entre as fases, como ligações iônicas ou covalentes, conforme representadas na Figura 1.2 [14].

(a) iônica



(b) covalente

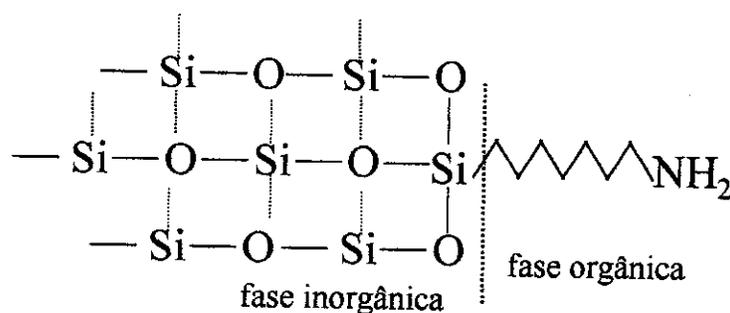
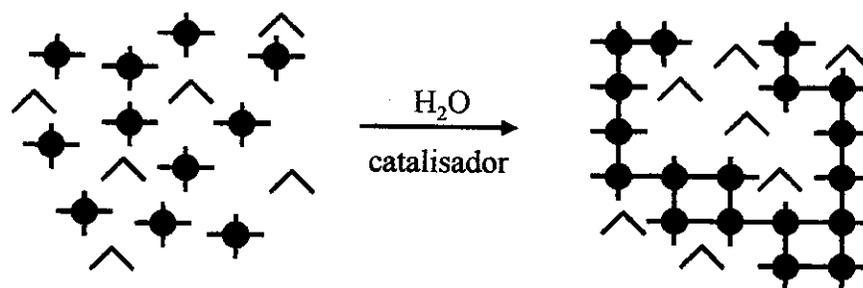


Figura 1.2: Materiais híbridos contendo pontos (a) ionicamente ligados e (b) covalentemente ligados.

A natureza da interação entre as fases presentes pode ser utilizada para dividir esses materiais em duas classes distintas [15]. Na classe 1, os compostos orgânicos e inorgânicos são misturados apresentando interações fracas (pontes de hidrogênio, forças de van der Waals, etc.) entre as fases. Nos híbridos de classe 2, as duas fases estão ligadas através de fortes interações químicas (covalente, etc.). É claro que dentro dos materiais da classe 2, entre seus componentes podem também ocorrer interações da classes 1.

Existem diferentes formas de se preparar estes materiais podendo levar a uma larga diversidade nas suas propriedades finais. A seguir é apresentada algumas variações nos processos de preparação de um híbrido orgânico-inorgânico da classe 1 [16]:

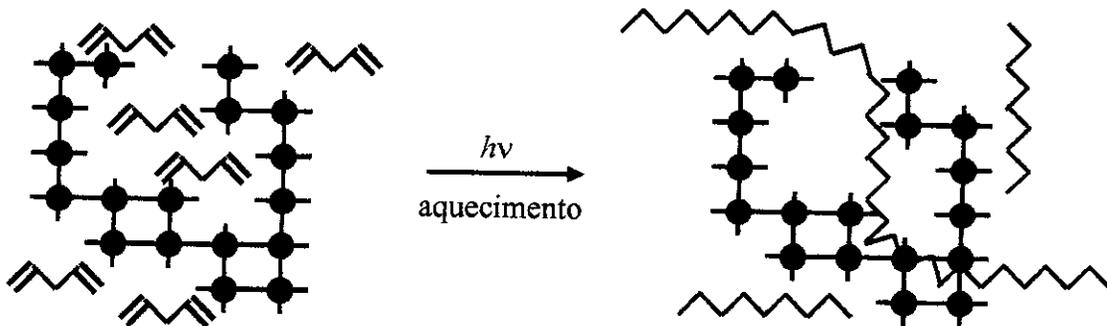
Corantes orgânicos misturados em uma matriz reticulada inorgânica. Esse é o caso mais simples de formação de um material híbrido, onde pequenas moléculas orgânicas são introduzidas nos interstícios de uma rede reticulada inorgânica, formando-se uma matriz inorgânica dopada com corantes orgânicos, Esquema 1, resultando em mudanças de propriedades como fluorescência, fotocromismo ou de ótica não-linear (NLO) [17]. Moléculas orgânicas como rodaminas, piraninas, porfirinas, ftalocianinas e spiropiranos tem sido introduzidas em redes inorgânicas como sílica, aluminossilicatos ou óxidos de metais de transição (ZrO_2 , TiO_2).



Esquema 1: Pequenas moléculas orgânicas (corantes) (\blacktriangle) misturadas em uma matriz inorgânica preparada a partir de alcóxidos metálicos (\blacklozenge) pelo processo sol-gel.

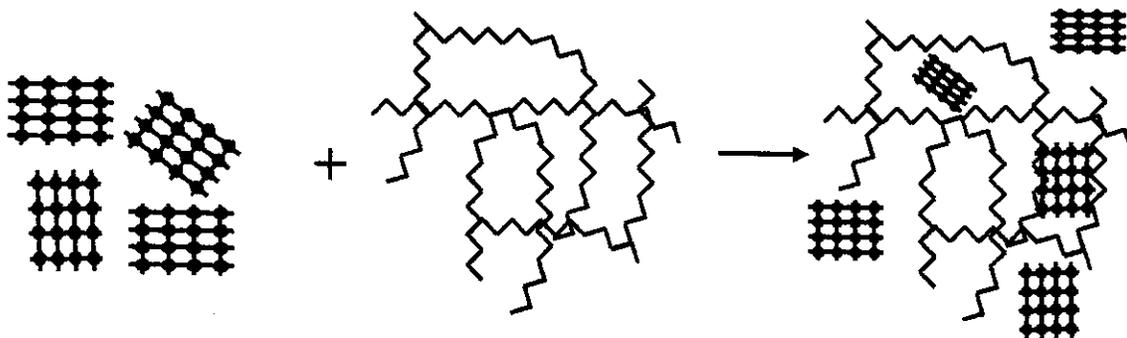
Monômeros orgânicos misturados em uma matriz inorgânica reticulada. Matrizes inorgânicas preparadas pelo processo sol-gel apresentam geralmente tamanhos de poros da ordem de nanômetros. Essa matriz inorgânica pode ser mergulhada em uma solução de monômero orgânico polimerizável (metilmetacrilado, butadieno e derivados, etc.) contendo catalisadores [17,18].

Numa segunda etapa, é promovida a polimerização do monômero orgânico, Esquema 2.



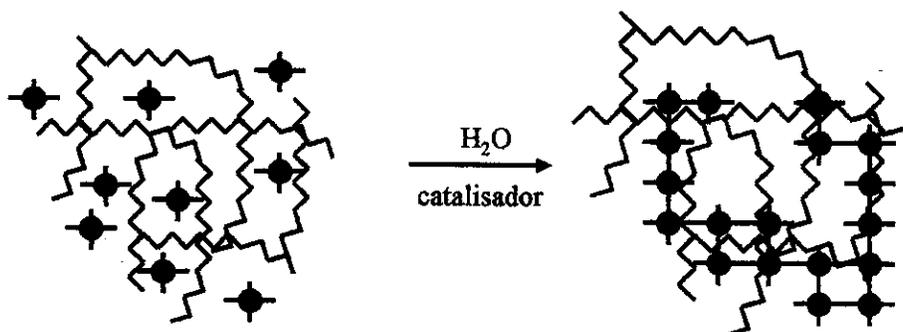
Esquema 2: Monômeros orgânicos(≈≈≈) misturados em uma matriz inorgânica(♦♦♦) preparada pelo processo sol-gel.

Partículas inorgânicas misturadas em polímeros. Por muito tempo, este método de preparação tem sido usado para modificar as propriedades mecânicas de blendas poliméricas através da introdução de cargas inorgânicas (MgO, Al₂O₃, SiO₂, etc.). O processo convencional consiste na mistura de partículas inorgânicas junto com o material polimérico (ou um pré-polímero). Entretanto, este tipo de material é classificado, pela maioria dos pesquisadores da área, como um composto, Esquema 3.



Esquema 3: Partículas inorgânicas(###) dissolvidas em géis ou polímeros orgânicos (~~~~~).

Polímeros com geração de partículas inorgânicas "in situ". Esta é uma das formas de se evitar a heterogeneidade dos materiais híbridos, onde se tem a formação de "clusters" inorgânicos dentro da estrutura polimérica orgânica. O método mais comum é a mistura de polímeros orgânicos junto com alcóxidos metálicos usando um solvente adequado (álcool ou THF). Numa segunda etapa é promovida a reação de hidrólise e policondensação "in situ" do alcóxido metálico, Esquema 4. A melhor homogeneidade é obtida quando as fracas interações entre as fases são suficientes para forçar a interpentração mútua destas fases a nível molecular. A presença de grupos carbonilas (como das poliamidas) tem a tendência de formação de pontes de hidrogênio com os grupos OH provenientes da hidrólise do alcóxido metálico.



Esquema 4: Crescimento de alcóxidos metálicos (◆) "in situ" em meio a uma solução de polímero orgânico (~~~~~).

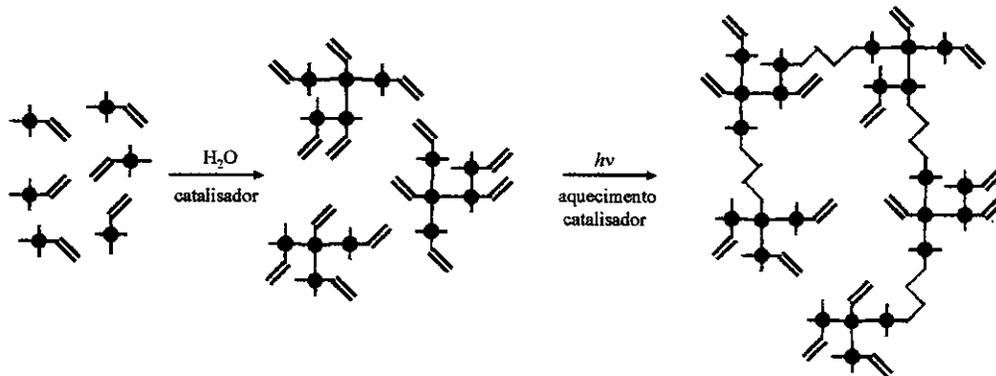
Formação simultânea de redes interpenetrantes orgânica-inorgânicas. Como no caso anterior, tem-se por um lado a formação da rede inorgânica via processo sol-gel, por outro a formação de um polímero orgânico formado a partir de monômeros polimerizáveis ou polímeros funcionalizados como os polímeros contendo grupos metacrilatos, os quais podem ser reticulados via mecanismo radical livre, iniciado por UV ou aquecimento, na presença de catalisador. Duas redes são então formadas independentemente, sem ligações químicas entre elas.

Seria uma combinação de preparação dos casos anteriores, de crescimento de partículas inorgânicas "in situ" e de polimerização de monômeros orgânicos.

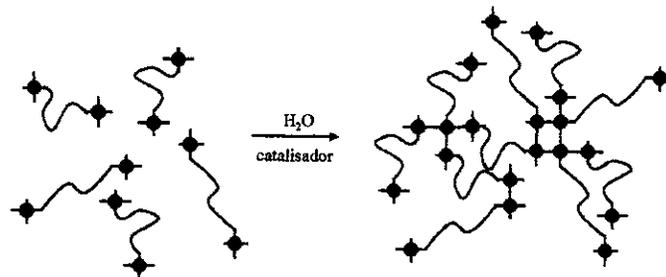
As moléculas usadas para formação de híbridos da classe 2 apresentam no mínimo duas funcionalidades distintas: uma proveniente dos grupos alcóxidos metálicos da fase inorgânica e outra proveniente da fase orgânica (NH₂, OH, vinil, ácido, etc.). Algumas variações de preparo destes híbridos são apresentadas a seguir.

Híbridos obtidos a partir de alcóxissilanos organicamente modificados. Moléculas de alcóxidos metálicos com grupos funcionais orgânicos em sua estrutura podem sofrer processos de reticulação a partir da hidrólise e condensação dos grupos alcóxidos metálicos, gerando segmentos de silsesquioxanos, como também pode ocorrer a polimerização da fase orgânica, se a mesma apresentar grupos polimerizáveis como vinil, aminas, isocianatos, etc. Pode-se obter o material híbrido a partir da reação de reticulação dos alcóxidos metálicos presentes e posterior reação de polimerização dos grupos orgânicos, Esquema 5, ou a partir de reação de reticulação de alcóxidos metálicos já contendo polímeros orgânicos em sua estrutura, Esquema 6.

Esses híbridos formam uma classe muito grande de materiais com grande aplicabilidade, devido à enorme variedade de grupos funcionais e segmentos poliméricos que podem ser usados para a sua formação. Artigos de revisão bastantes completos destes materiais são apresentados na literatura[10-12].

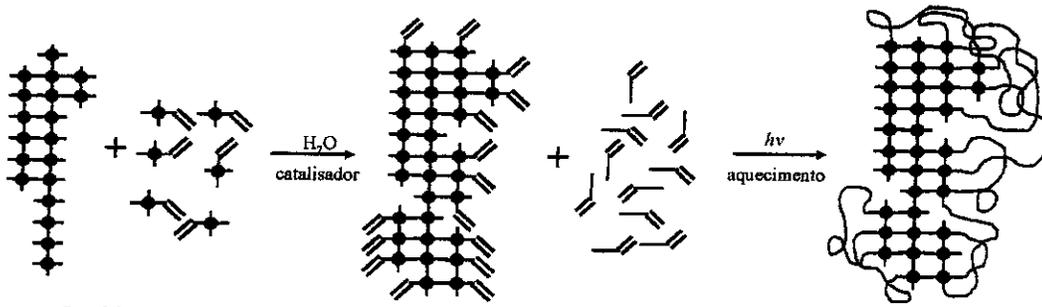


Esquema 5: Síntese do material híbrido a partir de reações de reticulação de alcóxidos metálicos (funcionalizados) (◆) pelo processo sol-gel com posterior reação de polimerização dos segmentos orgânicos.



Esquema 6: Síntese do material híbrido a partir de reações de reticulação, pelo processo sol-gel, de alcóxidos metálicos contendo polímeros orgânicos (w) em sua estrutura.

Híbridos baseados na formação de redes de óxidos de metais de transição (TMO). Uma das formas mais simples de se obter este tipo de material híbrido é através da utilização de um intermediário de alcóxido metálico funcionalizado, como no caso anterior (normalmente um alcóxido silano com funcionalidade orgânica em outro extremo da molécula). O substituinte alcóxido desta molécula interage com o TMO gerando uma ligação do tipo Metal–O–Si e o substituinte orgânico pode apresentar funções do tipo vinil, epoxi ou metacrilato as quais podem reagir com seus respectivos monômeros formando um polímero orgânico ao redor do segmento inorgânico, Esquema 7.



Esquema 7: Síntese de material híbrido preparado a partir de TMO (••••) e monômero ou polímero orgânico funcionalizado (—) utilizando-se uma camada de alcóxido silano (—) para a ligação do TMO na fase orgânica.

Filmes destes materiais híbridos, tanto da classe 1 como da classe 2, podem ser obtidos por vários processos. Os segmentos orgânicos podem ser introduzidos pela simples evaporação de uma solução de polímero orgânico, ou através de reações de polimerização a partir de monômeros orgânicos.

O método de obtenção da fase inorgânica é usualmente o processo sol-gel e consiste da hidrólise de alcóxidos metálicos, seguida de uma reação de policondensação, formando-se uma rede tridimensional como na Figura 1.3.

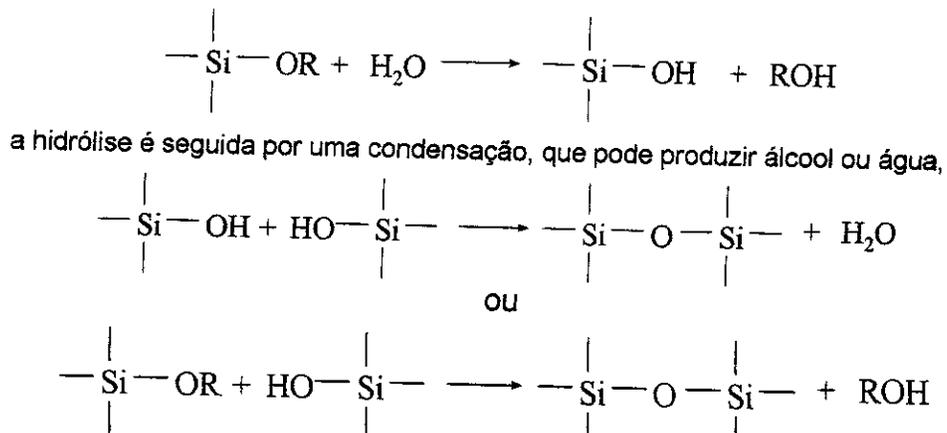


Figura 1.3: Esquema de obtenção de uma rede inorgânica pelo processo sol-gel

Após as reações de hidrólise e condensação, pode-se ter a formação de partículas coloidais ou de cadeias poliméricas lineares[19].

Segundo Livage[19], o termo sol é geralmente empregado para definir uma dispersão de partículas coloidais (dimensão entre 1 e 100 nm) estável em um fluido, enquanto que o gel pode ser visto como sendo o sistema formado pela estrutura rígida de partículas coloidais (gel coloidal) ou de cadeias poliméricas (gel polimérico) que imobiliza a fase líquida nos seus interstícios [20]. Desse modo, os géis coloidais resultam da agregação linear de partículas primárias (Figura 1.4a) que só ocorre pela alteração apropriada das condições físico-químicas da suspensão. Por outro lado, os géis poliméricos são, geralmente, preparados a partir de soluções onde se promovem as reações de polimerização. Nesse caso a gelificação ocorre pela interação (pontos de reticulação) entre as longas cadeias poliméricas lineares (Figura 1.4b).

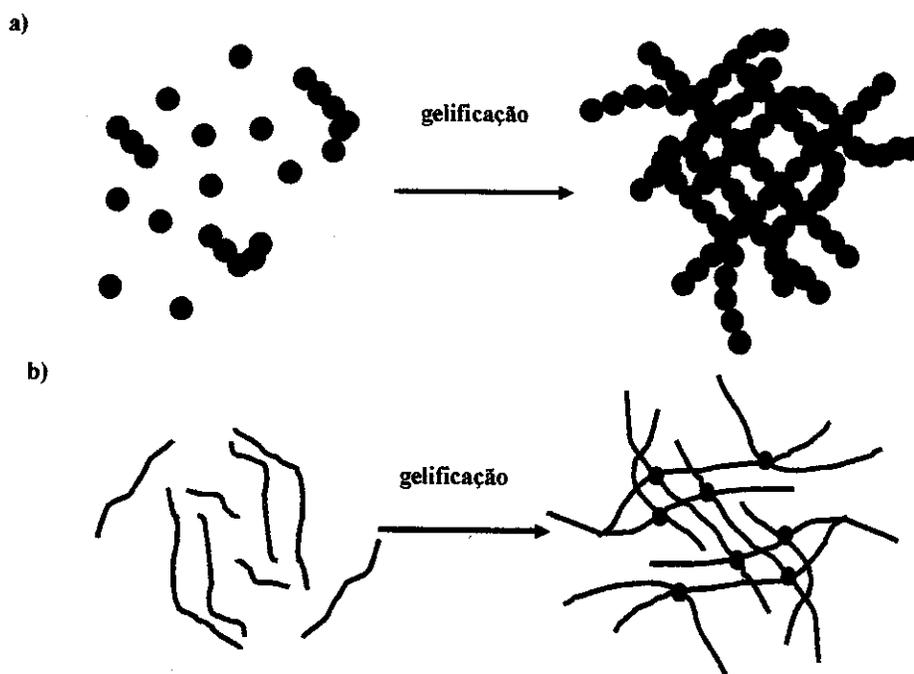


Figura 1.4: Esquema ilustrativo do processo de gelificação para sistemas coloidais (a) e poliméricos (b).

O processo sol-gel ocorre normalmente à temperatura ambiente. Devido à baixa temperatura de trabalho, menor que a temperatura de decomposição dos polímeros orgânicos, se torna viável a copolimerização do alcóxido metálico, possibilitando a formação de uma rede inorgânica na presença de um polímero orgânico.

Esse processo, conhecido pelos químicos há mais de um século [21], foi empregado pela primeira vez em escala industrial pela Schott Glass [22], para a deposição de camadas delgadas de óxidos sobre vidros. Na mesma época, Kistler [23] mostrou que a estrutura do gel não é destruída quando a secagem é efetuada em condições supercríticas. Isto permitiu demonstrar a existência do esqueleto estrutural sólido no interior dos géis e preparar corpos com porosidade superior a 95%, de grande interesse para isolamento térmico e acústico. No final dos anos 60, Dislich [24] mostrou a viabilidade de preparar vidros multicomponentes controlando-se a taxa das reações de hidrólise e condensação de alcóxidos, durante a transição sol-gel. Um grande desenvolvimento nesta área ocorreu em meados da década de 80, quando o grupo do Professor Schimdt [19] preparou materiais compósitos constituídos por géis inorgânicos impregnados por polímeros orgânicos e copolímeros, formados por ligações químicas entre cadeias poliméricas orgânicas e inorgânicas.

Muitas variáveis são importantes neste processo levando a diferenças no produto final. Pode-se citar: *i)* o tipo de alcóxido metálico usado, *ii)* a quantidade estequiométrica de água adicionada, *iii)* o pH do meio e *iv)* a temperatura. Por exemplo, quando se trabalha com tetraetoxissilano em pH abaixo de 2, a velocidade de transformação sol-gel é proporcional à concentração de H_3O^+ ; acima de pH = 7, a polimerização é extremamente rápida, levando à formação de partículas com diâmetro de 2 nm em poucos minutos. Em meio ácido, obtêm-se preferencialmente géis poliméricos, enquanto que em condições alcalinas é possível preparar géis particulados (coloidais) a partir do ajuste da força iônica do meio.

A limitação deste processo está no fato de que durante a cura do gel podem ocorrer fraturas devido à contração do material, causada pela evaporação dos solventes utilizados.

Na área de polímeros, o tetraetoxissilano (TEOS) pode ser usado como gerador da fase inorgânica, ou seja SiO_2 , em polimerizações *in situ* de elastômeros contendo tri- e dialcóxissilanos substituídos [25]. Schmidt [26] trabalhou com misturas de silanos e Wilkes e colaboradores [27] com misturas de silanos e poli(dimetilsiloxanos) com terminações silanóis ($\equiv\text{Si}-\text{OH}$), para obter vidros organicamente modificados. Um dos grandes triunfos desta área, está na diminuição da fragilidade de materiais cerâmicos e no aumento da resistência ao impacto de polímeros termofixos.

Recobrimentos híbridos resistentes foram desenvolvidos por Schmidt [28] para aplicações em ótica. Proteínas orgânicas foram incorporadas nestes géis para a fabricação de materiais biomoleculares e luminescentes [29]. Esses materiais são também matrizes importantes em sensores químicos e bioquímicos [30].

Surivet e colaboradores [31] prepararam híbridos de PDMS e polibutadieno hidrogenado (H-PBD) e observaram a formação de materiais com microfases contendo "clusters" ricos em silício (polissiloxano) e pontos de reticulação dispersos na fase oligomérica de H-PBD.

Philipp e Schmidt [32] compararam a influência da presença de alcóxidos de silício, titânio e zircônio sobre a síntese e propriedades de um epoxissilano e verificaram que os alcóxidos de zircônio e de titânio, além de sofrerem reação de hidrólise e condensação pelo processo sol-gel, também agem como catalisadores sobre a polimerização do epóxido. Verificaram também que a incorporação de poli(óxido de etileno) melhora a resistência ao risco do material formado.

Schmidt e Kasemann [33] prepararam nanocompósitos formados por materiais híbridos contendo unidades orgânicas e inorgânicas (normalmente epoxissilanos) combinados com partículas de Al_2O_3 , ZrO_2 e TiO_2 . Obtiveram um novo material multifuncional com alta resistência ao risco, anti-corrosivo e propriedades de “antifogging” e “antisoiling”.

Krug e Schmidt [34] também preparam nanocompósitos híbridos com aplicação em ótica, trabalhando com um metacrilato contendo dupla ligação (C=C) funcionalizado com alcoxissilano (metacriloxipropiltrimetoxissilano) em combinação com ácido metacrílico complexado com propóxido de zircônio.

Mascia e Kioul [35] prepararam materiais híbridos incorporando-se uma rede inorgânica de sílica (TEOS) em filmes de poliimida também pelo processo sol-gel. Dependendo da composição da solução de alcoxissilano (TEOS), diferentes morfologias podem ser obtidas, desde uma rede semi-interpenetrante de poliimida linear contendo uma cadeia altamente reticulada de sílica, até um sistema heterogêneo finamente disperso apresentando uma microestrutura co-contínua ou particulada.

Em escala de importância industrial, têm-se aplicações de membranas fazendo uso de suas propriedades estruturais, não simplesmente como uma simples barreira, mas como um substrato para imobilizar catalisadores (como enzimas) ou agentes complexantes específicos (como ligantes). Dentre estas aplicações, uma interconexão entre a eletroquímica e a tecnologia de membranas merece uma atenção especial como um meio para a solução de problemas nos processos de separação e síntese química. A produção de gases ultra puros, a remoção de traços de agentes tóxicos de misturas líquidas ou gasosas, o desenvolvimento de sensores químicos e biológicos, e a síntese de intermediários de reações químicas via imobilização de catalisadores por membranas numa célula eletroquímica, são as várias e promissoras áreas para o desenvolvimento dos processos eletroquímicos integrados com membranas [36]. Entretanto, até o

momento, pouco se investigou sobre membranas formadas a partir de materiais híbridos para processos de separação [37].

1.2-Processos de separação por membranas

As membranas poliméricas podem ser utilizadas em vários processos de separação como microfiltração (MF), ultrafiltração (UF), osmose inversa (OI), diálise (D), pervaporação (PV) e separação de gases (SG). Os processos se diferem na força motriz aplicada e na morfologia da membrana. A Tabela 1.2 apresenta os principais processos de separação com membranas [38-40].

Tabela 1.2: Mecanismos de separação dos processos de separação por membranas

PROCESSO	FORÇA MOTRIZ	MECANISMO DE SEPARAÇÃO
Microfiltração	pressão (10-100 kPa)	Rejeição por tamanho
Ultrafiltração	pressão (0,1-1MPa)	Rejeição por tamanho
Osmose Inversa	pressão (1-10 MPa)	Solubilidade/difusão
Diálise	concentração	Rejeição por tamanho
Eletrodiálise	potencial elétrico	rejeição pela membrana
Pervaporação	concentração	Solubilidade/difusão
Separação de gás	concentração	Solubilidade/difusão

A Figura 1.5 representa o processo de separação por membranas onde uma corrente de alimentação é fracionada em duas outras, uma de concentrado ou retido e uma de permeado.

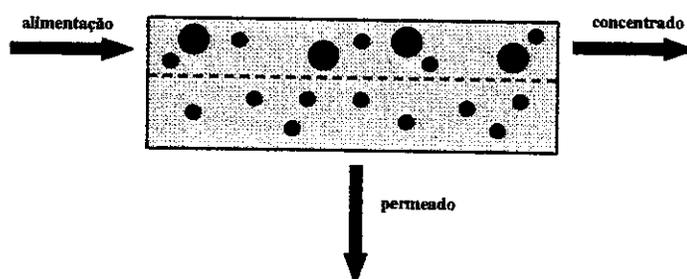


Figura 1.5: Representação esquemática do processo de separação com membrana, na qual uma corrente de alimentação é dividida em outras duas: permeado e concentrado.

As membranas sintéticas podem ser classificadas quanto ao tipo de material de que são formadas, orgânicas ou inorgânicas, ou quanto à sua estrutura morfológica, homogênea ou heterogênea, simétrica ou assimétrica [39-41]. A Figura 1.6 apresenta a estrutura morfológica das membranas homogêneas e heterogêneas.

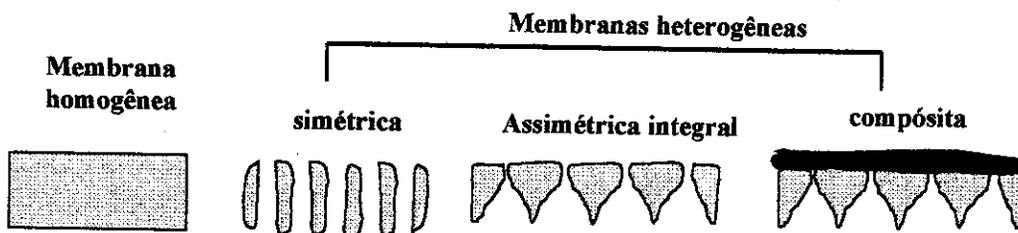


Figura 1.6: Representação esquemática da seção transversal de membranas com diferentes morfologias.

A formação de filmes finos por “casting” de uma solução polimérica e evaporação do solvente e/ou polimerização “*in situ*” pode produzir membranas homogêneas densas sem poros. Membranas homogêneas ou densas, consistem de um filme não poroso, no qual a separação dos componentes da solução de alimentação está diretamente relacionada à sua difusividade e concentração. O mecanismo de permeação é dado pelo processo de solubilidade/difusão [40]. Já as membranas compósitas são preparadas pela deposição de um filme fino polimérico sobre uma estrutura microporosa, normalmente assimétrica. Essa fina

camada depositada é responsável pela seletividade. Esses dois tipos de membranas, densas e compósitas, foram utilizadas nesta tese.

Em alguns processos de separação com membranas porosas, o material da membrana pouco interage com o permeante, entretanto, no caso de membranas densas, a separação é governada por uma combinação de fatores como, exclusão estérica e forças de interação (forças de atração e de repulsão) entre o polímero utilizado na membrana e os permeantes. Se a afinidade entre o soluto e a membrana for grande, a solubilidade dos permeantes na membrana pode acarretar um aumento da taxa de permeação. Se a interação entre eles for grande demais, pode acarretar a imobilização do permeante na matriz polimérica. Por outro lado, se a força de repulsão for grande, pode ocorrer a exclusão pela membrana de alguns componentes do processo de permeação [40-42].

Membranas com melhor desempenho são aquelas que combinam um alto fluxo e alta seletividade. Estas duas propriedades básicas são determinadas pelo tipo de material e espessura da membrana. O transporte de materiais através de uma membrana é mais rápido tanto menor a espessura da camada densa. Desta forma, muitos materiais interessantes só se transformam em membranas comercialmente viáveis na forma de compósitos, isto é, laminados contendo uma camada muito fina filtrante, depositada sobre um suporte poroso, que garante a estabilidade mecânica.

A permeabilidade e a seletividade são as duas formas básicas e mais importantes para a caracterização dos processos de separação por membranas.

A permeabilidade [43] é uma propriedade do material desde que depende da espessura da membrana e da pressão tão bem quanto da difusão e da solubilidade. A influência da difusividade e da solubilidade na permeabilidade de um gás em borracha natural é ilustrada na Figura 1.7 e 1.8 [44].

A seletividade é a habilidade da membrana em separar componentes de uma mistura, por exemplo, de gases. É sempre definida como a razão da permeabilidade dos gases e é outro parâmetro importante na caracterização de membranas. Desde que a permeabilidade consiste da solubilidade e da difusividade, a seletividade é baseada na diferença de solubilidade dos gases e na diferença da difusividade das espécies permeantes.

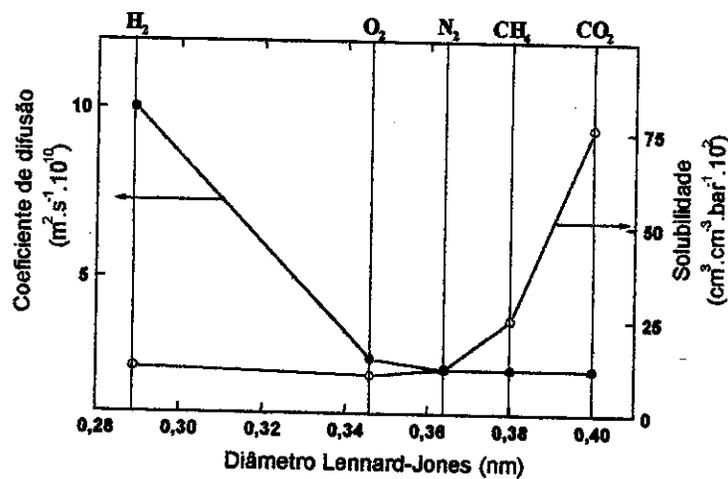


Figura 1.7: Difusão e solubilidade de vários gases em borracha natural em função do diâmetro molecular.

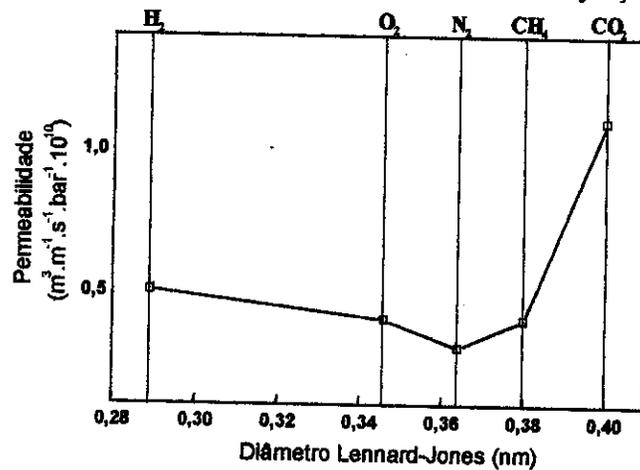


Figura 1.8: Permeabilidade de vários gases em borracha natural em função do diâmetro molecular.

Em geral, a solubilidade aumenta com o aumento da massa molar do polímero orgânico devido ao aumento da interação entre permeante e polímero. A difusividade diminui devido ao aumento de impedimentos estéricos.

Dependendo do tamanho das partículas a serem separadas e de sua interação com o material que compõe a membrana, pode-se ter diferentes permeabilidades desses materiais e com isso uma melhor seletividade.

A escolha do material polimérico, determina o desempenho da membrana. Geralmente, polímeros vítreos são mais usados em processos de separação de gases, portanto a seletividade é controlada pelos diferentes coeficientes de difusão dos permeantes. No caso de separação de vapores orgânicos e ar, a seletividade é baseada nas diferenças de solubilidade ou sorção entre o ar e o vapor no material de que é composta a membrana. A sorção da maioria dos vapores orgânicos nos polímeros é ordens de magnitude maior que a do ar. Vapores orgânicos são as espécies preferencialmente permeantes devido ao maior grau de sorção embora sua difusividade seja menor que a difusividade do oxigênio ou nitrogênio.

Enquanto a composição química da membrana é responsável pelo mecanismo de solubilidade-difusão das membranas orgânicas, em membranas inorgânicas, a separação ocorre principalmente devido a diferença de tamanho de moléculas permeantes.

A combinação de polímeros orgânicos com polímeros rígidos inorgânicos pode produzir materiais com características intermediárias interessantes para a aplicação de membranas. O polímero inorgânico pode ser gerado "in situ" pelas reações de hidrólise e condensação numa solução do polímero orgânico. Tem-se então, uma rede semi-interpenetrante (semi-IPN) com características intermediárias dos polímeros orgânicos e inorgânicos, sendo formada por duas fases ou componentes dispersos continuamente, onde um permeante qualquer tem a possibilidade de atravessar de um lado a outro da membrana aproveitando

as características de permeação do componente mais conveniente. Ao mesmo tempo, o componente da membrana menos permeável pode impor restrições físicas vantajosas ao material como um todo. Pode, por exemplo, impedir a dissolução ou intumescimento excessivo do componente “ativo” da membrana na presença de um permeante e aumentar a seletividade.

Híbridos orgânico-inorgânicos são ótimos materiais para suprir as necessidades e falhas de cada uma das membranas puramente orgânicas ou puramente inorgânicas, podendo apresentar propriedades favoráveis de permeabilidade, seletividade e estabilidade térmica [45].

1.2.1-Processos de separação de gases por membranas.

Sabe-se que moléculas de diferentes tipos de gases podem se diferenciar através de seus diâmetros. Por exemplo, o diâmetro em Å de alguns gases está relacionado abaixo [46].

$$H_2 = 2,34 ; O_2 = 2,92 ; CO_2 = 3,23 ; N_2 = 3,64 \text{ e } CH_4 = 3,8$$

Teoricamente, qualquer um destes gases tendo diâmetros diferentes poderiam ser separados com base nas diferenças de tamanho. Entretanto, conseguir atingir esse objetivo é extremamente difícil, particularmente quando essas diferenças são relativamente pequenas.

Os processos de separação de gases tem como mecanismo de transporte e seletividade, na maior parte dos casos, a solubilidade e difusão dos componentes da mistura envolvida através da membrana, exigindo membranas densas, sem poros. A escolha dos materiais utilizados para a preparação de camadas seletivas é de fundamental importância e decisiva no processo de separação.

O uso de membranas para a produção de nitrogênio tem aumentado rapidamente. Membranas comerciais apresentam seletividade de O_2/N_2 por volta de 3,5 a 5,5 e são capazes de produzir nitrogênio com mais de 99% de pureza. O

oxigênio pode ser usado em aplicações médicas, processos de combustão e oxidação e no tratamento de detritos orgânicos.

Dióxido de carbono, água e sulfeto de hidrogênio, são componentes presentes no gás natural e devem ser removidos com o objetivo de manter a qualidade das tubulações dentro das especificações. As membranas oferecem uma alternativa promissora em relação às técnicas mais estabelecidas de separação, especialmente quando grandes concentrações de CO_2 estão presentes como rejeitos de misturas gasosas. No caso de membranas, as vantagens estão concentradas no baixo capital de investimento e baixo custo de manutenção. Outras aplicações são a recuperação de hidrogênio (H_2) dos hidrocarbonetos gasosos utilizados nas refinarias e na produção de amônia, e a separação de H_2 de monóxido de carbono (CO) que é usado numa variedade de processos petroquímicos e metalúrgicos.

Membranas usadas para a separação de gases são usualmente feitas de polímeros, como derivados de celulose, polissulfonas, siliconas, poli(vinil álcool), poliamidas e poliimidas. Os módulos consistem na maior parte de fibra oca ou espiral. As fibras ocas tem a vantagem de apresentar uma maior relação de superfície-volume em relação a outras geometrias.

A Monsanto tem usado membranas de polissulfona devido à alta seletividade a gases apresentada por este polímero, e ao fato de que membranas assimétricas de fibra oca podem ser facilmente preparadas com polissulfona. Para maximizar o fluxo de gases, a camada superficial da membrana assimétrica deve ser a mais fina possível, entretanto, defeitos devem ser evitados devido à dramática queda de seletividade. Por esta razão, a Monsanto recobre suas membranas assimétricas de polissulfona com borracha de silicone altamente permeável para fechar esses defeitos.

A separação de gases por membranas é ainda uma técnica nova. A separação dos componentes do ar atualmente apresenta um fator de 2 a 4 vezes mais eficiente que em 1985 [47].

As membranas do futuro devem apresentar alto fluxo e alta seletividade. Estas duas propriedades são determinadas pelo material de que a membrana é feita e pela espessura da camada seletiva. Com isto, os processos de separação de gases por membranas se tornarão mais competitivos que os processos convencionais de separação como a destilação e a adsorção.

1.2.2-Processos de separação por ultrafiltração (UF) e nanofiltração(NF).

Para várias aplicações, estes processos permitem um controle efetivo do meio ambiente, através da purificação de diferentes rejeitos.

Muitas das aplicações de UF e NF podem ser encontradas [48-51]:

- na reciclagem de tintas eletroforéticas;
- no tratamento da água de esgotos, rejeitos aquosos e emulsões água/óleo usadas na limpeza de metais com óleos lubrificantes;
- na purificação de água para indústrias farmacêuticas;
- na separação de nitrato em nascentes de água;
- na concentração de leite e pré-concentração de proteínas existentes no leite;
- na clarificação de sucos e vinhos e concentração de gelatinas;
- na separação parcial de água de argilas antes da centrifugação;
- na separação de complexos ligantes de proteínas não complexadas.

Um dos usos mais freqüentes dos processos de UF está na indústria de alimentos, por exemplo, na recuperação de lactalbumina e lactoglobulina de soro

de queijo [49-52], para a pré concentração de leite antes de se produzir queijo e para a clarificação de sucos de frutas [48-50].

Já os processos de nanofiltração são relativamente novos, apresentando duas características importantes:

- (i) a capacidade de fracionamento de diferentes componentes orgânicos em solução aquosa, com corte de massa molar numa faixa de 300 –1000 g/mol.
- (ii) a capacidade de fracionamento de íons (ânions) de baixa massa molar, com tamanhos e valências diferentes.

Com as membranas de osmose inversa rejeitando materiais menores que 300 g/mol e as de UF de materiais com massa molar acima de 5000 g/mol, foi necessária a introdução de um novo tipo de membrana. Essas membranas intermediárias foram chamadas de nanofiltros, as quais tem a capacidade de rejeitar sais de maior massa molar e compostos orgânicos.

Aplicações para estas membranas são encontradas na recuperação de efluentes contaminados com solventes e na separação de nitrato em nascentes de água. Atualmente o nível permitido de nitrato em águas é de 50 mg/l. A nanofiltração é uma solução interessante pois tem a capacidade de discriminar entre ânions de diferentes tamanhos e valências. Por exemplo, as membranas de nanofiltração NF-40 [53] e Desal-5 [54] apresentam uma rejeição a íons sulfato significativamente maior que a íons cloreto.

Membranas usadas para ultra- e nanofiltração são usualmente feitas de polímeros, como ésteres celulósicos, polissulfonas, poli(álcool vinílico), poliamidas, poli(fluoreto de vinilideno) e poli(éter imida).

1.2.3-Processos de separação por pervaporação.

A separação de misturas líquidas por pervaporação, de acordo com o processo de solubilidade/difusão, está relacionada com interações específicas

entre os constituintes da solução e o polímero da membrana. Dependendo do material de que a membrana é formada, a pervaporação pode ser usada diretamente para remoção de água (desidratação) de uma solução orgânica aquosa, ou na remoção seletiva com concomitante enriquecimento do componente orgânico [55].

Entretanto, apesar do grande número de aplicações de processos por pervaporação, o mecanismo de transporte ainda não foi claramente elucidado. Normalmente, os modelos de solubilidade/difusão [56] e fluxo através de poros [57] são usados para descrever o transporte de massa. De uma forma geral, o processo de separação é afetado pela sorção preferencial de um dos componentes através da membrana, e pela rápida desorção do vapor do outro lado da membrana [58].

Hoje em dia, grande parte das membranas para processos de pervaporação são do tipo compósitas. A camada densa seletiva com espessura entre 0,5 a alguns microns é suportada por outra membrana porosa que lhe confere apenas resistência mecânica, sem influência ao fluxo e à seletividade do permeado, tendo usualmente, uma membrana de ultrafiltração do tipo assimétrica. Materiais inorgânicos como, cerâmicas, metais e grafite, e orgânicos como, polissulfona, poli(acrilonitrila), poli(éter imida) são usados como suporte poroso, onde polímeros de poli(acrilonitrila) (PAN) se sobressaem mais. Esses suportes porosos normalmente são depositados sobre fibras de poliéster para melhorar a sua resistência mecânica.

Ao contrário dos suportes poliméricos orgânicos os quais são produzidos pelo processo de inversão de fases, diferentes técnicas são usadas para a preparação da camada seletiva densa. A mais comum empregada é aquela na qual uma solução polimérica contendo grupos funcionais e agentes de reticulação é depositada no topo do suporte poroso assimétrico. O solvente é evaporado formando um filme denso, não poroso. Através de tratamento térmico, reações de

reticulação são induzidas tomando a membrana densa insolúvel. Uma outra alternativa é mergulhar o suporte poroso em uma solução de um polímero reativo e então recobrir a membrana com outra solução de outro polímero com grupos reativos para a solução de polímero inicial (policondensação interfacial), formando uma densa e fina camada na interface das duas soluções (camadas de amida ou éster). Técnicas mais avançadas também podem ser aplicadas expondo o filme polimérico a efeitos de radiação ionizante, ultravioleta, feixe de elétrons ou irradiação- γ , além da possibilidade de formação de filmes por plasma. Os materiais mais comuns para o preparo destas membranas são as poliamidas, os ésteres celulósicos, poli(álcool vinílico) e polissulfonas.

Dentre algumas das aplicações para os processos de pervaporação podemos mencionar o uso de:

A) Membranas hidrofílicas as quais preferencialmente absorvem e transportam água, mas excluem e retêm substâncias hidrofóbicas (orgânicas). Deste modo, tais membranas são empregadas na remoção de água:

- na desidratação de soluções orgânicas aquosas em geral;
- na quebra de azeótropos organo-aquosos;
- na remoção contínua de água de misturas de reação;
- na pré-concentração de orgânicos de baixa massa molar na indústria alimentícia.

B) Membranas organofílicas compostas de grupos hidrofóbicos e que preferencialmente absorvem substâncias orgânicas, mas retém água. Desta forma, atua removendo substâncias voláteis orgânicas de água:

- na recuperação de substâncias orgânicas de soluções aquosas diluídas;
- na purificação de rejeitos industriais aquosos;

- na pré-concentração e recuperação de componentes aromáticos da indústria alimentícia.

C) Membranas que não são nem completamente hidrofílicas nem com características organofílicas, as quais preferencialmente absorvem e transportam um componente orgânico ou uma classe de substâncias orgânicas específicas. Estas membranas são muito úteis para separação orgânico-orgânico:

- na remoção de metanol de outras misturas com substâncias orgânicas;

- na remoção de etanol de outras misturas com substâncias orgânicas.

Membranas de PEBA[®] 4033 [59] vêm sendo utilizadas com sucesso na separação por pervaporação de sistemas água/fenol. Um problema freqüente é porém o intumescimento excessivo na presença de teor elevado de fenol. A minimização de seu poder de intumescimento pela introdução de um polímero inorgânico rígido de sílica pode favorecer a formação de uma camada mais seletiva, e este é um dos tópicos investigados neste trabalho.

1.3-Aplicações de materiais híbridos em conjunto com processos de separação por membranas.

Guizard e Lacan [60] prepararam materiais híbridos de heteropolissiloxanos (através da reação de 3-aminopropilmetildietoxissilano ou 3-aminopropiltrietoxissilano com cloreto de tereftaloíla), formando-se membranas com aplicação na separação de gases (seletividade $H_2/CH_4 = 130$), em nanofiltração (com corte da ordem de 700 g/mol e rejeição de 30% de NaCl) e possibilidade de aplicação como sensores de pH também.

Smaïhi e colaboradores [37] prepararam membranas a partir de materiais híbridos formados por organoalcoxissilanos (difenildimetoxissilano, feniltrimetoxissilano e tetrametoxissilano) com possibilidade de aplicação em separação de gases com seletividade CO_2/N_2 de aproximadamente 15, o que é maior que as membranas de oligossiloxanos (com amidas, $CO_2/N_2 \approx 3,5$ [61] e

com PDMS $CO_2/N_2 \approx 11,3$ [62]) com formação de um material homogêneo na escala de 10-100 Å , devendo a permeabilidade dos gases seguir o modelo de solubilidade/difusão.

Dirè e colaboradores [63] desenvolveram membranas de $Si(OEt)_4/MeSi(OEt)_3$ (TEOS/MTES) para separação de gases Ar, He e N_2 , sendo que o desempenho destas membranas híbridas foi melhor que o das membranas puramente de SiO_2 .

Lacan e colaboradores [64] desenvolveram membranas preparadas a partir de materiais híbridos contendo TEOS, 2-(trimetoxissilil)etil-2-piridina e cloreto de N-trimetoxissililpropil-N-N-N-trimetilamônia onde tais membranas apresentaram transporte facilitado de íons. Kogure e colaboradores [65] também descreveram a obtenção de membranas a partir da reação de 3-aminopropilmetildietoxissilano (APDS) com cloreto de tereftaloíla com aplicação em troca iônica.

Loy e colaboradores [66] prepararam materiais híbridos de polissiloxanos contendo hidrocarbonetos (fenileno e hexadieno) pelo processo sol-gel utilizando-se catálise ácida e básica, obtendo um material extremamente hidrofóbico e termicamente estável (decomposição acima de 250 °C). Eles verificaram que a porosidade do material podia ser controlada através da escolha do material orgânico de partida e do tipo de catalisador utilizado, com tamanho médio de poros entre 2 e 50 nm. O material final apresentou-se altamente reticulado, sendo que os híbridos formados a partir de hexadieno (grupos mais flexíveis) eram mais reticulados que os híbridos formados a partir de fenileno (grupos mais rígidos).

1.4- Condutividade iônica

Um segundo ramo, além de membranas, para a aplicação dos materiais híbridos investigado neste trabalho é o dos condutores iônicos.

O primeiro trabalho utilizando um eletrólito polimérico foi desenvolvido por Wright e colaboradores [67] em 1976. O material estudado foi o poli(óxido de

etileno) (PEO) contendo sais inorgânicos dissolvidos na matriz polimérica. Este novo material apresentava condutividade iônica de 10^{-8} a 10^{-9} S.cm⁻¹ na temperatura ambiente e 10^{-4} S.cm⁻¹ a 100°C (estado de fundido). Entretanto, o desenvolvimento dos polímeros condutores iônicos começou a aumentar, somente após a utilização deste material em baterias de alta densidade de energia, proposta por Armand e colaboradores [68].

Ultimamente, novos complexos poliméricos apareceram na tentativa de melhorar o desempenho da condutividade iônica, especialmente à temperatura ambiente, mas o princípio permanece o mesmo: o sal é dissolvido em uma solução de uma matriz polimérica com interação direta dos cátions do sal com heteroátomos da cadeia polimérica, geralmente "O" ou "N", produzindo uma solução condutora.

Os eletrólitos sólidos poliméricos apresentam propriedades muito atraentes, como por exemplo: possibilidade de formação de filmes finos e flexíveis, bom contato físico com os eletrodos, uma grande variedade de modificações químicas e baixo custo. A maioria dos trabalhos realizados em eletrólitos poliméricos têm sido baseada nos poliéteres, como por exemplo, o poli(óxido de etileno) (PEO), e poli(óxido de propileno) (PPO). Além destes materiais existem vários outros, dentre os quais estão os eletrólitos poliméricos formados a partir da polimerização de iminas $\text{CH}_3\text{-CH=NH}$ resultando nas poliaminas $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH})_n$; os poli(sulfetos de etileno) $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_n$; os poliésteres; a poli(vinil pirrolidona), PVP; os poli(β -propiolactona), PPL e os polissilanos.

Para que um eletrólito polimérico apresente um bom desempenho, a macromolécula deve possuir no mínimo três características essenciais:

- (i) átomos ou grupos, usualmente na cadeia principal, com suficiente poder de doar elétrons (basicidade de Lewis) para formar coordenação com o cátion,

- (ii) uma distância aceitável entre os centros de coordenação para permitir a formação de ligações iônicas múltiplas intrapolímero, e
- (iii) baixa energia de rotação nos átomos da cadeia principal e alta flexibilidade da cadeia polimérica para facilitar o movimento segmental.

Nos últimos anos, os eletrólitos poliméricos baseados em sais de lítio (LiClO_4 , LiSO_3CF_3 , etc..) dissolvidos em uma matriz polimérica, vêm recebendo grande atenção devido ao seu alto potencial em aplicações em dispositivos eletroquímicos, como por exemplo, baterias recarregáveis de lítio, dispositivos eletrocromáticos, capacitores eletroquímicos e outros. Os primeiros eletrólitos estudados foram os cristais inorgânicos, como Li_3N e AgI , com condutividade iônica de 200 S.cm^{-1} e a β -alumina com faixa de condutividade iônica de 10^{-3} a 1 S.cm^{-1} . Estes eletrólitos foram utilizados no desenvolvimento de supercondutores iônicos e baterias [69]. No entanto, a processabilidade de cristais inorgânicos é bastante complicada, sendo este um dos principais inconvenientes para a sua aplicação em larga escala. A complexidade de preparação e de produção do dispositivo estimularam o interesse nos eletrólitos amorfos que são facilmente preparados e manipulados [70].

Usualmente as condutividades de eletrólitos poliméricos se situam numa faixa de 10^{-6} - $10^{-8} \text{ S.cm}^{-1}$, à temperatura ambiente, subindo para 10^{-3} - $10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$ a 100°C . Em todos os casos, existe uma composição ótima para uma determinada temperatura de trabalho. Uma comparação entre eletrólitos poliméricos com outros materiais condutores eletrônicos é apresentada na Figura 1.9, demonstrando que esses polímeros apresentam valores de condutividade comparáveis aos dos semicondutores.

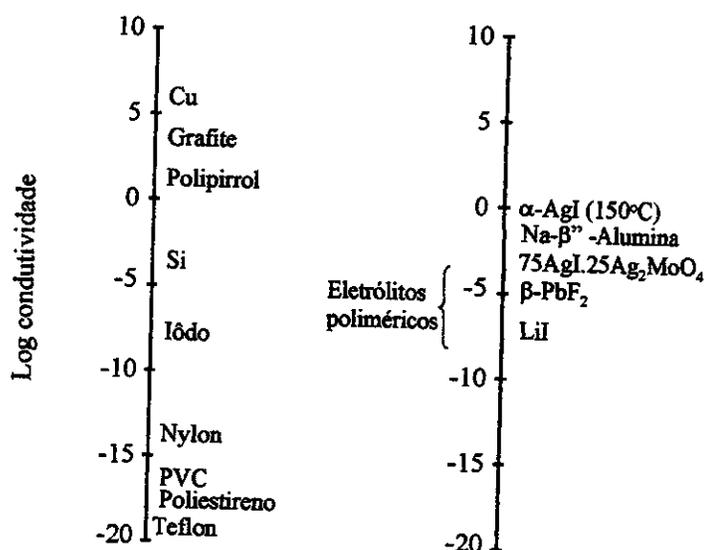


Figura 1.9: Valores de condutividade para condutores eletrônicos (esquerda) e iônicos (direita) a 25°C.

Os requisitos fundamentais para a aplicação dos eletrólitos poliméricos em dispositivos eletroquímicos são: janela de estabilidade eletroquímica larga ($\approx 4,0$ V) que corresponde à faixa de potencial em que o dispositivo eletroquímico pode trabalhar sem que ocorra degradação do eletrólito (o material deve possuir inércia química durante o processo redox de interesse), alta condutividade iônica ($\sigma > 10^{-6}$ S.cm⁻¹) e estabilidade térmica até pelo menos 100 °C.

Atualmente, novos materiais vêm sendo desenvolvidos na tentativa de se obter uma matriz polimérica com menor grau de cristalinidade. Isto pode ser obtido através da adição de plastificantes, como por exemplo, carbonato de propileno, propileno glicol, etc [71]. A obtenção de blendas e de copolímeros com PEO também é de grande interesse, pois visa tanto a diminuição da sua cristalinidade, quanto melhoras na sua processabilidade [72].

Olsen e colaboradores [73] investigaram a condutividade iônica de um eletrólito polimérico híbrido, em função da temperatura e da concentração do sal. O eletrólito híbrido constituído de poliéteres com carbonato de propileno e LiAsF₆

foi comparado a um eletrólito gel. Um eletrólito gel pode ser considerado como sendo um eletrólito líquido, contendo uma matriz polimérica que não necessariamente contribui para a condução iônica. A condutividade iônica em função da temperatura neste trabalho, apresentou um máximo à temperatura ambiente (10^{-3} S.cm⁻¹). A energia de ativação do sistema aumentou com a concentração de sal, indicando que, em altas concentrações de sal, a condutividade iônica é dominada por agregados iônicos, impedindo parcialmente a mobilidade dos íons.

Revaine e colaboradores [74] prepararam eletrólitos sólidos através da mistura de TEOS, TMOS e PEO, obtendo um material híbrido com condutividade da ordem de 10^{-5} S.cm⁻¹, quando sais de lítio foram adicionados à essa mistura, produzindo assim, uma nova família de silicatos organicamente modificados.

Segundo Michaels [36] existem algumas propostas excitantes, ainda não exploradas, para a preparação de materiais interligados em processos eletroquímicos e processos de transporte/catalíticos, os quais podem levar a novas rotas de síntese orgânica, ou remoção de substâncias tóxicas de resíduos.

O desenvolvimento de membranas íon-seletivas, finas com alta permeabilidade, tem revolucionado os processos eletroquímicos convencionais, tais como, a produção de soda cáustica e cloro pela eletrodialise de sais. Ainda, o uso potencial dos processos eletrolíticos com membranas podendo permitir separações de líquidos e gases, e transformações químicas, poderia ser muito mais explorado. Praticamente, o único processo de separação eletroquímico usado comercialmente é a eletrodialise, a qual tem sua principal aplicação em dessalinização de água e concentração de eletrólitos, mas há uma tendência crescente para a combinação de membranas e os processos eletroquímicos.

1.4.1- Espectroscopia de impedância

Um dos métodos de se analisar a condutividade iônica de eletrólitos sólidos é o baseado na teoria desenvolvida por MacDonald [75-76] para a impedância a.c. (corrente alternada) de uma célula contendo dois eletrodos.

A corrente alternada análoga à lei de ohms ($E=IR$) é:

$$E=IZ \quad (1)$$

onde E e I são as amplitudes de onda para a diferença de potencial e corrente, respectivamente, e Z é a impedância. A Figura 1.10 representa a curva típica (senoidal) da voltagem "E" aplicada através de um circuito e a corrente a.c. resultante "I".

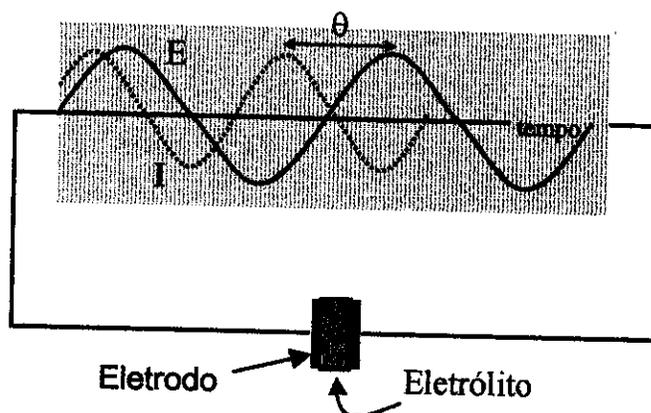


Figura 1.10: Onda senoidal a.c. para um determinado potencial aplicado E e a corrente resultante I . A corrente pode ser descrita pela equação $I = A \sin(\omega t + \theta)$, onde I é a corrente, ω é a frequência, A é a amplitude máxima e θ é a diferença de fase.

A curva senoidal da corrente difere da tensão tanto na amplitude como na fase. Através de um tratamento vetorial da corrente, pode-se tirar informações em termos do ângulo de fase (θ) como da magnitude de I , obtendo-se os valores para a impedância complexa, Z^* , a qual pode ser expressa através de suas componentes real, Z' e imaginária Z'' [77].

Um arco característico semicircular é então obtido através do gráfico de Z' em função de Z'' , Figura 1.11, representando os vários processos que podem

estar ocorrendo durante a aplicação do potencial E (ex. condução iônica, capacitância de dupla camada, resistência interfacial, etc.).

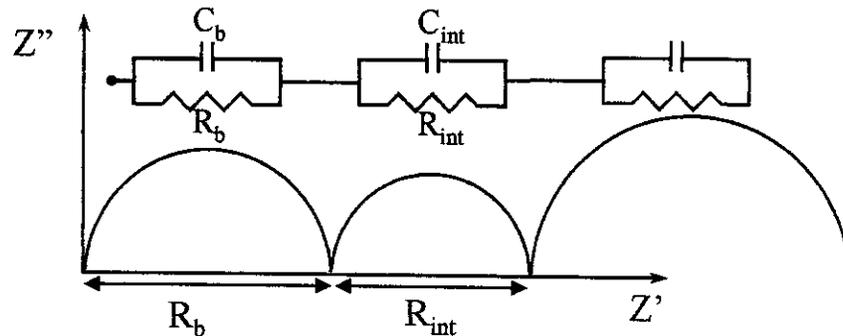


Figura 1.11 - Diagrama de impedância complexa com os respectivos circuitos resistor/capacitor equivalentes para um eletrólito polimérico.

A curva de impedância complexa consiste de um arco localizado a altas frequências equivalente à capacitância (C_b) e resistência (R_b) do eletrólito polimérico. Através da interseção deste arco no eixo real (Z') é possível obter a resistência do eletrólito e conseqüentemente sua condutividade através da equação (2):

$$R = \rho \frac{l}{A} \quad (2)$$

onde R é a resistência obtida através da interseção do arco no eixo real (Z'), ρ é a condutividade, l e A são a espessura e a área do eletrólito polimérico, respectivamente.

Um segundo arco pode ser observado, associado à capacitância C_{int} e resistência R_{int} , relacionado à condutividade que ocorre na interface eletrodo/eletrólito. E assim segue a curva de $Z' \times Z''$ apresentando outros arcos correspondendo à capacitância de dupla camada, a condutividade do eletrodo etc.

2.OBJETIVO

2.OBJETIVOS

O objetivo desta tese é a preparação de materiais híbridos orgânico-inorgânicos visando sua aplicação em processos de separação por membranas e como condutores iônicos.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1-Preparação das membranas.

3.2-Characterização das membranas com relação ao tipo de aplicação.

3.3-Characterização das membranas com relação a suas propriedades estruturais.

3. PARTE EXPERIMENTAL

Este trabalho envolve a preparação de dois tipos de membranas: (1) aquelas constituídas de um copolímero orgânico comercial de poliamida-*b*-poliéter (PEBAX®) e de uma rede inorgânica de sílica, obtida a partir da reação de hidrólise e condensação de tetraetoxissilano (TEOS) e (2) aquelas obtidas a partir da reação de poli(propileno glicol-*b*-etileno glicol-*b*-propileno glicol) *bis*-(2-amino propil éter), com massa molar de 900 g/mol e 2000 g/mol (PAPE 900 e PAPE 2000 respectivamente) com 3-glicidoxipropiltrimetoxissilano (GPTMS), formando um precursor híbrido, o qual é posteriormente reticulado através do processo sol-gel. Eventualmente TEOS também é adicionado neste segundo tipo de membranas. As estruturas dos reagentes e sua procedência podem ser observadas no Anexo 1.

A caracterização estrutural das membranas foi efetuada utilizando-se técnicas de espectroscopia no infravermelho (IV) e ressonância magnética nuclear (RMN) de próton, silício e carbono. As propriedades físicas das membranas foram caracterizadas por análise dinâmico-mecânica (DMA), difratometria de raios-X, microscopia eletrônica de varredura (SEM) e de transmissão (TEM) e microscopia de força atômica (AFM). As membranas foram também caracterizadas em relação ao tipo de aplicação, fazendo-se uso de medidas de sorção de solventes, condutividade iônica e processos de separação por membranas (nanofiltração, separação de gases e pervaporação).

3.1-Preparação das membranas.

3.1.1-Membranas preparadas a partir de PEBAX® e tetraetoxissilano (TEOS).

Trabalhou-se com dois tipos diferentes de copolímero bloco: o PEBAX® 1657, que é um copolímero bloco hidrofílico, constituído de poli(óxido de etileno-*b*-amida-6) e o PEBAX® 4033 que é um copolímero bloco hidrofóbico, constituído

de blocos de poli(óxido de propileno) e/ou poli(óxido de tetrametileno) e de poliamidas.

Cabe ressaltar aqui que durante toda a tese as membranas de PEBAX[®] e sílica são representadas em função da concentração de TEOS (15 ou 25%) adicionada ao copolímero bloco, porém o filme final é constituído por uma mistura de PEBAX[®] e SiO₂.

As soluções desses copolímeros com e sem TEOS foram preparadas de acordo com o procedimento abaixo:

PEBAX[®] 1657: Grânulos deste copolímero bloco foram dissolvidos em 1-butanol, deixando-os em refluxo por 4 dias. Foi preparada uma solução 3% em massa do PEBAX[®] 1657. A partir desta solução preparou-se uma mistura contendo 15% e outra 25% de TEOS em relação à massa do copolímero bloco. Quantidade estequiométrica de água (TEOS:H₂O 1:4) contendo HCl (0,15M) como catalisador, foi adicionada, mantendo-se a solução sob agitação por 24 horas. Esta solução foi colocada em placas de Petri, em estufa a 70°C até formação de um filme fino denso. Colocaram-se os filmes em estufa a vácuo a 70°C até eliminar todo o solvente colocando-os posteriormente em dessecador a vácuo.

PEBAX[®] 4033: Grânulos deste copolímero bloco foram dissolvidos em uma mistura contendo 70% de 1-butanol e 30% de 1-propanol deixando-os sob refluxo por 4 horas. Foi preparada uma solução 7% em massa de PEBAX[®] 4033. Os passos seguintes para preparação dos híbridos contendo TEOS foram idênticos aos usados para o PEBAX[®] 1657.

Procederam-se então as medidas de permeabilidade/seletividade de gases para as membranas de PEBAX[®] 4033 e 1657 e de sorção de solventes orgânicos e pervaporação de fenol para as membranas de PEBAX[®] 4033.

3.1.2- Membranas preparadas a partir da reação de poli(propileno glicol-*b*-etileno glicol-*b*-propileno glicol) bis-(2-amino propil éter) (PAPE) com 3-glicidoxipropiltrimetoxissilano (GPTMS) e TEOS.

Trabalhou-se com várias relações molares entre poli(propileno glicol-*b*-etileno glicol-*b*-propileno glicol) bis-(2-amino propil éter), 3-glicidoxipropiltrimetoxissilano e tetraetoxissilano, conforme mostrado na Tabela 3.1.

Tabela 3.1: Relação molar das amostras contendo poli(propileno glicol-*b*-etileno glicol-*b*-propileno glicol) bis-(2-amino propil éter) com 3-glicidoxipropiltrimetoxissilano e tetraetoxissilano.

PAPE 900	PAPE 2900	GPTMS	TEOS
1	0	2	0
1	0	4	0
1	0	2	2
1	0	2	4
1	0	4	2
1	0	4	4
0	1	4	0
0	1	8	0
0	1	16	0
0	1	2	2
0	1	4	4
0	1	8	4
0	1	8	8

Foi preparada uma solução 20% de PAPE em THF. Misturou-se o GPTMS deixando-se a solução sob agitação por 24 horas. Adicionou-se TEOS na relação descrita na Tabela 3.1. Uma solução aquosa de HCl (0,15M) foi adicionada como catalisador na relação estequiométrica (GPTMS:H₂O = 1:3 e TEOS:H₂O=1:4) mantendo-se a solução sob agitação por mais 24 horas para garantir a

polimerização dos grupos alcoxissilanos do GPTMS e do TEOS. As amostras foram colocadas em placas de Petri de Teflon®, tampadas por 24 horas. Em seguida, retirou-se a tampa e deixou-se evaporar o solvente à temperatura ambiente. Os filmes foram colocados em estufa a vácuo a 70°C até eliminar todo o solvente. A reação de formação do material híbrido é esquematizada no Anexo 2.

Procederam-se, então, os ensaios de sorção de água, permeabilidade/seletividade de gases, nanofiltração e condutividade iônica (com adição de sais de LiClO_4).

O critério usado para identificação das amostras híbridas foi o seguinte. No caso de trabalhar-se com uma amostra preparada a partir da reação de 1 mol de PAPE 900 g/mol com 4 moles de GPTMS para formar o precursor híbrido e posterior adição de HCl 0,15M, o material híbrido formado é representado pela sigla: PAPE900/GPTMS = 1/4 e assim sucessivamente.

3.2- Caracterização das membranas com relação ao tipo de aplicação.

3.2.1- Permeabilidade e seletividade de gases.

Para as medidas de permeabilidade de gases nas membranas foi necessária a confecção do sistema descrito na Figura 3.1.

Filmes dos polímeros em estudo preparados nos itens 3.1.1 e 3.1.2 foram colocados na célula de permeabilidade, passando-se gás sob pressão de 5 kgf/cm^2 . O fluxo através da membrana foi medido com o auxílio de um fluxômetro de bolhas. Cuidado especial foi tomado para se evitar medidas errôneas do fluxo antes que se atingisse o estado estacionário ("steady state"). Para tanto, as medidas foram repetidas de hora em hora até que houvesse reprodutibilidade do fluxo com uma diferença mínima entre uma medida e outra.

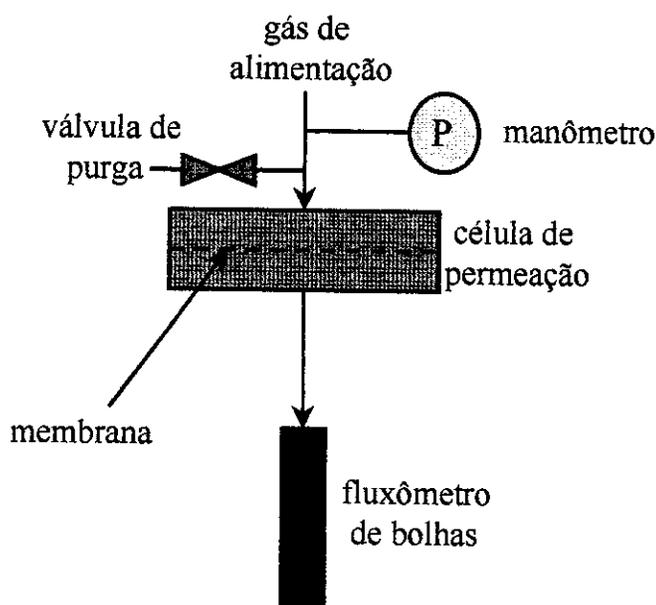


Figura 3.1: Descrição do sistema para medidas de permeabilidade de gases montado no laboratório.

3.2.2-Sorção.

Filmes de PEBAX[®] 4033 contendo sílica foram secos e colocados em contato com água, metanol, etanol, n-propanol e fenol a 50°C ($\pm 0,1^\circ\text{C}$) até massa constante, determinando-se a porcentagem de massa absorvida para verificar a afinidade destes solventes com o polímero em estudo.

Filmes de PAPE/GPTMS/TEOS foram secos e colocados em contato com água deionizada em um banho termostatizado a 15°C ($\pm 0,1^\circ\text{C}$), medindo-se a quantidade de água absorvida em intervalos de tempo até massa constante. Foi utilizada uma balança analítica Fisher Scientific A-250. O tempo de exposição dos filmes híbridos fora do banho termostatizado não foi maior que 30 s procurando evitar ao máximo os prováveis erros causados pela evaporação do solvente.

3.2.3-Pervaporação.

As medidas de pervaporação foram realizadas em um sistema de pervaporação de acordo com a Figura 3.2, na COPPE, Universidade do Rio de Janeiro, sob orientação do Prof. Dr. Cristiano Piacsek Borges.

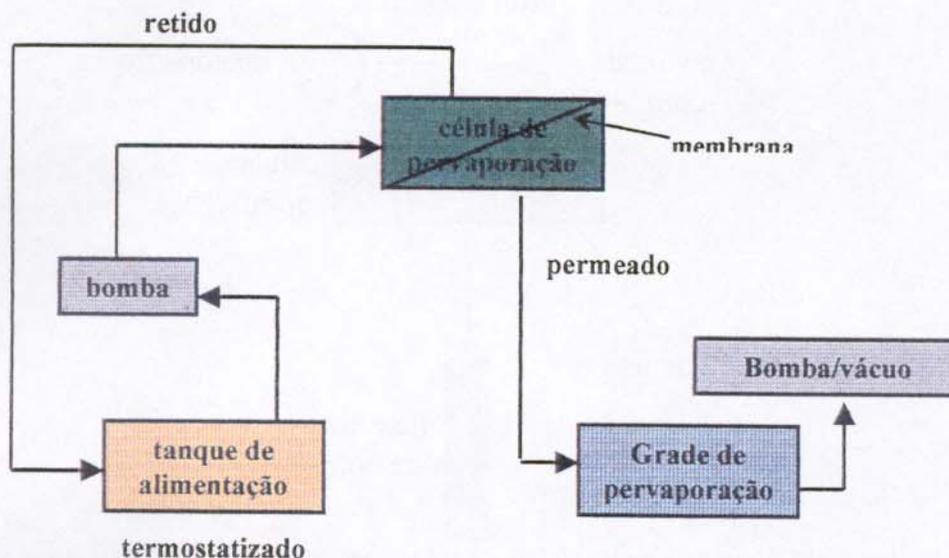


Figura 3.2: Sistema de pervaporação usado nas medidas de pervaporação de fenol

A membrana é colocada na célula de pervaporação mantendo-se a região permeada sob vácuo. É feita a alimentação da célula com uma solução de fenol a qual é separada em fase permeada e fase retida. A fase permeada é recolhida na forma de vapor e condensada em uma grade de pervaporação utilizando-se nitrogênio líquido.

Soluções aquosas de fenol que variaram entre 1000 e 10000 mg/kg foram passadas através da célula de permeabilidade contendo a membrana de PEBA[®] 4033 com ou sem sílica. A quantidade de fenol que passou através da membrana foi determinada por cromatografia gasosa (Cromatógrafo PERKIN ELMER Auto System XL, coluna capilar Poraplot Q). A área da membrana pervaporada foi de 69,4 cm² e a velocidade do fluxo de alimentação foi de 350 ml/min.

3.2.4-Nanofiltração.

O fluxo das membranas foi avaliado em experimentos de nanofiltração de acordo com a seguinte definição. Considera-se fluxo, a vazão de permeante

através da membrana por unidade de área, por pressão e por tempo, que pode ser calculado pela equação abaixo:

$$J = \frac{V}{At \cdot \Delta p} \quad (3)$$

onde: J é o fluxo, t é o tempo, V é o volume permeado no tempo t , A é a área da membrana e Δp a diferença de pressão.

A determinação da seletividade foi feita através do corte da membrana (mínimo valor de massa molar para o qual a rejeição da membrana é igual ou maior que 90%). A rejeição é a quantidade (em porcentagem) de determinado material que a membrana consegue reter e foi calculada pela equação abaixo:

$$R(\%) = \left(1 - \frac{C_p}{C_r}\right) \times 100 \quad (4)$$

onde: R é a rejeição, C_p é a concentração da solução permeada e C_r é a concentração da solução retida.

Para se determinar o fluxo das membranas, usou-se uma célula de permeabilidade ($\phi = 65\text{mm}$ e $h = 150\text{mm}$), de acordo com a Figura 3.3.

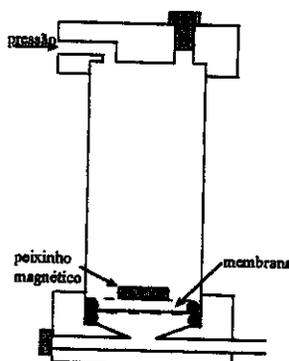


Figura 3.3: Sistema de nanofiltração para avaliação do fluxo e do corte de massa molar das membranas.

Para as determinações de seletividade, utilizou-se uma solução contendo 0,1% de nitrato de sódio, 0,02% de azida sódica e 0,1% em massa de cada poli(etileno glicol) (PEG) 1000, 6000 e 40000 (valor nominal da massa molar

correspondente em g/mol) e rafinose (massa molar = 600 g/mol). Colocou-se 300 ml da solução contendo PEG e rafinose na célula de permeabilidade e, após a permeação de aproximadamente 30 ml de solução, recolheram-se amostras da fase permeada e da fase retida para serem injetadas no cromatógrafo de permeação em gel.

3.2.5- Condutividade iônica

Amostras dos híbridos foram preparadas de acordo com o item 3.1.2 utilizando-se a relação molar de PAPE/GPTMS = 1/4 , tanto para o PAPE de 900 g/mol como o de 2000 g/mol. Eventualmente TEOS também foi adicionado. Após a adição da solução de HCl 0,15M, LiClO₄ na proporção em massa de 5%, 10%, 15%, 20% e 25% foi adicionado a esta solução mantendo-se a agitação por mais 24 horas. Estas soluções foram colocadas em placas de Teflon[®] e evaporadas lentamente até formação de um filme. O passo final de preparação dos híbridos contendo LiClO₄ foi feito colocando-se esses filmes em estufa a vácuo a 70°C por 4 dias.

As medidas de condutividade iônica foram feitas através de um Autolab Ecochemie PGSTAT 20 Impedance Analyser, variando-se a temperatura entre 25 e 95°C. As amostras foram colocadas em uma câmara seca onde a umidade relativa não passou de 10%, normalmente em 6%. A frequência foi variada entre 10⁻¹ e 10⁴ Hz. O eletrodo usado foi circular com diâmetro de 1 cm, constituído de aço inoxidável em cela tipo rosqueável.

Medidas de voltametria cíclica também foram conduzidas utilizando-se um potenciostato PAR 273A, com velocidade de varredura de 5,0 mV/s, a 80°C e eletrodo de Lítio (SS//EP/Li//SS), onde EP é a amostra de eletrólito polimérico usada, e SS é o eletrodo de aço inoxidável ("stainless steal").

3.3-*Caracterização das membranas com relação a suas propriedades estruturais*

3.3.1-Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear.

Os espectros de ressonância magnética nuclear de silício (^{29}Si , 79,5 MHz) e carbono (^{13}C , 100,6 MHz) foram obtidos com amostras sólidas empregando-se a técnica de polarização cruzada e rotação no ângulo mágico (RMN CP MAS) num espectrômetro Bruker CXP 300. Os experimentos envolvendo o núcleo de ^{29}Si foram conduzidos usando-se tempo de contato igual a 5 ms e número de varredura entre 3000 e 8000, enquanto que nos experimentos com ^{13}C utilizou-se tempo de contato igual a 2,5 ms e número de varredura de 10000. O tempo de pulso foi de 3s e a velocidade de rotação da amostra no ângulo mágico de 4 kHz.

Os espectros de ressonância magnética nuclear de próton (^1H) e de carbono (^{13}C) dos materiais de partida (PAPE 2000 g/mol e 900 g/mol) foram realizados utilizando-se amostras líquidas em clorofórmio deuterado (CDCl_3).

3.3.2-Difratometria de raios-X

As medidas foram obtidas através do Difratômetro Carl Zeiss URD6 . Foi utilizada uma fonte de Radiação CuK_α ($\lambda = 1,542 \text{ \AA}$) variando-se o ângulo de 5 a 60° com velocidade de $2^\circ/\text{min.}$, 30 kV e 20 mA.

3.3.3-Análise Dinâmico Mecânico (DMA)

As análises foram efetuadas no equipamento DuPont TA Instruments-DMA 983 Dynamic Mechanical Analyser, usando-se frequência fixa de 1Hz e velocidade de aquecimento de $5^\circ\text{C}/\text{min.}$ A temperatura foi variada de -150°C a 100°C e a amplitude de deformação foi de 0,2 mm.

3.3.4-Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC).

Os experimentos de calorimetria diferencial de varredura foram conduzidos em um equipamento MDSC 2910 TA Instruments, sob purga de nitrogênio, utilizando-se aproximadamente 10 mg de amostra, a uma velocidade de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min.}$

3.3.5-Espectroscopia no Infravermelho (IV)

Os espectros infravermelho foram obtidos no espectrômetro Perkin Elmer 1600 FTIR, com resolução de 4 cm^{-1} .

3.3.6-Microscopia Eletrônica de Varredura e de Transmissão (SEM e TEM).

As amostras analisadas por microscopia eletrônica de varredura foram primeiramente fraturadas em nitrogênio líquido, recobertas com ouro em um metalizador do tipo BAL-TEC, MED 020 e observadas no microscópio JEOL T-300.

As amostras analisadas por microscopia eletrônica de transmissão foram cortadas no ultramicrotomo FC4E Ultracut Leitz-Reichert-Jung, a -80°C , depositadas sobre uma telinha de cobre e observadas no microscópio Carl Zeiss EM 902.

3.3.7-Microscopia de Força Atômica (AFM)

A microscopia de força atômica permite a análise de superfícies com a vantagem de que não é preciso fazer um tratamento prévio da amostra analisada possibilitando a observação de superfícies não condutoras à pressão ambiente. O princípio de funcionamento é análogo ao de um microscópio de tunelamento, porém não é aplicada qualquer diferença de potencial elétrico entre a agulha do microscópio e a amostra. As interações são puramente de van der Waals. A agulha (tip) extremamente fina varre a superfície a ser analisada, mantendo-se uma força constante entre elas. Um feixe de laser é refletido da superfície do "cantilever" para um sensor óptico como ilustrado na Figura 3.4. O feixe é então transformado em imagem enquanto o tip varre a superfície da amostra.

As imagens de microscopia de força atômica dos filmes foram obtidas através do microscópio Topometrix Discoverer TMX 2010 AFM Scanner operando no modo de contato com cantilever de silício (UltraleversTM) e "Tip" com raio de curvatura de 20 nm.

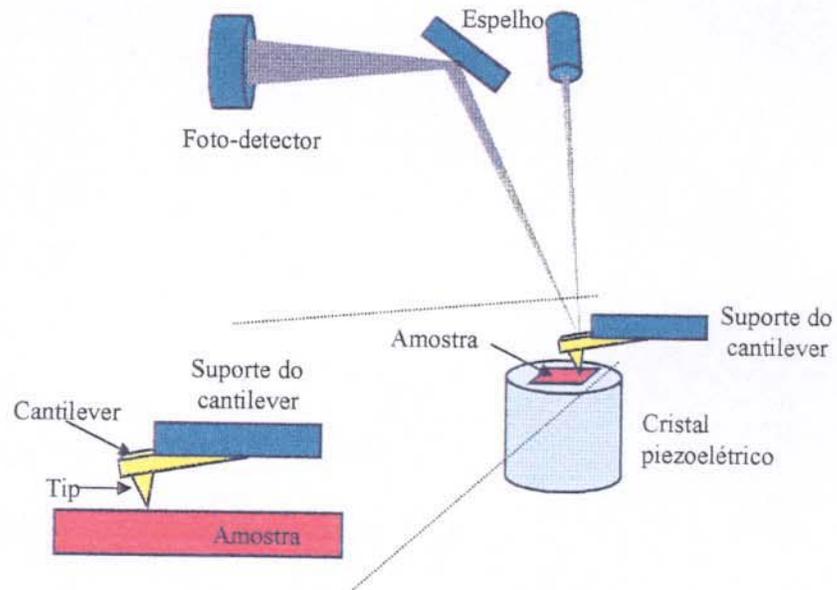


Figura 3.4: Esquema de um microscópio de força atômica que utiliza um foto-detector em resposta às deflexões do cantilever.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1-Membranas preparadas a partir de PEBAX® contendo sílica.

4.2-Membrana preparadas a partir da reação de PAPE com GPTMS.

4.RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados a seguir serão apresentados em dois blocos, sendo um contendo as membranas constituídas do copolímero orgânico comercial de poliamida-*b*-poliéter (PEBAX[®]), onde foi gerada uma rede inorgânica, a partir da hidrólise e condensação de tetraetoxissilano (TEOS) e outro onde as membranas foram obtidas a partir da reação de poli(propileno glicol-*b*-etileno glicol-*b*-propileno glicol) *bis*-(2-amino propil éter), (massa molar de 900 g/mol e 2000 g/mol; PAPE 900 e PAPE 2000 respectivamente) com 3-glicidoxipropiltrimetoxissilano (GPTMS), formando um precursor híbrido o qual foi posteriormente reticulado através da reação de hidrólise e condensação dos grupos siloxanos pelo processo sol-gel. Em alguns casos, TEOS também foi adicionado.

Em cada um dos blocos serão apresentados as caracterizações estruturais de cada tipo de membrana com suas respectivas aplicações. Por serem membranas preparadas e obtidas de formas diferentes, cada uma apresenta características próprias permitindo seu uso e aplicação em processos distintos.

4.1-Membranas preparadas a partir de PEBAX[®] contendo sílica.

Como já foi descrito na parte experimental, trabalhou-se com dois tipos diferentes de PEBAX[®], sendo um hidrofóbico (PEBAX[®] 4033) e outro hidrofílico (PEBAX[®] 1657). Seguindo-se os casos de preparação de uma rede orgânica e inorgânica, apresentados na introdução, estas membranas são preparadas a partir de polímeros orgânicos lineares e segmentos inorgânicos reticulados, formando uma rede semi-interpenetrante.

4.1.1- Caracterização através das técnicas de calorimetria diferencial de varredura e difratometria de raios-X.

Para estudos envolvendo a comparação das diferentes propriedades de um mesmo polímero quando em presença de algum agente externo, os métodos térmicos oferecem uma medida direta para se obter importantes informações, como por exemplo, a estabilidade térmica de determinado material ou a

miscibilidade do sistema que pode ser obtida pela análise das transições térmicas fazendo-se uso da Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC). A transparência visual de amostras é um indicativo de formação de uma mistura homogênea, porém confirma apenas a ausência de domínios com ordem de grandeza próxima ao comprimento de onda da luz, desconsiderando a possível formação de microdomínios de separação.

Procurou-se primeiramente, nesta parte do trabalho, verificar as possíveis interações entre as cadeias orgânica e inorgânica, ou seja, entre o PEBAX® 4033 e a rede de sílica. Grupos específicos presentes nas cadeias poliméricas podem promover uma interação melhor entre as fases do material híbrido. Essas forças podem ser classificadas como forças de van der Waals, dipolo-dipolo e iônicas. As forças de van der Waals são fracas e envolvem interações, por exemplo, entre hidrocarbonetos, como polietileno e polipropileno. As forças dipolo-dipolo ocorrem nas interações entre grupos polares numa cadeia polimérica; grupos do tipo éster, amida, nitro, cloro e éter são exemplos de possíveis interações. Pontes de hidrogênio, presentes em polímeros como nylon, uretanas e celuloses são exemplos de fortes interações do tipo dipolo-dipolo.

No caso da adição de cargas inorgânicas em polímeros, as interações com as cadeias poliméricas orgânicas podem resultar num ordenamento das diferentes regiões cristalinas e amorfas da fase orgânica alterando as propriedades finais do material. Mudanças relativamente pequenas no tamanho e na distribuição destas regiões ordenadas podem ser responsáveis por diferenças dramáticas nas propriedades físicas e mecânicas num mesmo polímero.

Já é de conhecimento que, normalmente melhores propriedades mecânicas são obtidas quanto menor for o domínio das fases entre o polímero orgânico e a rede inorgânica [78].

A Figura 4.1 apresenta as curvas de DSC dos filmes de PEBAX® 4033 e dos híbridos contendo sílica.

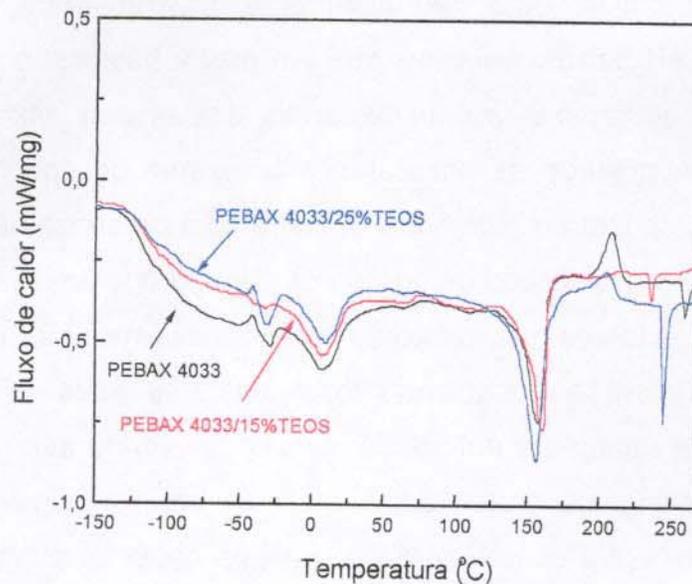


Figura 4.1: Curva de DSC dos filmes de PEBAX[®] 4033 (—) e contendo sílica formada a partir da adição de 15% (—) e 25% (—) de TEOS.

O filme de PEBAX[®] 4033 sem sílica apresentou duas transições a se destacar na região de -30°C , relativa aos blocos de poliéter e na região de 210°C , relativa à uma transição cristalina dos blocos de poliamida. Enquanto que a adição de 15% de TEOS, para gerar a rede de sílica, no PEBAX[®] 4033 promoveu o quase desaparecimento dessas duas transições, com 25% de TEOS elas voltaram a aparecer. Este resultado leva a concluir que nos filmes híbridos obtidos com 15% TEOS, existe uma certa interação entre o polímero orgânico e inorgânico a nível molecular. Isto pode indicar a formação de um material híbrido mais homogêneo. A presença de grupos silanóis proveniente do processo sol-gel do TEOS pode interagir com alguns grupos específicos do PEBAX[®] 4033, como o agrupamento amida. Quando a concentração de TEOS é maior (25%), existe um excesso desses grupos silanóis aumentando a probabilidade de interação entre um grupo silanol e outro reduzindo as interações entre a fase orgânica e inorgânica.

Pontes de hidrogênio freqüentemente ocorrem entre polímeros e sílica hidroxilada em pH baixos, uma vez que em meios básicos, a superfície da sílica retém uma concentração suficiente de cargas iônicas para inibir a formação destas pontes [79]. Examinando as estruturas moleculares do copolímero de PEBAX[®] tanto hidrofóbico quanto o hidrofílico, observa-se a presença de grupos funcionais que podem formar interações do tipo pontes de hidrogênio como as carbonilas do grupo amida. É evidente que, o fato do polímero ser mais hidrofílico também deve promover uma interação muito mais forte entre as fases do que o hidrofóbico. Entretanto, essa situação é um pouco mais complexa do que parece. A presença de grupos doadores de próton adjacentes à carbonila aumenta o processo de auto-associação entre os polímeros de mesma espécie, diminuindo a proporção de possíveis interações com os grupos silanóis provenientes da polimerização do TEOS.

A Figura 4.1 demonstra que não há uma mudança significativa na temperatura de transição. Entretanto há um desaparecimento de transições no filme de PEBAX[®] 4033 contendo sílica gerada a partir da adição de 15% de TEOS.

A difratometria de raios-X foi utilizada para se verificar as possíveis modificações de cristalinidade nos filmes de PEBAX[®] 4033 provocadas pela presença de sílica.

Os métodos de difratometria podem gerar informações detalhadas das estruturas de materiais cristalinos com informações sobre cristalinidade, tamanhos de cristalitos, e de orientações preferenciais no caso de materiais anisotrópicos. A razão da fase cristalina-amorfa também pode ser determinada. No caso de materiais poliméricos, os cristais são tão pequenos que todas as reflexões mostram um considerável alargamento ocorrendo um "overlap" dos picos de cristalinidade. Quanto menor o número de planos cristalográficos, mais alargado é o pico no difratograma de raios-X. Além disso, a largura do pico contém informações sobre o número de planos ordenados.

A Figura 4.2 apresenta os difratogramas dos filmes de PEBAX[®] 4033 e dos híbridos contendo sílica.

O padrão de difração apresentou cinco picos distintos ($2\theta = 5,0; 10,7; 16,4; 19,5$ e $22,1^\circ$). Observando-se o difratograma do PEBAX[®] 4033 com sílica, não observa-se variação significativa da cristalinidade dos filmes. Pesando-se as áreas relativas dos picos obteve-se um grau de cristalinidade de 32% para o PEBAX[®] 4033 puro, de 34% para o copolímero híbrido formado a partir da adição de 15% de TEOS e de 35% para o material formado a partir de 25% de TEOS. Entretanto o resultado mais interessante está no pico relacionado a 2θ igual a $16,4^\circ$. Apesar do grau de cristalinidade total não apresentar um aumento significativo, o pico observado em $2\theta = 16,4^\circ$ desaparece com a formação da rede inorgânica gerada pela introdução de 15% de TEOS, enquanto que com 25% de TEOS ele volta a aparecer.

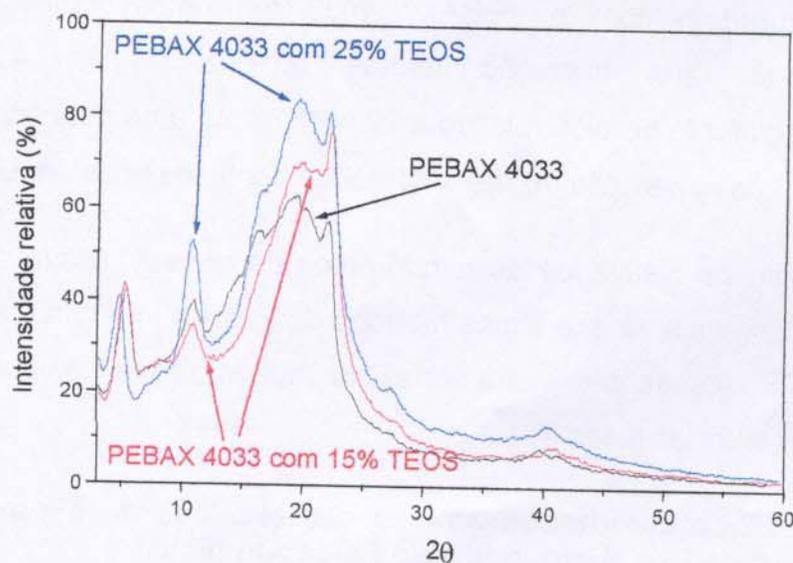


Figura 4.2: Difratograma de raios-X das amostras de PEBAX[®] 4033 pura e do copolímero híbrido formado a partir da adição de 15% e 25% de TEOS.

Uma possível explicação para o desaparecimento de regiões organizadas relativas ao pico $2\theta = 16,4^\circ$ pode ser representado pela figura 4.3.

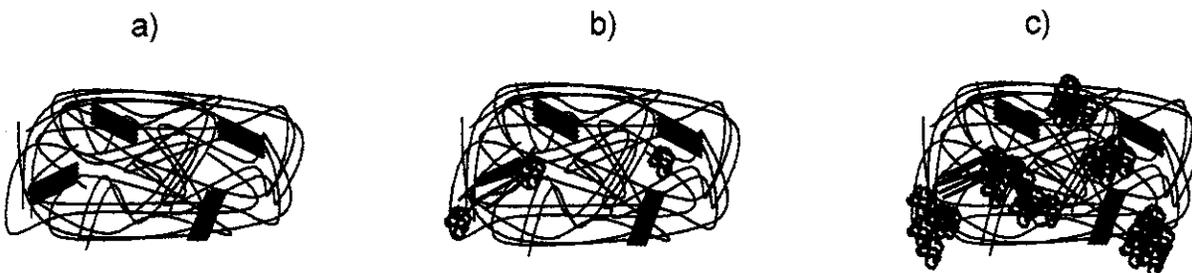


Figura 4.3: Esquema de interação entre as fases orgânica e inorgânica ocorrendo em determinados sítios específicos do copolímero bloco de PEBAx[®] 4033 dependendo da concentração de TEOS para gerar a rede de sílica: (a) puro, (b) 15% TEOS e (c) 25% TEOS.

O PEBAx[®] 4033 é um copolímero semicristalino apresentando regiões organizadas (empacotamento de cadeias), Figura 4.1a. Pequenas quantidades de sílica interagem com o PEBAx[®] 4033 em determinados sítios específicos provocando uma distorção destas regiões, Figura 4.3b, levando ao desaparecimento do pico relativo a $2\theta = 16,4^\circ$. Já uma quantidade maior de sílica provoca uma separação de fases contendo domínios ricos em sílica, Figura 4.3c.

Com os resultados de difratometria de raios-X, assim como já observado por DSC, verifica-se que filmes híbridos de PEBAx[®] 4033/sílica obtidos com 15% de TEOS apresentam características diferenciadas, levando a uma maior interação entre as fases.

4.1.2- Caracterização através das técnicas de Microscopia Eletrônica de Transmissão e Microscopia de Força Atômica

As microscopias eletrônica e de força atômica podem apresentar informações de alta resolução, principalmente, quando se trabalha com compósitos e materiais híbridos contendo sílica, uma vez que a presença da rede

inorgânica pode apresentar dimensões da ordem de nanômetros. Além disso, a microscopia de força atômica tem a vantagem de não precisar da preparação da amostra, evitando possíveis modificações da amostra pela presença de feixe de elétrons ou no momento da metalização das amostras, pré-tratamento necessário na microscopia eletrônica.

As micrografias dos filmes de PEBAX[®] 4033 contendo sílica observados através do microscópio eletrônico de transmissão são ilustradas na Figura 4.4. No caso dos filmes de PEBAX[®] 1657, com concentrações de até 30% de TEOS não se observam diferenças entre o filme puro e com sílica [5].

Algumas possíveis orientações podem ser observadas nos filmes de PEBAX[®] 4033, Figuras 4.4(a1) e (a2), em decorrência de ordenamentos estruturais que ocorrem no copolímero bloco que é basicamente formado por uma poliamida e um poliéter, ambos materiais com características semi-cristalinas, já demonstrado por difratometria de raios-X.

As Figuras 4.4(b1) e (b2) apresentam as micrografias dos filmes de PEBAX[®] 4033 contendo sílica, obtidos com a introdução de 15% de TEOS. Os pontos escuros observados nestas Figuras são fases ricas em sílica com domínios de formas que variam entre esféricos a irregulares da ordem de 50-150 nm, dispersos na matriz de copolímero bloco.

Provavelmente estes domínios correspondem a partículas de sílica gel formadas no início do processo sol-gel. Possíveis formações de defeitos, como cavidades, entre as interfaces de polímero orgânico e inorgânico, não foram observadas através de microscopia de transmissão, indicando uma certa interação entre as fases.

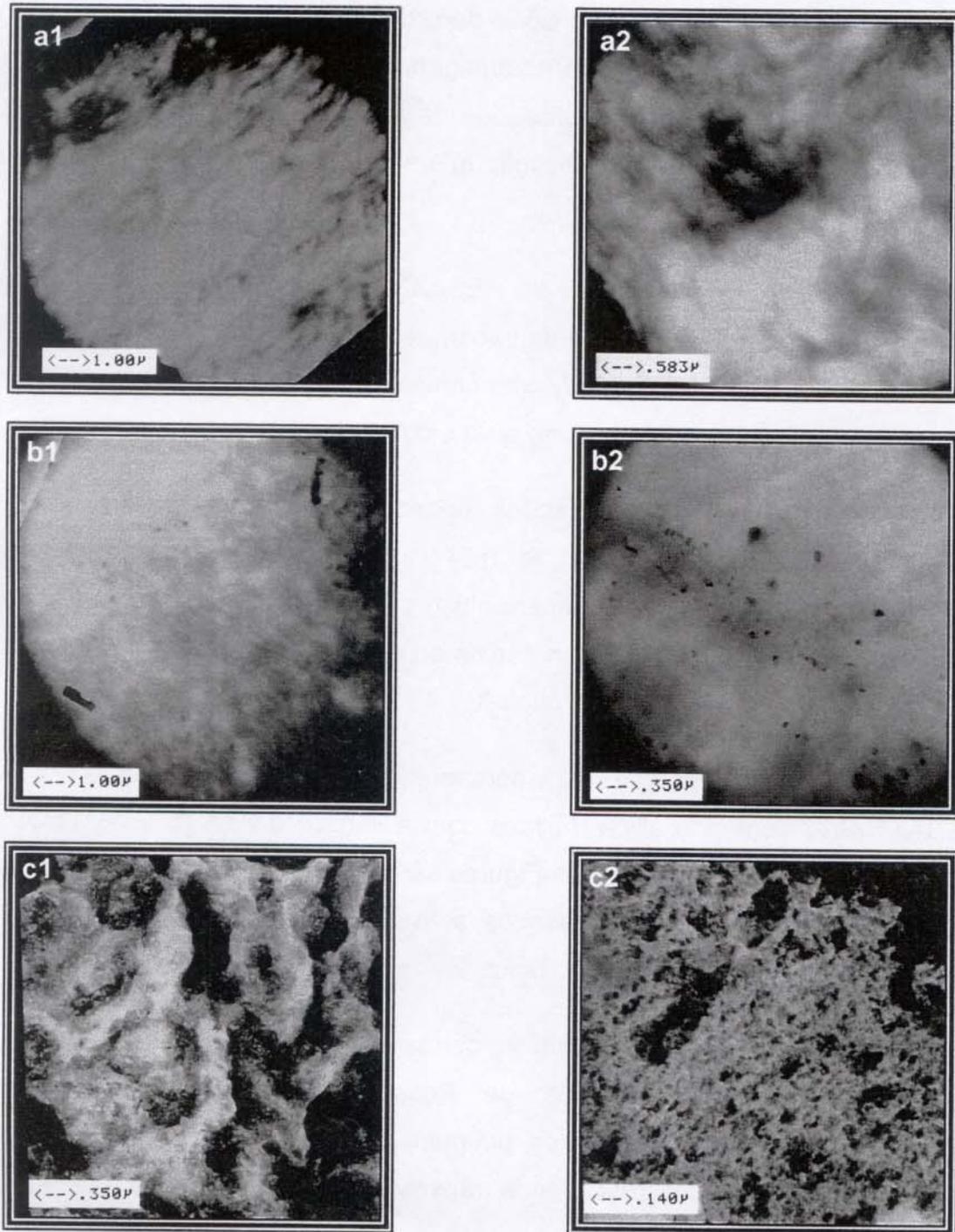


Figura 4.4: Corte dos filmes observados no microscópio eletrônico de transmissão: (a1 e a2) PEBAX[®] 4033, (b1 e b2) PEBAX[®] 4033 contendo sílica formada a partir da adição de 15% de TEOS e (c1 e c2) PEBAX[®] 4033 contendo sílica formada a partir da adição de 25% de TEOS.

Uma estrutura bastante diferente é observada nas Figuras 4.4(c1) e (c2) para os filmes híbridos de PEBAX[®] 4033/sílica formados a partir da introdução de 25% de TEOS, onde se verifica a presença grânulos com dimensões irregulares evidenciando uma nítida separação de fases.

Uma das formas de se abordar o processo de transição sol-gel é descrevê-la a partir de teorias de percolação de sítios. Conforme ilustrado na Figura 4.5, a ocupação de um sítio, de maneira aleatória, é um evento que tem uma certa probabilidade de ocorrer. Acima de um determinado valor crítico, atinge-se uma probabilidade crítica, estabelecendo uma seqüência infinita e contínua de sítios ocupados, equivalente ao ponto de gel.

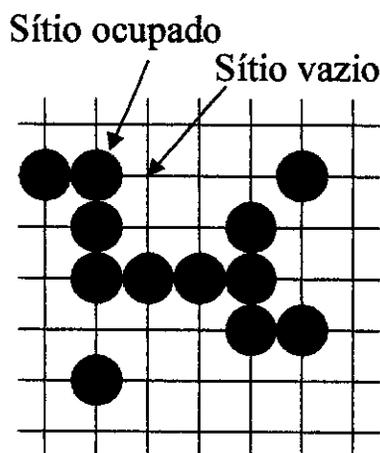


Figura 4.5: Esquema ilustrativo da percolação de sítios em uma rede quadrada bidimensional.

É interessante notar que, se considera o número de ligações em torno de um sítio equivalente à funcionalidade do monômero.

O aumento da concentração de TEOS tende a formar mais sítios ocupados e conseqüentemente, formam-se grânulos mais densos.

Pode-se ainda fazer uma analogia entre esse sistema e soluções poliméricas em presença de diferentes solventes. No caso, se considerar que o

PEBAX® 4033 é um mau solvente para a geração da rede de sílica a partir do TEOS, tem-se então a tendência de formação de aglomerados, ou seja, sítios da sílica contendo $\equiv\text{Si}-\text{OH}$ tenderiam a interagir com outros semelhantes, preferencialmente a interagir com algum grupo funcional do copolímero bloco e assim tem-se a formação de partículas (domínios) ricas em sílica, ocorrendo separação de fases.

No caso de se utilizar as mesmas condições com o PEBAX® 1657, não se observa a separação de fases em nenhuma das concentrações de TEOS utilizada, ou seja, o PEBAX® 1657 seria um bom solvente para o TEOS, responsável pela formação da rede de sílica [5].

A técnica de microscopia de força atômica (AFM) permite o estudo da superfície de materiais não condutores em escala nanométrica. Sua principal vantagem sobre a microscopia eletrônica está no fato de que não há necessidade de uma preparação prévia da amostra a ser analisada.

Análises de imagens por força atômica permitem a obtenção da rugosidade superficial de filmes e membranas.

As figuras 4.6 e 4.7 apresentam as imagens de força atômica das superfícies das membranas de PEBAX® 1657 e 4033 sobre uma área de $7,5\mu\text{m} \times 7,5\mu\text{m}$. Estas imagens foram examinadas com o máximo cuidado, para evitar interpretações errôneas associadas com os artefatos do "tip". Alguns danos nas imagens podem ser observados provocados pela ponta do "tip", mas que podem ser facilmente identificados como a formação de estrias paralelas ao movimento de varredura. Simulações de sombras também podem ser usadas através de um "software" do instrumento, permitindo uma melhor visualização da superfície dos filmes. As imagens foram feitas em diferentes regiões para evitar a observação de casos isolados de estruturas.

Analisando as micrografias do PEBAX[®] 1657 puro e com sílica obtida pela introdução de 25% de TEOS, Figuras 4.6(a) e (b) respectivamente, não é possível verificar mudanças significativas na estrutura superficial destes filmes através de microscopia de força atômica. Isto é um indicativo de que há uma dispersão muito boa da rede de sílica na matriz do polímero orgânico (PEBAX[®] 1657).

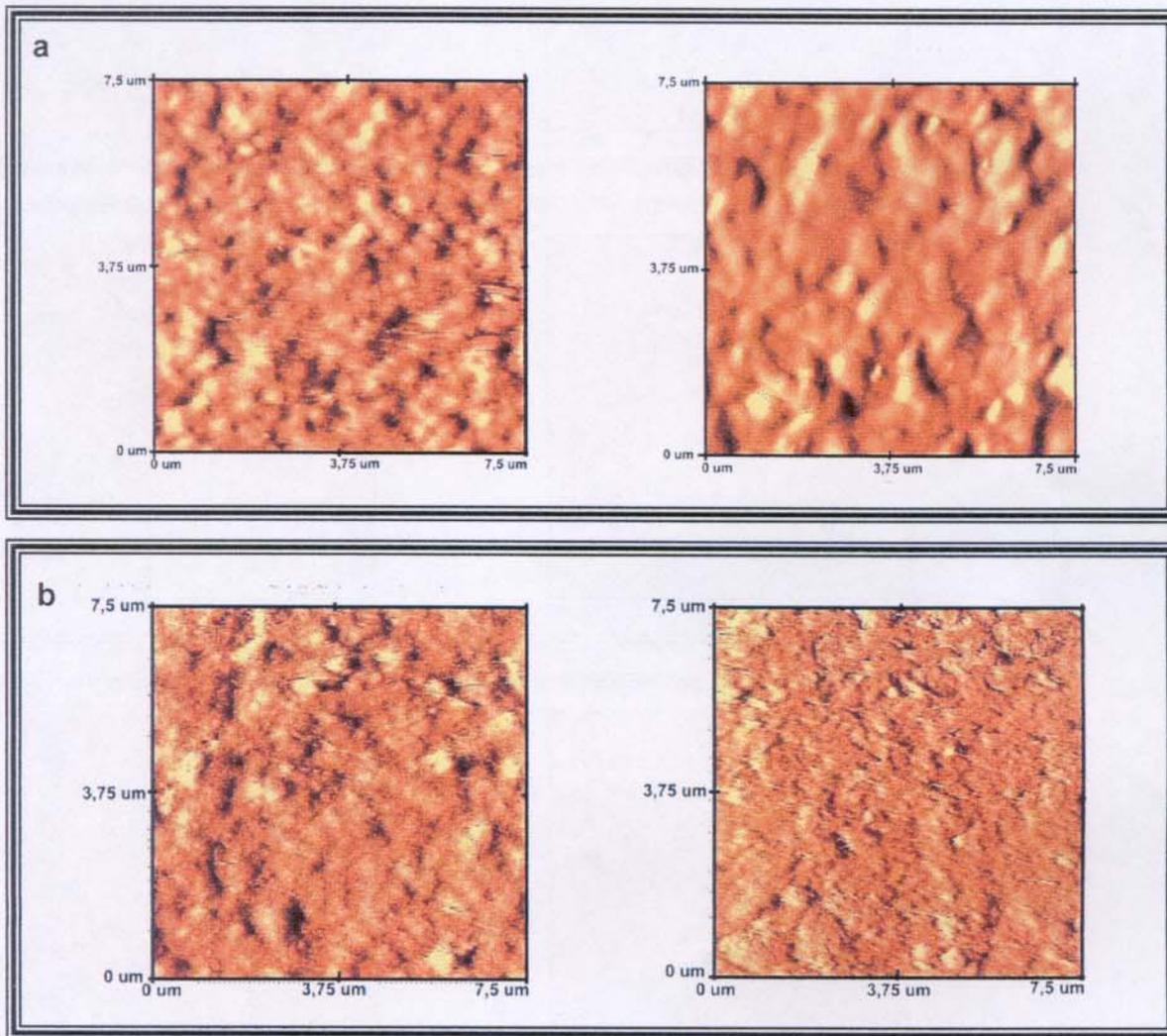


Figura 4.6: Imagens da superfície dos filmes obtidas através do microscópio de força atômica (a) PEBAX[®] 1657 e (b) PEBAX[®] 1657 com sílica (25% de TEOS).

Já no caso dos filmes híbridos formados a partir do PEBAX[®] 4033, diferenças mais pronunciadas foram notadas pela introdução de sílica, Figura 4.7.

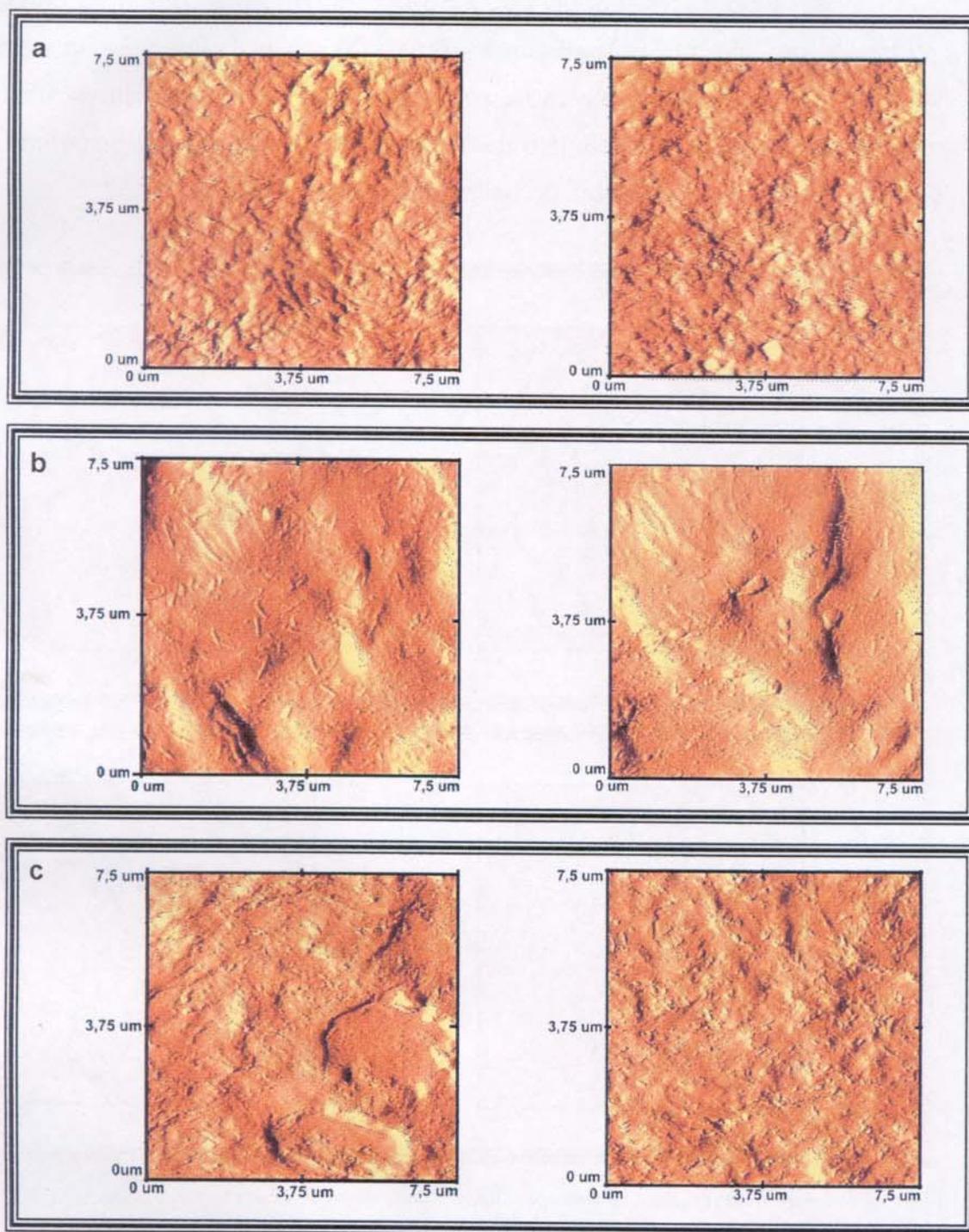


Figura 4.7: Imagens da superfície dos filmes obtidas através do microscópio de força atômica em duas regiões diferentes (a) PEBAx[®] 4033, (b) PEBAx[®] 4033 e 15% de TEOS e (c) PEBAx[®] 4033 e 25% de TEOS.

A Figura 4.7(a) apresenta a imagem obtida por força atômica do filme de PEBA^X® 4033 sem sílica, revelando uma estrutura homogênea e densa do copolímero. A introdução de 15% de TEOS neste copolímero apresenta a formação de pequenas partículas por toda sua extensão, chegando a demonstrar ainda a presença de possíveis estruturas na forma de bastões, Figura 4.7(b). Entretanto há uma aparente diminuição da rugosidade superficial destes híbridos.

A formação de partículas mais pronunciadas foram observadas com a introdução de 25% de TEOS para a formação da rede inorgânica, Figura 4.7(c).

Uma visão tridimensional do filme de PEBA^X® 4033 com sílica formada a partir da introdução de 25% de TEOS evidencia ainda mais a presença das pequenas partículas possivelmente provenientes da formação de aglomerados de sílica, Figura 4.8. Essa morfologia corresponde àquela observada por microscopia eletrônica de transmissão.

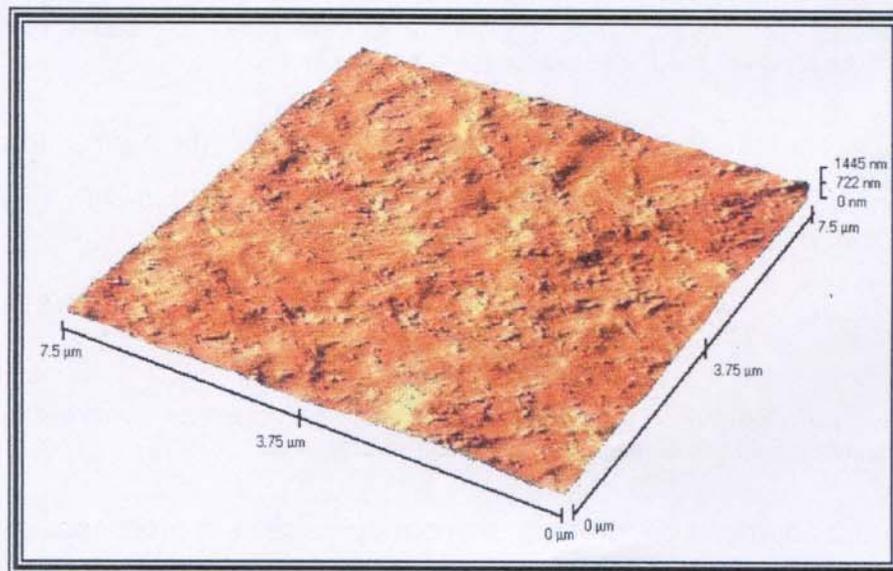


Figura 4.8: Imagem tridimensional da superfície do filme de PEBA^X® 4033 e 25% de TEOS obtidas através do microscópio de força atômica.

4.1.3- Permeabilidade e seletividade de gases.

O processo de transporte através de membranas densas, onde não há poros, se dá por um mecanismo de solução-difusão, ou seja, este processo envolve primeiramente a sorção do permeante na superfície da membrana, seguida da difusão através do filme e de sua desorção do outro lado. O termo sorção é geralmente usado para descrever a penetração inicial e dispersão das moléculas de permeante dentro da matriz polimérica. São vários os modelos que descrevem este processo, entretanto para gases em matrizes poliméricas, normalmente a Lei de Henry é uma das melhores aplicada, onde as interações polímero/permeante e permeante/permeante são geralmente mais fracas que as interações polímero/polímero.

A permeabilidade através da camada densa é dada pela equação:

$$P = \frac{V}{A \cdot t \cdot \Delta p} l \quad (5)$$

onde P é a permeabilidade, Δp a diferença de pressão, V é o volume de gás permeado, A é a área da seção transversal da membrana, t é o tempo necessário para permear o volume V e l é a espessura da membrana.

Na separação de misturas, a seletividade (α_{ij}) da membrana entre dois componentes i e j é definida como a razão das permeabilidades P_i e P_j .

$$\alpha_{ij} = \frac{P_i}{P_j} = \left(\frac{D_i}{D_j} \right) \left(\frac{S_i}{S_j} \right) = \alpha_{ij}^D \alpha_{ij}^S \quad (6)$$

onde α_{ij}^D é a seletividade de difusão e α_{ij}^S é a seletividade de solubilidade. D é o coeficiente de difusão e S é o coeficiente de solubilidade.

Para a obtenção de membranas com aplicação em processos de separação de gases, membranas assimétricas ou compósitas onde a camada superficial se encontra livre de defeitos são uma boa opção. Membranas densas não porosas também são recomendáveis. Uma das formas de se obter membranas deste tipo é pela evaporação de solvente de uma solução contendo o polímero de interesse. As membranas de PEBA[®] foram preparadas desta forma. Pela simples

evaporação do solvente, as cadeias do copolímero se entrelaçam fisicamente formando um filme denso e homogêneo. No caso de membranas contendo sílica, tem-se uma simultânea evaporação de solvente e formação da rede inorgânica a partir do TEOS pelo processo sol-gel podendo-se formar uma semi-IPN, ou seja, a rede de sílica reticulada pode estar distribuída aleatoriamente entre as cadeias do copolímero bloco orgânico.

Todos os filmes obtidos nesta parte do trabalho apresentaram uma espessura que variava entre 60 e 130 μm . Todos os ensaios foram conduzidos, no mínimo, em triplicata. A unidade usada para medidas de permeação de membranas é o Barrer ($10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{cmHg}$), que vem sendo empregada também na maioria dos trabalhos da literatura nesta área.

As Tabelas 4.1 e 4.2 apresentam os resultados de permeabilidade e seletividade de gases das membranas de PEBAX[®] 1657 obtidos em presença de sílica.

Tabela 4.1: Permeabilidade a gás das membranas de PEBAX[®] 1657 pura e com sílica obtida a partir da introdução de 15% e 25% de TEOS.

Membrana de PEBAX [®] 1657	Permeabilidade/ Barrer				
	H ₂	N ₂	O ₂	CH ₄	CO ₂
PURO	13±1	2,0±0,2	6,1±0,7	10±2	168±16
15% TEOS	9±1	2,6±0,6	7 ±1	6±1	195±17
25% TEOS	9±1	1,9±0,2	6±1	6,2±0,6	89±20

Tabela 4.2: Seletividade de gás das membranas de PEBAX[®] 1657 pura e com sílica obtida a partir da introdução de 15% e 25% de TEOS.

Membrana PEBAX [®] 1657	Seletividade					
	H ₂ /CH ₄	CO ₂ /CH ₄	CO ₂ /N ₂	H ₂ /N ₂	O ₂ /N ₂	CO ₂ /H ₂
PURO	1,4±0,3	15±3	75±15	7,0±0,9	3,0±0,5	11±1
15% TEOS	1,6±0,3	22±4	68±17	5,0±1,3	2,5±0,7	14±2
25% TEOS	1,3±0,2	14±3	42±10	4,0±0,6	2,6±0,5	11±3

A introdução de sílica no PEBAX[®] 1657 reduz a permeabilidade de alguns gases, como a do H₂ e CH₄. A permeabilidade do N₂ e do O₂ parece não ser

influenciada enquanto que a do CO_2 foi ligeiramente aumentada naquelas obtidas a partir de 15% de TEOS. Com 25% de TEOS a permeabilidade apresentou uma queda. A seletividade não apresentou variações significativas, a não ser para CO_2/CH_4 que na membranas obtidas a partir da adição de 15% de TEOS, foi ligeiramente aumentada mais em função da queda da permeabilidade do CH_4 . A seletividade para CO_2/N_2 apresentou uma queda considerável nas membranas obtidas a partir da adição de 25% de TEOS, provocada pela queda da permeabilidade de CO_2 .

No caso do PEBAX[®] 1657, seu caráter mais hidrofílico pode propiciar uma maior permeabilidade a CO_2 (devido a sua polarizabilidade) do que os filmes de PEBAX[®] 4033. Neste último, a introdução de 15% de TEOS, para formar a rede de sílica, não alterou o desempenho da membrana, como pode ser observado nas Tabelas 4.3 e 4.4. Entretanto, com 25% de TEOS, observa-se um aumento da permeabilidade a todos os gases, ao contrário do observado para o PEBAX[®] 1657. No caso do PEBAX[®] 4033, a seletividade não teve grandes diferenças na ausência e na presença de sílica.

Tabela 4.3: Permeabilidade a gás das membranas de PEBAX[®] 4033 pura e com sílica.

Membrana de PEBAX [®] 4033	Permeabilidade/ 10^{-10} ($\text{cm}^3 \text{cm s}^{-1} \text{cm}^2 \text{cmHg}^{-1}$)				
	H_2	N_2	O_2	CH_4	CO_2
PURO	15±1	2,6±0,3	7,1±0,1	9,0±2	76±7
15% TEOS	12±2	2,8±0,2	5,7±0,9	9,4±2	71±8
25% TEOS	21±1	5,8±0,2	12,6±0,9	19±2	139±15

Tabela 4.4: Seletividade das membranas de PEBAX[®] 4033 pura e com sílica.

Membrana PEBAX [®] 4033	Seletividade					
	H_2/CH_4	CO_2/CH_4	CO_2/N_2	H_2/N_2	O_2/N_2	CO_2/H_2
PURO	1,6±0,4	8±2	29±4	5,8±0,8	2,7±0,3	5,0±0,6
15% TEOS	1,3±0,3	7,6±1,8	25±3	4,3±0,8	2,0±0,3	6,0±1,2
25% TEOS	1,1±0,1	7,2±1,1	25±3	3,6±0,2	2,1±0,2	6,6±0,8

Este comportamento diferenciado entre os tipos de PEBA[®] pode ser atribuído ao caráter hidrofílico das membranas. No caso do PEBA[®] 1657, a sílica foi mais incorporada na matriz orgânica e distribuída mais homogênea. O PEBA[®] 1657, quando em contato com água, apresentou uma absorção de água de mais de 100% de sua massa (117%), provavelmente devido à presença dos blocos de poli(óxido de etileno). Os grupos silanóis ou siloxanos derivados do TEOS podem interagir com esses centros hidrofílicos formando uma forte interação entre as diferentes fases.

No caso do PEBA[®] 4033, seu caráter hidrofóbico desfavorece esta interação com os grupos silanóis ou siloxanos. Sendo assim, tem-se a formação de um material híbrido com fraca interação entre as fases orgânica e inorgânica restando apenas as interações entre os grupos carboxílicos, podendo ocorrer a formação de cavidades ou poros quando a quantidade de sílica é grande provocando um aumento do volume livre. Conseqüentemente tem-se a tendência de aumento de permeabilidade de gases das membranas de PEBA[®] 4033 com a introdução de 25% de TEOS, ao contrário do que ocorre no PEBA[®] 1657.

Um caso análogo a este é a adição de cargas inertes em polímeros, as quais podem aumentar ou diminuir a permeabilidade dependendo da adesão e da compatibilidade entre as fases. Uma carga inerte compatível com a matriz polimérica é impermeável às moléculas de permeante e a permeação é menor devido à menor área de transporte e ao aumento da tortuosidade do caminho percorrido pelo permeante. Quando a carga é incompatível com o polímero, pode ocorrer a formação de cavidades entre as fases, aumentando o volume livre do sistema e conseqüentemente a permeabilidade. O efeito de cargas de carbonato de cálcio modificado em sua superfície, aumentando a compatibilidade com a matriz polimérica de polietileno, sobre a permeabilidade de oxigênio pode ser observado na Tabela 4.5 [80], onde com uma maior interação entre a matriz polimérica e a carga modificada, observa-se uma diminuição drástica da permeabilidade.

Tabela 4.5: Efeito da adição de cargas na permeabilidade de oxigênio [80].

% carga (volume)	Tipo	$P/10^{-17}(\text{mol.m}^{-1}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1})$
0	Carbonato de cálcio	1,3
15	Carbonato de cálcio	2,64
25	Carbonato de cálcio	5,3
25	Carbonato de cálcio (modificado)	0,4

4.1.4- Ensaios de sorção de solventes orgânicos.

Nesta parte do trabalho procurou-se analisar apenas qual era a absorção máxima de determinados solventes em cada filme, ou seja, a sua solubilidade. Mais para frente, no item 4.2.2, são descritos ensaios de sorção para obter informações não só sobre a solubilidade mas também a cinética de difusão de solventes em filmes poliméricos.

A Tabela 4.6 apresenta os resultados de absorção de solventes orgânicos dos filmes de PEBAX® 4033 com e sem sílica.

Tabela 4.6: Porcentagem de solventes orgânicos absorvidos pelos filmes de PEBAX® 4033 com e sem sílica.

Membranas PEBAX® 4033	Sorção (%)				
	metanol	etanol	n-propanol	fenol	água
PURO	22	26	75	-	0
15% de TEOS	7	16	37	-	0
25% de TEOS	19	28	44	-	0

Filmes de PEBAX® 4033 puro e com sílica formados pela adição de 25% de TEOS absorveram mais os compostos orgânicos, enquanto que os filmes formados a partir de 15% de TEOS apresentaram um comportamento diferente, absorvendo menos material orgânico.

Todos esses filmes são hidrofóbicos pois não absorveram água. Solução de fenol a 50°C dissolveu completamente os filmes de PEBAX® 4033 com e sem sílica.

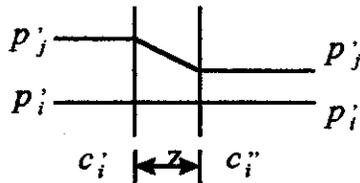
Através dos ensaios de permeabilidade de gases verificou-se que a introdução de sílica através da adição de 15% de TEOS no PEBAX® 4033 não provoca a formação de poros ou cavidades, pois não houve variação da permeabilidade dos gases. Entretanto a redução da fase orgânica diminui a interação de compostos orgânicos com este tipo de membrana, diminuindo a absorção destes compostos. Já no caso do híbrido de PEBAX® 4033 contendo sílica, obtida a partir de 25% de TEOS, diminui ainda mais a porcentagem de fase orgânica, reduzindo a interação dos compostos orgânicos. Entretanto, a formação de cavidades nas interfaces da fase orgânica e inorgânica provoca um aumento do volume livre do material híbrido, e conseqüentemente, um aumento da quantidade do composto orgânico absorvido em determinados sítios da matriz polimérica. Neste caso observou-se um processo de sorção próximo ao descrito pela Isoterma de Langmuir, onde as moléculas de permeantes são inicialmente adsorvidas em regiões específicas, como microporos ou cavidades presentes na matriz polimérica, se dissolvendo e difundindo posteriormente através da mesma.

Uma segunda interpretação para este fato da absorção do filme híbrido obtido a partir de 15% de TEOS ter um comportamento diferente pode ser justificado pela presença de uma quantidade crítica de grupos silanóis formados durante o processo sol-gel. No caso da concentração de TEOS ser baixa (15%), a quantidade de grupos silanóis gerados durante o processo de formação da sílica, pode interagir com os grupos carboxílicos do PEBAX® 4033. Já com uma concentração maior (25%), pode haver excesso de grupos silanóis sendo que alguns podem interagir com o copolímero bloco, sobrando outros grupos silanóis livres, os quais podem absorver mais os compostos orgânicos polares.

4.1.5- Pervaporação de misturas água/fenol.

O estudo do sistema água-fenol se torna interessante não só por questões ambientais, mas porque em princípio seria um sistema tratável por processos de pervaporação em uma ampla faixa de concentração (correspondendo à miscibilidade água/fenol). Além disto, trabalhos recentes demonstraram que membranas de PEBA[®] 4033 tem apresentado um excelente desempenho nos processos de pervaporação de fenol/água, em primeiro, porque as membranas de PEBA[®] 4033 são altamente hidrofóbicas, e em segundo, porque elas interagem fortemente com fenol. Com isto pode-se ter uma membrana permeável apenas a fenol, retendo-se a água.

Substâncias orgânicas com alto ponto de ebulição (baixa volatilidade) podem ser pervaporadas e assim separadas da água assumindo que: (a) a espécie orgânica deve ter uma baixa, mas não desprezível, pressão de vapor e (b) a membrana deve exibir permeabilidade preferencial para a espécie orgânica. Pervaporação sob estas condições gera um processo onde a fração de água é enriquecida na fase retida e a espécie orgânica se concentra na fase permeada.



$$p'' = p_i'' + p_j''$$

$$i = \text{permeante orgânico}, j = \text{água}$$

$$\beta = c_i'' / c_i$$

Figura 4.9: Modelo de transporte para o processo de pervaporação

O modelo de transporte utilizado sob as condições de pervaporação adotadas neste trabalho leva em consideração que a permeabilidade da membrana para o composto orgânico em questão é extremamente alta. Por outro lado, a permeabilidade da membrana para água é consideravelmente restrita. Isto foi verificado nos ensaios de sorção de solventes. Um esquema do modelo [81] usado pode ser observado na Figura 4.9.

A consideração básica do modelo é expressa em termos da pressão:

$$p''_i = p'_i \quad (7)$$

p''_i é a pressão do permeante orgânico na fase permeada e p'_i é a pressão do permeante orgânico na fase retida.

A concentração molar (x''_i) do vapor orgânico permeado é:

$$x''_i = p''_i / p'' \quad (8)$$

O fator de separação se aproxima do infinito quando a pressão permeada total (p'') é reduzida para a pressão de vapor do permeante orgânico ($p'' \rightarrow p'_i$).

Uma expressão para o fator de enriquecimento (β) do componente orgânico, usando a concentração em massa pode ser obtido pela seguinte equação:

$$\beta = c''_i / c'_i = \omega''_i / \omega'_i \quad (9)$$

onde ω_i é a fração em massa do componente orgânico no permeado (") e na alimentação (') respectivamente e c_i é a concentração do componente orgânico no permeado (") e na alimentação (') respectivamente.

A Figura 4.10 apresenta os resultados do fator de enriquecimento em função da concentração da solução de alimentação.

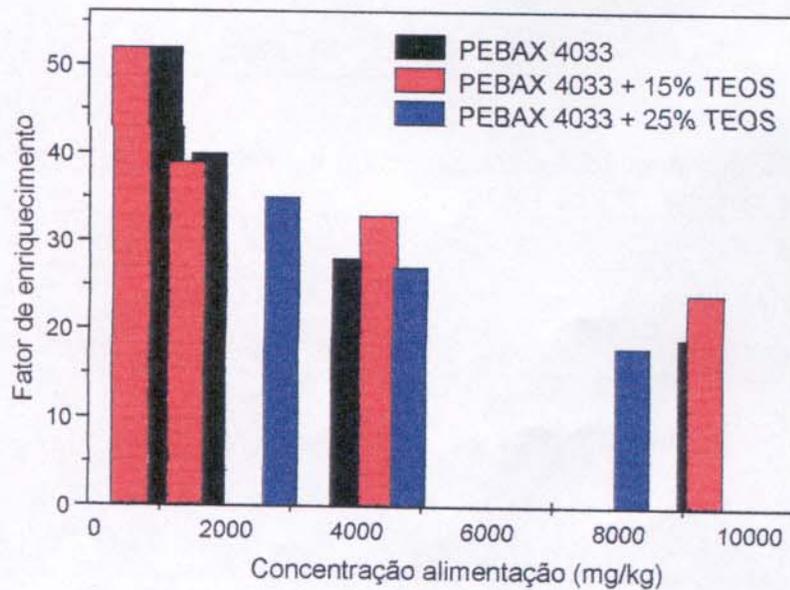


Figura 4.10: Fator de enriquecimento em função da concentração da solução de alimentação a 50°C para as membranas de PEBAX® 4033 pura e contendo sílica.

Há uma tendência ao aumento do fator de enriquecimento da membrana de PEBAX[®] 4033 contendo sílica, obtida a partir de 15% de TEOS, em concentrações mais altas de fenol se comparado com os valores obtidos para o PEBAX[®] 4033 puro. Em concentrações próximas a 4000 mg/kg e 10000 mg/kg de fenol o fator de enriquecimento foi o maior para a membrana contendo sílica obtida a partir de 15% de TEOS. Entretanto aumentando-se mais essa concentração (25% de TEOS) tem-se uma influência negativa no enriquecimento.

As Tabelas 4.7, 4.8 e 4.9 apresentam os resultados de enriquecimento, realizados a 50°C, em função da concentração de sílica no PEBAX[®] 4033 puro e nas preparadas a partir da introdução de 15% e 25% de TEOS, respectivamente.

Tabela 4.7: Fator de enriquecimento de fenol da membrana de PEBAX[®] 4033.

PEBAX [®] 4033 [espessura do filme, 110 µm]			
Concentração da alimentação (mg/kg)	Fluxo , g/m ² .hr		Fator de enriquecimento, β
	Fenol	Água	
1058	3,0	53,0	52
1722	4,2	60,0	40
3866	8,0	74,1	28
9183	22,1	128,5	19

Tabela 4.8: Fator de enriquecimento de fenol da membrana de PEBAX[®] 4033 contendo sílica formada a partir de 15% de TEOS.

PEBAX [®] 4033 com 15% de TEOS [espessura do filme, 91 µm]			
Concentração da alimentação (mg/kg)	Fluxo , g/m ² .hr		Fator de enriquecimento, β
	Fenol	Água	
548	1,5	52,7	52
1375	2,9	58,8	39
4321	10,1	72,3	33
9317	17,6	78,4	24

Tabela 4.9: Fator de enriquecimento de fenol da membrana de PEBAX® 4033 contendo sílica formada a partir de 25% de TEOS.

PEBAX® 4033 com 25% de TEOS [espessura do filme, 104 μm]			
Concentração da alimentação (mg/kg)	Fluxo, $\text{g/m}^2\cdot\text{hr}$		Fator de enriquecimento, β
	Fenol	Água	
2836	6,8	69,6	35
4794	16,7	127	27
8215	23,1	152	18

A tendência da membrana contendo 15% de TEOS, para formar a rede de sílica, é restringir o intumescimento para sistemas contendo até 10000 mg/kg de fenol. Em testes realizados com solução de fenol 40000 mg/kg provocaram o rompimento da membrana devido ao forte intumescimento provocado pelo fenol.

Comparando-se esses resultados com os obtidos por Bøddeker e colaboradores [81] foi possível observar que as membranas contendo sílica formada a partir da adição de 15% TEOS podem estender a faixa de aplicação da solução de alimentação de 1000 mg/kg para 10000 mg/kg de fenol.

Usualmente, neste tipo de membrana, a espécie orgânica permeia livremente os filmes formados, não existindo efeito da espessura da membrana, a não ser na resistência ao fluxo de água que decresce com o aumento da espessura, e, conseqüentemente aumenta o fator de enriquecimento [81]. Sendo assim, o fator mais importante a ser verificado neste tipo de experimento é a resistência ao fluxo de água que a membrana provoca com a presença de sílica, conforme apresentado na curva normalizada de fluxo de água em função da concentração da solução de alimentação, Figura 4.11.

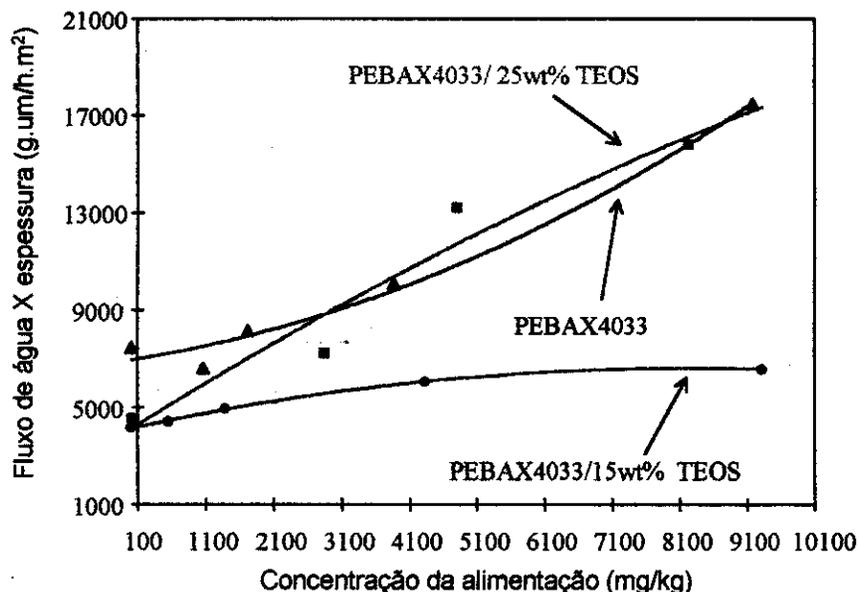


Figura 4.11: Curva normalizada do fluxo de água através das membranas de PEBAx[®] 4033 contendo ou não sílica.

A presença de sílica proveniente da adição de 15% de TEOS apesar de restringir o fluxo de água, restringe também o fluxo de fenol. Como o fator de enriquecimento é dado pela equação (9), existe uma certa competição entre os dois fluxos. Entretanto, o de água é muito mais afetado do que o de fenol, aumentando o fator de enriquecimento. Apesar da membrana de PEBAx[®] 4033 contendo sílica obtida a partir de 15% de TEOS ser ligeiramente mais fina que a de PEBAx[®] 4033 puro (e portanto deveria apresentar um fluxo de água para a fase permeada maior), ela ainda assim apresenta um fator de enriquecimento maior devido ao menor intumescimento. Entretanto, isto não significa que, aumentando a espessura da membrana, a sua seletividade seria aumentada, uma vez que a membrana de PEBAx[®] 4033 pura perde sua seletividade em concentrações mais altas de fenol, independente da sua espessura, devido à forte interação entre o copolímero bloco e o fenol já apresentada no item 4.1.4.

4.2-Membrana preparadas a partir da reação de PAPE com GPTMS e TEOS.

Seguindo-se os casos de preparação de uma rede orgânica e inorgânica, apresentados na introdução, estas membranas se classificam como material contendo pontos de ligação covalente entre as duas redes.

4.2.1- Caracterização estrutural através das técnicas de espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN), análise dinâmico-mecânica (DMA), difratometria de raios-X e calorimetria diferencial de varredura (DSC).

A Figura 4.12 (a) apresenta o espectro de RMN de próton do PAPE de massa molar igual a 900 g/mol. Observa-se um pico com uma forte intensidade em $\delta = 3,5$ ppm atribuído aos prótons do grupo (-H₂C-O-) pertencentes ao etileno glicol ou que poderiam ser provenientes do mesmo agrupamento provenientes do propileno glicol. Contudo, a relação entre os prótons provenientes do agrupamento -H₂C-O- ($\delta=3,5$) e do -CH₂(CH₃)HC-O- ($\delta=1,0$) apresentam intensidades muito diferentes, ou seja, a quantidade de etileno glicol no PAPE é muito maior que a do propileno glicol.

Através da Figura 4.12(b), observa-se o espectro de RMN de carbono, tanto do PAPE 900 g/mol como do PAPE 2000 g/mol e verifica-se um pico intenso em $\delta \approx 71$ ppm proveniente do carbono dos grupos etileno glicol (-H₂C-O- ($\delta=71$)) e um pico de menor intensidade proveniente do propileno glicol (-CH₂(CH₃)HC-O- ($\delta=18$)), confirmando-se a maior presença de grupos etileno glicol. Picos de pequena intensidade também são observados em $\delta \approx 73$ ppm, atribuídos às conformações distintas das cadeias poliméricas [92]. O carbono ligado ao nitrogênio aparece normalmente em $\delta \approx 43$ ppm. Este pico aparece com uma intensidade muito fraca no PAPE 900 g/mol e com intensidade menor ainda no PAPE 2000 g/mol. Esses resultados sugerem que o copolímero bloco é constituído em sua grande parte por etileno glicol. Fazendo-se os cálculos relativos das intensidades dos picos obtidos nos espectros de ¹HRMN, verifica-se

que aproximadamente 80% do PAPE é constituído por etileno glicol, o que lhe confere um alto caráter hidrofílico.

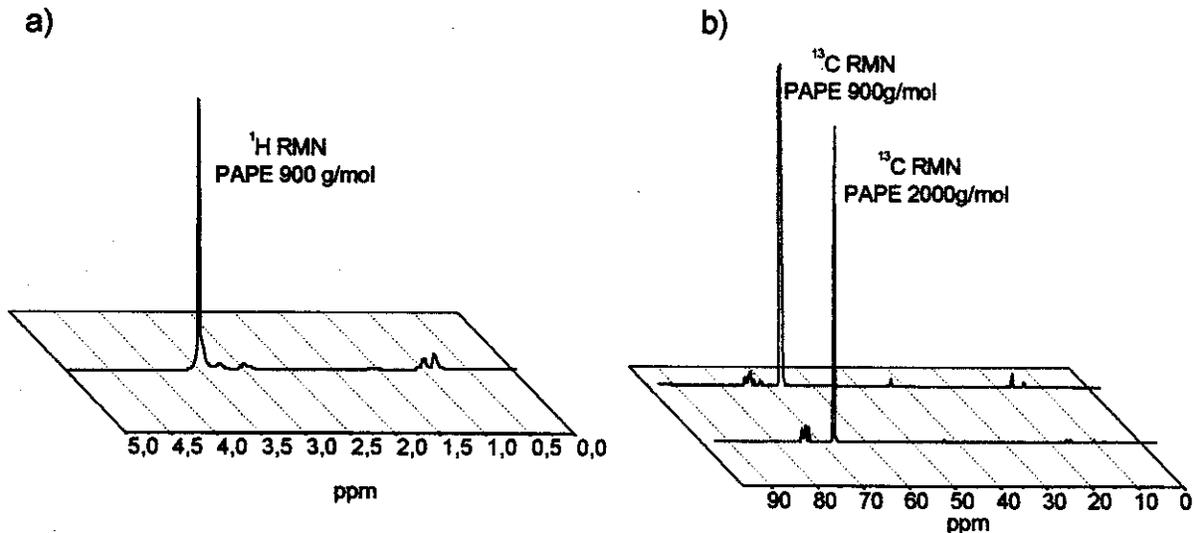


Figura 4.12: Espectro de ressonância magnética nuclear de (a) próton (^1H) do PAPE 900 g/mol e (b) carbono (^{13}C) do PAPE 900 g/mol e 2000 g/mol.

A espectroscopia de RMN ^{29}Si foi usada para avaliar a relação de grupos condensados dos híbridos contendo PAPE900. Quatro sinais distintos para o átomo de silício, com diferentes graus de condensação, são esperados: o sinal T^0 representando o átomo de silício não envolvido em ligações siloxanos, esperado para o monômero de GPTMS; os sinais T^1 e T^2 representando o átomo de silício com um e dois siloxanos ligados e dois ou um substituinte etóxido (ou hidróxido) respectivamente, e o sinal T^3 provocado pela presença do silano completamente condensado com três ligações do tipo siloxano, Figura 4.13.

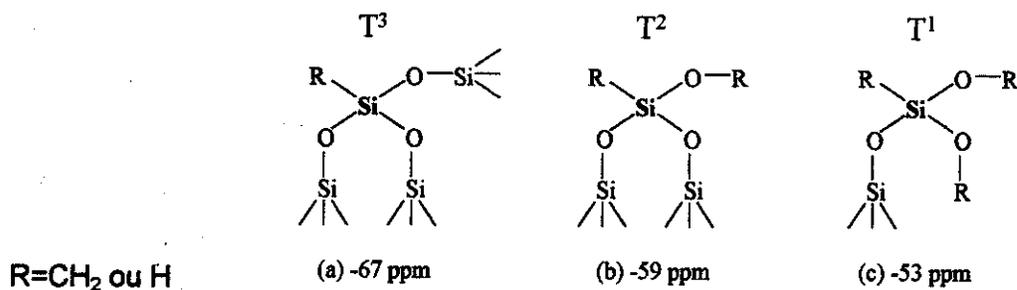


Figura 4.13: Representação esquemática dos vários ambientes químicos para o silício, proveniente do GPTMS, com seus respectivos deslocamentos químicos.

No espectro para as amostras contendo PAPE900 são observados dois sinais em -59 e -67 ppm correspondentes a T^2 e T^3 , respectivamente, conforme ilustrado na Figura 4.14(a).

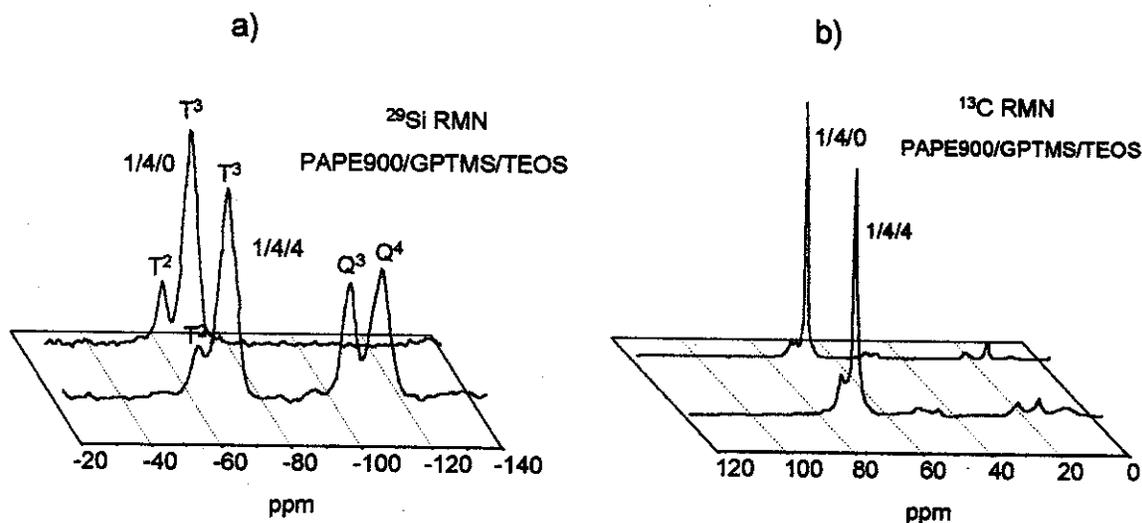


Figura 4.14: Espectro de ressonância magnética nuclear de silício da amostra a) PAPE900/GPTMS/TEOS 1/4/0 e PAPE900/GPTMS/TEOS 1/4/4, indicando a condensação do tipo T^2 e T^3 para o GPTMS e b) espectro de ressonância magnética nuclear de carbono para a amostra PAPE900/GPTMS/TEOS 1/4/0, indicando a perda quase que completa do grupo $(-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3)$.

A partir das intensidades relativas desses dois sinais e da ausência dos correspondentes a T^0 , fica evidente a ausência do monômero livre no material. A ausência de sinal correspondente a T^1 , indica que o silano foi incorporado por pelo menos duas de suas funções alcóxido na amostra PAPE900/GPTMS 1/4. Similarmente, além dos sinais T^2 e T^3 , outros dois podem ser observados para PAPE900/GPTMS/TEOS 1/4/4, em -100 ppm (Q^3) e -110 ppm (Q^4). O sinal Q^3 representa o átomo de silício com três ligações siloxano e o Q^4 ao ambiente químico SiO_4 , ou seja, proveniente de TEOS completamente condensado.

A relação de ambientes químicos para o Si nos híbridos é da ordem de 80% a 90% do tipo T^3 , e de 10% a 20%, para o tipo T^2 .

O espectro de RMN ^{13}C , Figura 4.14(b) reforça o exposto acima, indicando um alto grau de hidrólise e condensação para os grupos alcóxidos do GPTMS e

TEOS. Podem-se observar sinais de intensidades muito fracas em aproximadamente 18 ppm ($-O-CH_2-\underline{CH}_3$). Os picos principais das amostras PAPE900/GPTMS/TEOS 1/4/0 e 1/4/4 são provenientes do CH_2 (71ppm) dos segmentos de poli(óxido de etileno) pertencentes ao PAPE [82,83].

Os ensaios térmicos desses filmes foram conduzidos através da análise dinâmico-mecânica entre -150 até 50°C. Os valores do módulo de armazenamento (E') e da temperatura de transição vítrea (T_g) são apresentados na Tabela 4.10. Os valores de T_g foram obtidos através do ponto máximo da curva módulo de perda (E'') em função da temperatura.

Tabela 4.10: Propriedades dinâmico-mecânicas dos híbridos formados a partir do PAPE 900 e PAPE 2000 contendo ou não sílica formada pela introdução de TEOS.

Amostras		Resultados do DMA	
PAPE/GPTMS/TEOS		T_g (°C)	E' a 40°C (MPa)
Com PAPE 900 g/mol	1/2/0	-31	3,9
	1/4/0	-29	26,9
	1/2/2	-31	17,9
	1/4/4	-31	50,1
Com PAPE 2000 g/mol	1/4/0	-39	10,4
	1/8/0	-38	12,7
	1/16/0	-37	14,5
	1/4/4	-41	21,2
	1/8/8	-41	96,9

O módulo de armazenamento na região elástica (40°C) dos materiais híbridos preparados a partir do PAPE de massa molar igual a 900 g/mol aumenta com o aumento da concentração de GPTMS, indicando um aumento na reticulação do material, como pode ser observado nas amostras PAPE900/GPTMS/TEOS 1/2/0 e 1/4/0. A introdução de TEOS (PAPE900/GPTMS/TEOS 1/2/2 e 1/4/4) acentua ainda mais o módulo de

armazenamento produzindo um material mais rígido. O valor da T_g para esta série de híbridos não variou de forma significativa, ficando entre -29 e -31°C .

Características bem diferentes foram observadas nos materiais híbridos preparados a partir do PAPE 2000. Esses materiais apresentaram módulo de armazenamento na região elástica menor, indicando um material mais flexível, devido ao aumento da cadeia orgânica entre os centros de reticulação (M_c). Isto pode ser observado através do módulo E' e da T_g (entre -37 e -41°C) de amostras de mesma relação molar como a do PAPE2000/GPTMS = $1/4$ se comparada à análoga PAPE900/GPTMS = $1/4$. Entretanto são materiais menos reticulados necessitando de uma quantidade maior de GPTMS para promover uma queda abrupta do módulo com a formação de um patamar na região elástica (Figura 4.15).

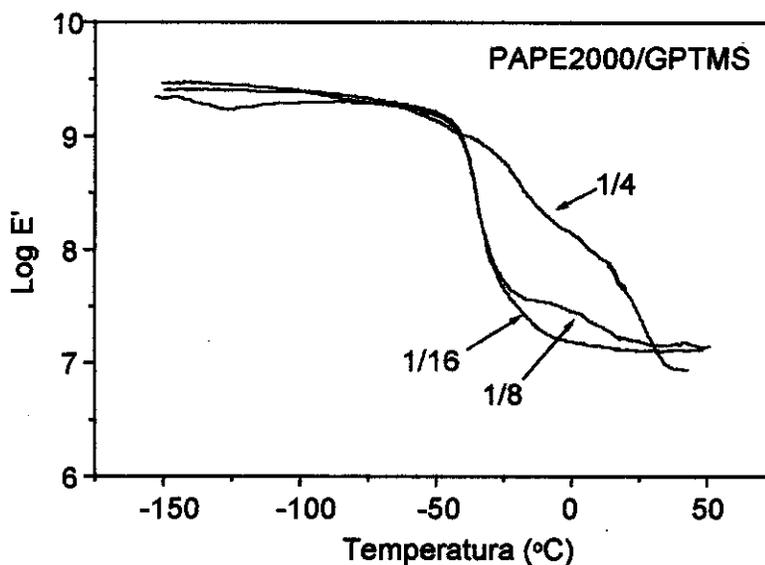


Figura 4.15: Curvas de análise dinâmico-mecânica dos híbridos formados a partir de PAPE 2000 g/mol.

A presença de sílica além de enrijecer o material como pode ser observado na Figura 4.16 (a) e (b), também provoca um aumento na heterogeneidade do

material observado pela queda mais alargada da região vítrea para a região elástica.

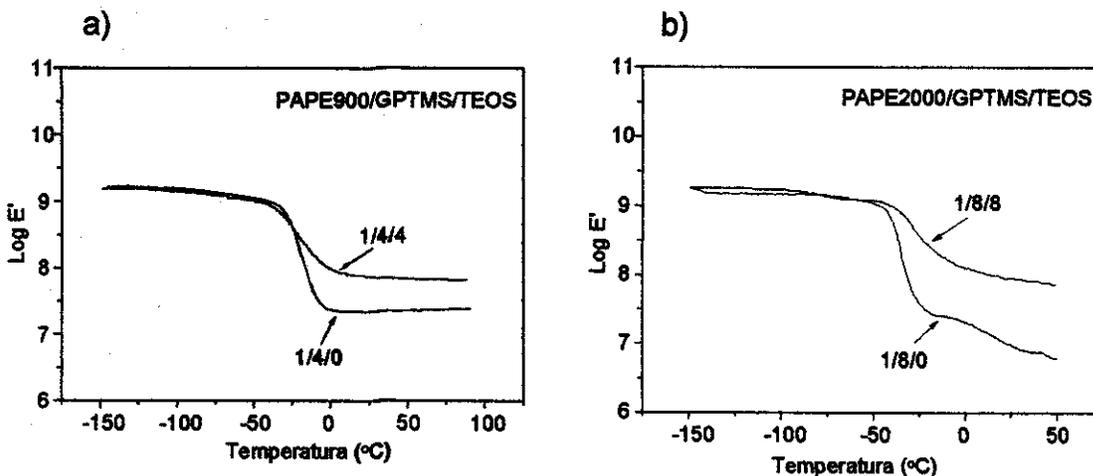


Figura 4.16: Curvas de análise dinâmico-mecânicas dos híbridos de (a) PAPE900/GPTMS/TEOS nas proporções de 1/4/0 e 1/4/4 e (b) PAPE2000/GPTMS/TEOS nas proporções de 1/8/0 e 1/8/8.

Uma estrutura mais heterogênea, também é observada no híbrido contendo sílica formado a partir do PAPE de massa molar igual a 2000 g/mol, onde a curva de DMA apresenta uma transição da região vítrea para a elástica menos uniforme como pode ser observado na Figura 4.17.

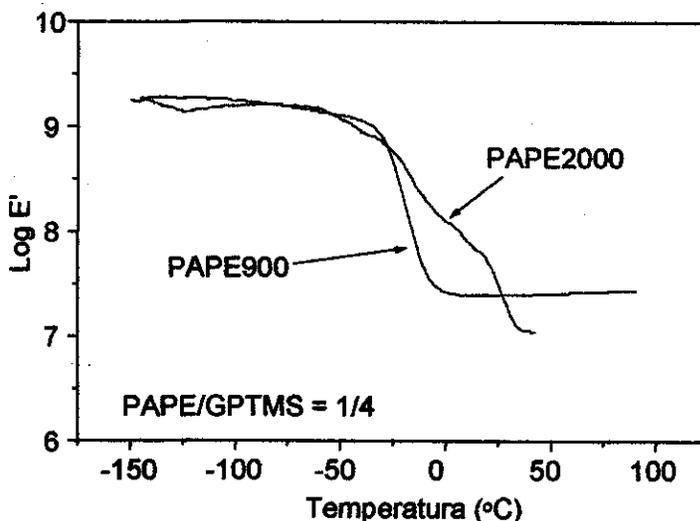


Figura 4.17: Módulo de armazenamento das amostras preparadas a partir de PAPE/GPTMS = 1/4 usando PAPE 900 e PAPE 2000.

Uma outra característica importante desse tipo de híbrido é que comparando-se amostras de mesma estequiometria derivadas de PAPE900 e PAPE2000, (por exemplo PAPE/GPTMS = 1/4, Figura 4.17), os filmes contendo PAPE 2000 g/mol são menos reticulados que os híbridos formados a partir do PAPE 900 g/mol. A massa molar dos segmentos entre reticulações, M_c , dos filmes com PAPE 2000 g/mol é maior que com PAPE 900 g/mol. Sendo assim, os valores de E' destes filmes (contendo PAPE 2000 g/mol) são menores e os valores de T_g , também, indicando uma maior mobilidade das cadeias. Devido ao maior valor de M_c destes híbridos, pode ocorrer um melhor empacotamento das cadeias orgânicas promovendo a formação de um material com maior grau de cristalinidade, o que pode ser observado pela queda mais alargada de E' da região vítrea para a região elástica dos híbridos formados a partir do PAPE2000. Essa maior cristalinidade também pode ser confirmada por medidas de difratometria de raios-X das amostras PAPE900/GPTMS = 1/4 e PAPE2000/GPTMS = 1/4, apresentadas na Figura 4.18. A curva de DSC (Figura 4.19) apresenta um pico relativo à fusão da fase cristalina apenas para o material formado a partir do PAPE2000, evidenciando a característica semi-cristalina deste híbrido.

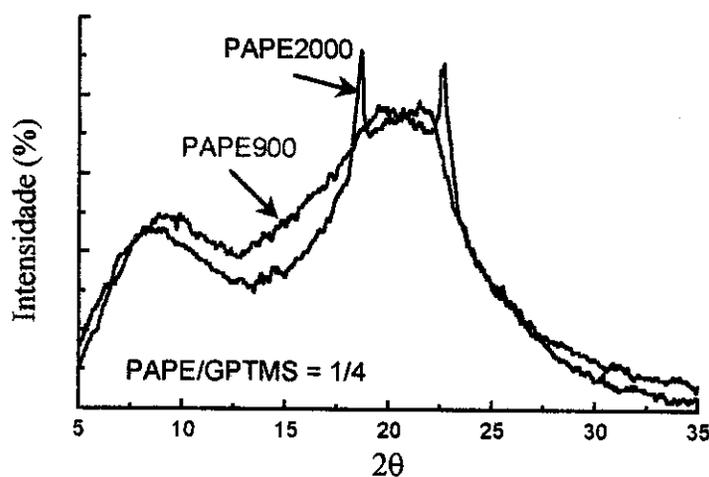


Figura 4.18: Difração de raios-X dos híbridos PAPE/GPTMS = 1/4 com PAPE900 e PAPE2000.

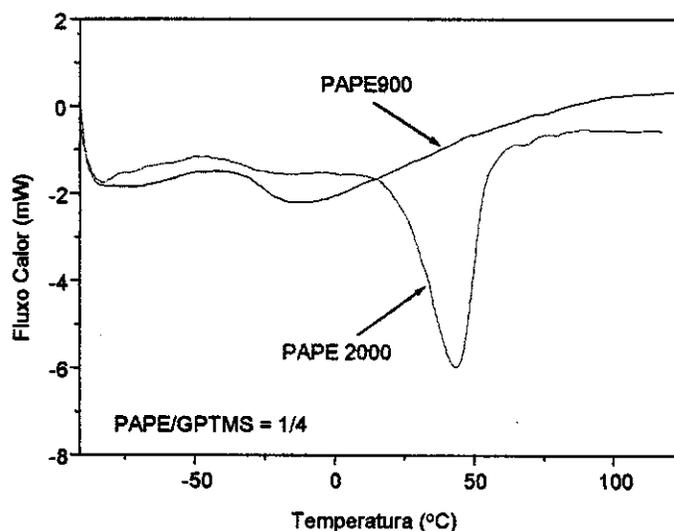


Figura 4.19: Calorimetria Diferencial de Varredura dos híbridos PAPE/GPTMS = 1/4 com PAPE900 e PAPE2000.

De maneira geral, as amostras de híbridos formadas a partir do PAPE900 apresentaram-se mais quebradiças sendo que os materiais preparados a partir do PAPE2000 foram mais flexíveis e melhores de serem manuseados.

4.2.2- Ensaio de sorção de água.

O método mais comum para se determinar o coeficiente de difusão de uma substância "A" através de um determinado material "B" é a determinação do ganho de massa do material "B" imerso em "A" em função do tempo, até massa constante.

O resultado gravimétrico é então analisado e o coeficiente de difusão é obtido através de uma curva do ganho de massa em função da raiz quadrada do tempo.

A teoria matemática de difusão de substâncias está baseada na Lei de Fick, onde a transferência de massa de determinada substância é diretamente proporcional ao gradiente de concentração normal à área da superfície do material.

$$F = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (10)$$

onde F é o fluxo de transferência de massa por unidade de área, C é a concentração da substância que se difunde, x é a espessura do material e D é o coeficiente de difusão.

De acordo com Jost [84] e Crank [86] a velocidade de absorção de uma substância por um filme polimérico é uma função da quantidade absorvida até o equilíbrio M_∞ , através da seguinte relação:

$$M_t = M_\infty \left[\left(\frac{4}{l} \right) \left(\frac{Dt}{\pi} \right)^{1/2} \right] \quad (11)$$

onde M_t é o ganho de massa do filme no tempo t , l é a espessura do filme polimérico e M_∞ é a massa total absorvida.

O coeficiente de difusão de determinada substância no sentido normal à superfície do material (filme) é dado pela equação:

$$D = \pi \left(\frac{l\theta}{4M_\infty} \right)^2 \quad (12)$$

onde θ é a inclinação inicial da curva de M_t em função de $t^{1/2}$.

A constante de solubilidade pode ser obtida pela quantidade total de massa absorvida M_∞ em função da massa de polímero e a permeabilidade através da multiplicação dos coeficientes de difusão e solubilidade.

O transporte de pequenas moléculas em materiais poliméricos pode ser classificado em termos das mobilidades relativas do permeante e dos segmentos do material polimérico. A cinética de sorção do caso I, é a sorção que obedece a difusão de Fick. A difusão das moléculas de permeante é muito menor do que a mobilidade dos segmentos da matriz polimérica. A cinética de sorção do caso II, é aquela onde a difusão das moléculas permeantes é muito maior que a mobilidade dos segmentos poliméricos. Um último caso, cinética de sorção anômala, é aquela onde tanto as mobilidades das moléculas permeantes quanto dos segmentos poliméricos são semelhantes [80].

Uma análise mais crítica da cinética de sorção dos materiais híbridos estudados aqui demonstram o caso de sorção anômala.

Para uma melhor compreensão da cinética de sorção, os dados iniciais de cada experimento foram inseridos na equação abaixo:

$$M_t = kt^n \quad (13)$$

onde k é a constante de sorção e n é o expoente cinético.

Através da equação 13, pode-se distinguir entre os vários tipos de sorção através da determinação do valor de n (caso I ($n=0,5$), caso II ($n=1,0$) e anômala ($0,5 < n < 1,0$). Valores de n podem ser obtidos através de um gráfico de $\log M_t \times \log t$.

Os resultados obtidos para o expoente cinético estão na Tabela 4.11, indicando que na maioria dos híbridos a cinética de sorção é anômala. Além disso, existe uma tendência de uma cinética de sorção do tipo II onde os valores de n tendem a 1,0 com o aumento da introdução de sílica. Como a rede inorgânica provoca um aumento da rigidez do material híbrido, isso pode fazer com que difusão das moléculas permeantes seja mais rápida que a mobilidade dos segmentos poliméricos (enrijecidos pela sílica).

Tabela 4.11: Valores do expoente cinético "n" dos filmes híbridos formados a partir de PAPE 900 g/mol e PAPE 2000 g/mol determinados através da curva de cinética de sorção de água.

PAPE/GPTMS/TEOS		n
com PAPE 900 g/mol	1/4/0	0,54
	1/4/2	0,74
	1/4/4	1,18
com PAPE 2000 g/mol	1/8/0	0,48
	1/8/4	0,60
	1/8/8	1,20

A cinética de sorção de água nos híbridos é mostrada na Fig. 4.20(a) e (b).

A tentativa de se comparar proporções molares iguais de PAPE e GPTMS, variando-se a massa molar do PAPE não foi possível. Os híbridos formados a partir do PAPE2000 na relação molar PAPE/GPTMS = 1/4 se desfaziam em contato prolongado com água, mesmo em temperaturas mais baixas. Já os híbridos formados a partir do PAPE900 na relação PAPE/GPTMS = 1/8, se tornaram muito quebradiços não sendo possível a formação de um filme uniforme fino.

A maior hidrofiliicidade do PAPE 2000, quando comparada com o PAPE 900, provoca um aumento da quantidade de água absorvida pelas amostras PAPE2000/GPTMS/TEOS.

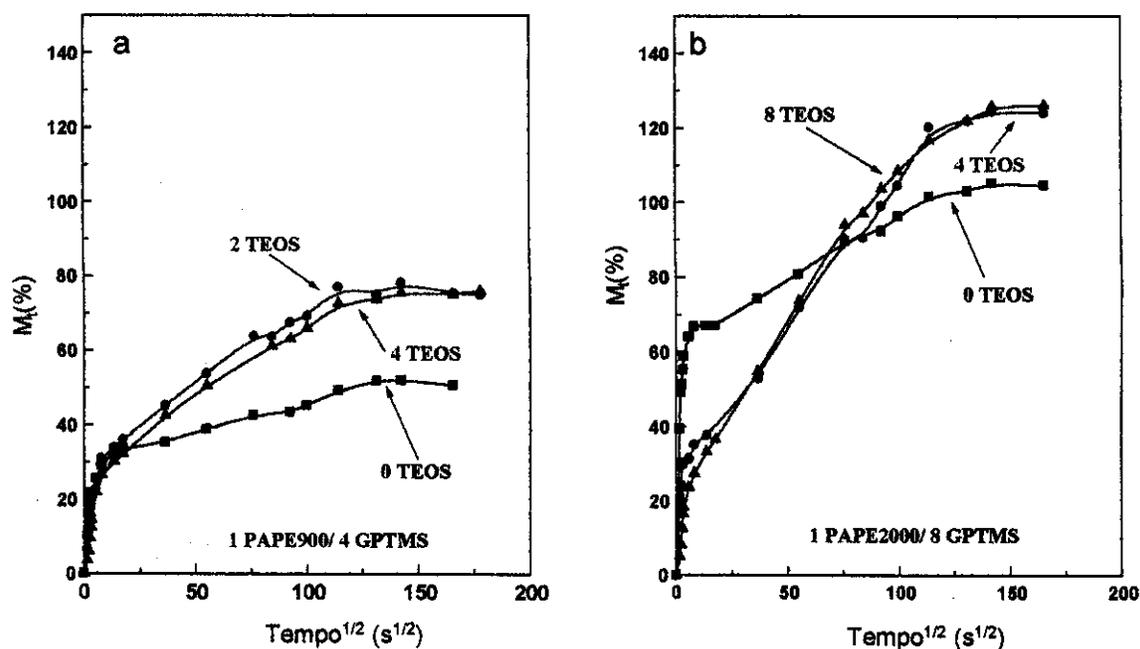


Figura 4.20: Curva de sorção de água dos híbridos preparados a partir de (a) PAPE 900 e (b) PAPE 2000.

A Tabela 4.12 apresenta os valores dos coeficientes de difusão, solubilidade e permeabilidade dos híbridos. A maior hidrofiliçidade da amostra PAPE2000/GPTMS/TEOS 1/8/0 fez com que este material apresentasse o maior coeficiente de solubilidade e, conseqüentemente, de permeabilidade quando comparado com o valor obtido para a amostra de PAPE900/GPTMS/TEOS 1/4/0. O coeficiente de solubilidade é também maior para as amostras contendo sílica devido à formação de grupos silanóis.

Tabela 4.12: Coeficientes de difusão (D), solubilidade (S) e permeabilidade (P) de água para as amostras preparadas através da reação de PAPE com GPTMS contendo ou não sílica.

PAPE/GPTMS/TEOS	Coeficientes			E' 15°C (MPa)	
	D/10 ⁻⁸ (cm ² /s)	S(g _{água} ·g ⁻¹ polímero)	P/10 ⁻⁸ (cm ² /s)		
com PAPE 900 g/mol	1/4/0	2,8±0,3	0,51±0,05	1,4±0,2	27
	1/4/2	1,9±0,2	0,79±0,08	1,4±0,2	-
	1/4/4	1,3±0,1	0,75±0,08	1,0±0,1	56
com PAPE 2000 g/mol	1/8/0	2,8±0,5	1,05±0,19	2,9±0,7	23
	1/8/4	1,4±0,2	1,24±0,11	1,7±0,3	-
	1/8/8	0,8±0,1	1,26±0,18	1,2±0,2	109

O coeficiente de difusão é influenciado pela introdução de sílica, que aumenta a rigidez do material, retardando o processo de difusão. A permeabilidade também é reduzida com o aumento do teor de sílica. Esta diminuição da permeabilidade é provocada principalmente devido à diminuição da difusão, causada pelo aumento da rigidez das cadeias do polímero. Entretanto, o coeficiente de permeabilidade é dependente do coeficiente de difusão e do coeficiente de solubilidade da água no polímero, conseqüentemente, isso não significa necessariamente que quanto maior for a permeabilidade mais hidrofílico é o material (aqueles com maior valor de solubilidade).

Fazendo-se uma comparação da rigidez do material com seu coeficiente de difusão pode-se verificar mais claramente que o coeficiente de difusão depende da rigidez do material. O híbrido de PAPE900/GPTMS = 1/4 tem um módulo de armazenamento de 27 MPa a 15°C, muito próximo do módulo do híbrido de PAPE2000/GPTMS = 1/8, que tem um módulo de 23 MPa. Os coeficientes de difusão desses dois materiais têm o mesmo valor, demonstrando uma relação direta entre difusão e rigidez. Já o híbrido PAPE2000/GPTMS/TEOS = 1/8/8 tem valor de E' muito maior (quase o dobro) do que o do PAPE900/GPTMS/TEOS = 1/4/4 e o valor do coeficiente de difusão deste último é maior.

4.2.3- Permeabilidade e seletividade de gases.

As Tabelas 4.13 e 4.14 apresentam os valores da permeabilidade e da seletividade de gases das membranas (filmes densos) de PAPE2000/GPTMS/TEOS 1/4/0 e 1/4/4, e das membranas de PAPE900/GPTMS/TEOS 1/2/0 e 1/2/2 preparadas como compósitas sobre uma camada de PEBA^X® 1657 0,3% suportada sobre poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF). É importante lembrar que o suporte de PEBA^X/PVDF não apresentou seletividade a gases além daquela de Knudsen.

Aqui foram preparadas membranas compósitas devido à fragilidade dos híbridos com PAPE 900 g/mol.

Outra vantagem de se utilizar membranas compósitas é que elas podem apresentar um alto fluxo devido à fina espessura da camada seletiva e isto é o que realmente ocorre. O fluxo observado para as membranas compósitas foi de duas ordens de grandeza do fluxo observado para os filmes densos, entretanto se normalizarmos o fluxo em função da espessura da camada seletiva tem-se valores de permeabilidade que refletem as características intrínsecas do material em estudo.

A maior hidrofilicidade das membranas formadas a partir do PAPE 2000 g/mol propicia uma maior permeabilidade do CO₂ neste tipo de membrana.

Tabela 4.13: Permeabilidade das membranas preparadas a partir de PAPE2000/GPTMS/TEOS 1/4/0 e 1/4/4 e PAPE900/GPTMS/TEOS 1/2/0 e 1/2/2.

PAPE/GPTMS/TEOS		Permeabilidade/10 ⁻¹⁰ (cm ³ .cm/s.cm ² .cmHg)				
		H ₂	N ₂	O ₂	CH ₄	CO ₂
com PAPE 2000 g/mol	1/4/0	18	2,1	5,7	7	121
	1/4/4	14±3	1,4±0,2	3,9±0,8	2,9±0,1	125±10
com PAPE 900 g/mol	1/2/0 ^o	27±4	4,4±0,1	6,0±0,3	7,0±0,1	56±8
	1/2/2 ^o	10,0±0,2	1,4±0,2	2,6±0,2	2,9±0,1	34±5

^omembrana preparada na forma de compósita

Tabela 4.14: Seletividade das membranas preparadas a partir de PAPE2000/GPTMS/TEOS 1/4/0 e 1/4/4 e PAPE900/GPTMS/TEOS 1/2/0 e 1/2/2.

PAPE/GPTMS/TEOS		Seletividade (α)					
		O ₂ /N ₂	H ₂ /N ₂	H ₂ /CH ₄	CO ₂ /CH ₄	CO ₂ /N ₂	CO ₂ /H ₂
com PAPE 2000 g/mol	1/4/0	2,7	8,6	2,6	17	59	6,7
	1/4/4	2,8±0,7	10±3	4,8±1,0	43±4	89±15	9±2
com PAPE 900 g/mol	1/2/0	1,4±0,1	6,1±0,9	3,9±0,6	8,0±1,1	13±2	2,1±0,5
	1/2/2	1,9±0,3	7±1	3,4±0,1	11,7±1,8	24±5	3,4±0,5

Com a introdução de sílica, a permeabilidade das membranas decresce muito mais para outros gases que para o CO₂, e a seletividade de CO₂ relativa a H₂, CH₄ e N₂ é consideravelmente aumentada, tanto para os híbridos gerados a partir do PAPE900 como do PAPE2000. Comparando-se os valores de seletividade com algumas membranas encontradas na literatura [85-90] (Tabela 4.15), observa-se que esses materiais híbridos formados a partir do PAPE2000/GPTMS/TEOS = 1/4/4 são muito efetivos para separações de CO₂/H₂, CO₂/N₂ e CO₂/CH₄.

Tabela 4.15: Permeabilidade de CO₂ e seletividade de CO₂/H₂, CO₂/N₂ e CO₂/CH₄ para diferentes polímeros [85-90].

Polímero	P CO ₂ /Barrer	α CO ₂ /N ₂	α CO ₂ /H ₂	α CO ₂ /CH ₄
Poli (trimetilssililpropino)	18000	9	1,11	1,8
Poli (dimetilsiloxano)	3240	11.5	4.99	-
Poli (tert-butil acetileno)	1360	13.6	1.18	-
Pebax 4011	219	61	9.1	18
copolímeros Poliimida-PEO	140	70	-	18
Polibutadieno	138	21.5	3.33	-
Poli (óxido fenileno)	76	19.9	0.67	-
Poli (metil penteno)	73	11.8	0.68	-
Etil celulose	41	4.9	0.47	-
Poliimida (6 FDA-DAF)	32	-	-	51
Neopreno	26	21.5	1.9	8
Poliimida (6FDA-ODA)	23	-	-	60
Poliimida (PMDA-ODA)	3	-	-	46
Poli (metacrilato de metila)	0.7	-	-	130
DMAEMA/AN	0.3-0.5	60-90	-	-

Na intenção de se verificar detalhes microestruturais e caracterizar a topografia da amostra PAPE2000/GPTMS/TEOS 1/4/4, que apresentou melhor desempenho na separação de gases utilizou-se microscopia de força atômica.

A Figura 4.21(a) apresenta a imagem topográfica da superfície da amostra. A barra ao lado esquerdo da imagem indica as flutuações do relevo na amostra com as regiões escuras sendo as depressões e as claras os pontos mais altos do relevo, indicando que não existe poros ou heterogeneidade na membrana. Entretanto, a rugosidade superficial para uma área de 3,8 μm x 3,8 μm varia em torno de 1,57 nm como pode ser observado através da Figura 4.21(b).

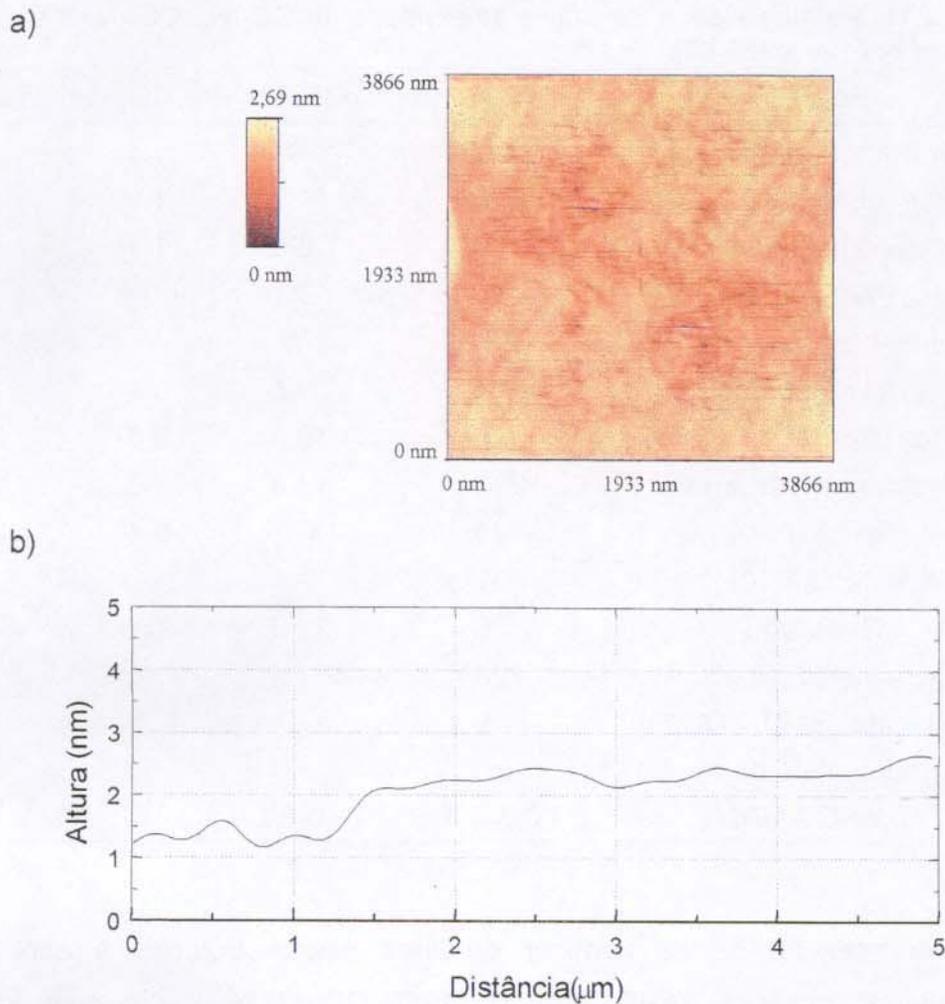


Figura 4.21: a) Imagem topográfica da superfície da amostra PAPE2000/GPTMS/TEOS 1/4/4, evidenciando a formação de um filme denso livre de defeitos, b) topografia típica em uma dimensão de sua superfície indicando uma rugosidade que varia entre 1,12nm a 2,69nm.

4.2.4- Nanofiltração.

Soluções de PAPE900/GPTMS/TEOS = 1/4/0 e 1/4/4 e PAPE2000/GPTMS/TEOS = 1/4/4 foram preparadas em um recipiente e deixadas até o início da policondensação. Neste ponto a viscosidade da solução aumenta e torna-se possível depositá-la sobre um suporte poroso de poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF) sem que haja penetração da solução nos poros do suporte, formando-se uma membrana compósita. O PVDF foi mergulhado nestas soluções por 1 minuto, deixando-se em seguida o suporte à temperatura ambiente por um

dia, colocando-o posteriormente em estufa a vácuo até total evaporação do solvente. Assim tem-se a formação de um filme fino do material híbrido sobre o suporte de PVDF, o qual lhe confere resistência mecânica durante o processo de nanofiltração.

Pela evaporação de solvente e reação de policondensação forma-se uma fina camada, hidrofílica e não porosa do material híbrido. Devido à alta hidrofilicidade do bloco de poli(etileno glicol), uma permeabilidade a água aceitável é obtida, apesar da densa camada formada. A reação de reticulação do processo sol-gel assegura que o material híbrido não se dissolva na água.

Uma das características para os processos de separação por nanofiltração é sua capacidade de separar moléculas orgânicas com massa molar por volta de 1000 g/mol. A Tabela 4.16 apresenta os valores de permeabilidade de água e seletividade das membranas preparadas a partir da reação de PAPE com GPTMS, onde se tem a formação de uma membrana compósita constituída por um filme formado pela reação de hidrólise e condensação dos grupos siloxanos do GPTMS sobre suporte de PVDF. As membranas foram feitas em duplicatas.

Sendo a membrana preparada a partir do PAPE 2000 g/mol, (PAPE2000/GPTMS/TEOS 1/4/4) mais hidrofílica, o fluxo de água da membrana também é maior. A incorporação de sílica, no caso da amostra PAPE900/GPTMS/TEOS 1/4/4 comparada com a amostra PAPE900/GPTMS/TEOS 1/4/0, reduz o fluxo como já discutido nos ensaios de sorção de água.

Tabela 4.16: Resultados de nanofiltração para as membranas compósitas preparadas a partir da reação de PAPE com GPTMS depositadas sobre o suporte de PVDF.

Membrana	Fluxo de água ($\text{l.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{bar}^{-1}$)	Corte (g/mol)
PAPE/GPTMS/TEOS		
com PAPE 900 g/mol	1/4/0	$3,9 \pm 0,1$
	1/4/4	$2,1 \pm 0,2$
com PAPE 2000 g/mol	1/4/4	$6,7 \pm 0,1$

A Figura 4.22 apresenta a curva de corte da membrana de PAPE2000/GPTMS/TEOS = 1/4/4, a qual apresentou o menor corte, nas condições de preparação da membrana.

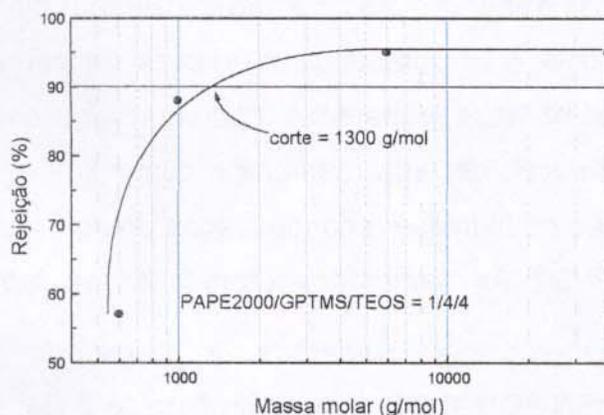


Figura 4.22: Curva de rejeição a solutos polidispersos da membrana de PAPE 2000/GPTMS/TEOS = 1/4/4 depositada sobre o suporte de PVDF.

A microscopia eletrônica de varredura do suporte de PVDF recoberto com os híbridos de PAPE2000/GPTMS/TEOS 1/4/4 e PAPE900/GPTMS/TEOS 14/4 é mostrada na Figura 4.23 (a) e (b). A imagem da seção transversal demonstra que não há infiltração da amostra nos microporos do substrato de PVDF e que a espessura de recobrimento é de aproximadamente $4 \mu\text{m}$, para a amostra formada a partir de PAPE 2000 g/mol e maior que $30 \mu\text{m}$ para a amostra formada a partir de PAPE 900 g/mol.

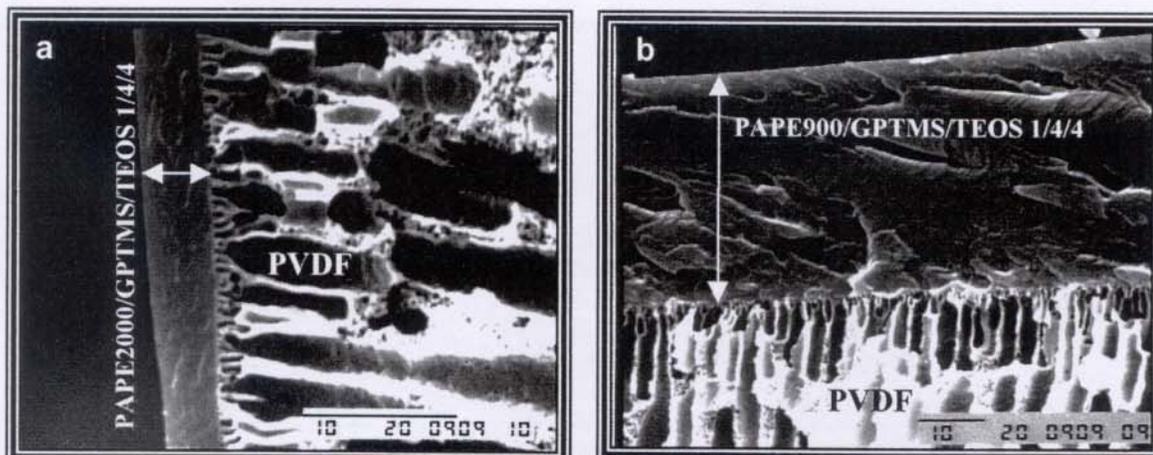


Figura 4.23: Microscopia eletrônica de varredura da amostra (a) PAPE2000/GPTMS/TEOS = 1/4/4 suportada sobre PVDF. A espessura da amostra sobre o suporte é de aproximadamente 4 μm e (b) PAPE900/GPTMS/TEOS = 1/4/4 com espessura da camada seletiva maior que 30 μm .

Apesar das membranas constituídas a partir do PAPE 900 g/mol apresentarem uma baixa permeabilidade a água, os resultados de corte da membrana foram superiores a 40000 g/mol. Essas membranas, como já discutido anteriormente são mais quebradiças e provavelmente, durante o processo de nanofiltração pode ocorrer a formação de trincas (principalmente por apresentar uma camada muito mais espessa) após o processo de permeabilidade de água, fazendo com que o corte da membrana seja prejudicado.

Uma outra forma de se preparar essas membranas é através de um prévio recobrimento da superfície do suporte (PVDF) com uma camada do copolímero bloco de PEBAX[®] 1657 (0,3%), para impedir a penetração da solução do sistema contendo os polímeros PAPE e GPTMS dentro dos poros do PVDF. A solução de PEBAX[®] 1657 apresenta viscosidade suficiente para vedar os defeitos da superfície do PVDF sem penetrar nos poros. Tem-se então uma membrana compósita com três camadas, a primeira constituída pelo suporte assimétrico de PVDF, seguida de uma fina camada de PEBAX[®] 1657 e em sua superfície a deposição do material híbrido de PAPE/GPTMS.

A Tabela 4.17 apresenta os resultados de nanofiltração para as membranas preparadas por este método.

Tabela 4.17: Resultados de nanofiltração para as membranas compósitas preparadas a partir da reação de PAPE com GPTMS depositadas sobre uma camada de PEBAX[®] 1657 (0,3%).

Membrana		Fluxo de água	Corte
PAPE/GPTMS/TEOS		(l.h ⁻¹ .m ⁻² .bar ⁻¹)	(g/mol)
com PAPE 900 g/mol	1/4/0	3,9 ±0,2	960 ±50
	1/4/4	1,9 ±0,1	> 40000
com PAPE 2000 g/mol	1/4/0	4,4 ±0,1	2300 ±110
	1/4/4	2,5 ±0,1	860 ±70

A Figura 4.24 apresenta a curva de corte da membrana de PAPE2000/GPTMS/TEOS = 1/4/4, a qual apresentou o menor corte, nas condições de preparação da membrana.

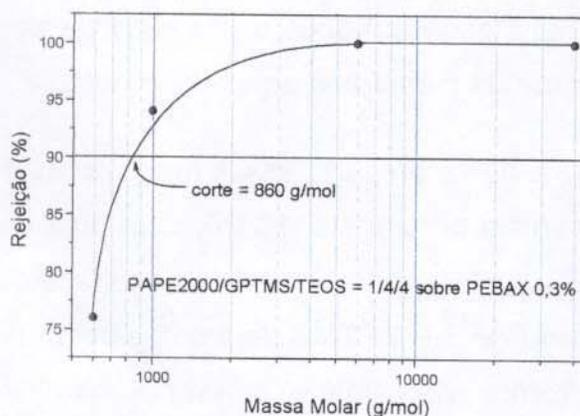


Figura 4.24: Curva de rejeição a solutos polidispersos da membrana de PAPE 2000/GPTMS/TEOS = 1/4/4 depositada sobre uma camada de PEBAX[®] 1657 0,3%.

Novamente aqui, as membranas formadas a partir do PAPE2000 apresentaram maiores fluxos de água. A membrana de PAPE900/GPTMS/TEOS =

1/4/4 apesar de uma baixa permeabilidade, também apresentou um corte acima de 40000 g/mol, provavelmente devido às alterações na membrana durante o processo de nanofiltração.

4.2.5- Ensaios de condutividade iônica de filmes contendo LiClO₄.

As medidas de condutividade iônica foram realizadas por espectroscopia de impedância eletroquímica. Sais de lítio foram incorporados ao polímero híbrido. Todas as medidas foram realizadas em duplicatas, apresentando um erro relativo menor que 5%.

Os híbridos formados a partir da reação do PAPE com GPTMS apresentam em sua grande parte cadeias de poli(etileno glicol), conhecido por sua condutividade iônica em presença de sal, com T_g por volta de -30°C (para os híbridos formados a partir do PAPE 900 g/mol) e -40°C (para os híbridos formados a partir do PAPE 2000 g/mol). Isto indica um material com certa flexibilidade o que pode propiciar uma condução mais favorável dos íons através das cadeias poliméricas. É certo que em alguns híbridos, a introdução de sílica pode diminuir a flexibilidade do material. Por outro lado, a presença do oxigênio de $\equiv\text{Si}-\text{OH}$ e $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ também podem complexar os sais de lítio fazendo com que a condutividade possa ser melhorada.

Quando LiClO_4 é complexado com poliéter, o Li^+ se coordena com os átomos de oxigênio do grupo éter. Normalmente, quatro grupos éter estão ligados a cada cátion Li^+ , ou seja, o cátion é tetracoordenado. Estas ligações são relativamente lábeis, permitindo que o cátion se mova no material.

Uma tentativa de separar e quantificar os processos que ocorrem dentro do filme híbrido requer uma técnica que possa medir as propriedades dependentes da frequência, como a capacitância e a indutância. A espectroscopia de impedância eletroquímica é essa técnica e tem se tornado cada vez mais

importante no estudo de materiais, dentre eles os semicondutores [91-92] e os polímeros condutores [93-95].

A espectroscopia de impedância é uma técnica onde uma tensão alternada a uma determinada frequência é aplicada na amostra, medindo-se a amplitude e a fase da corrente [96].

Encontram-se, na literatura, duas formas de tratamento dos dados de impedância: uma através de equações matemáticas (equações de transporte, expressão de Nernst-Planck, equação de Poisson, etc.) que possibilitam a obtenção de resoluções analíticas exatas para várias características do sistema como resistência de transferência de carga, coeficiente de difusão, etc. [97-98]. Um método alternativo de entender os dados de impedância é simular a resposta a.c. através de um circuito equivalente composto de resistências elétricas e capacitores [99-101], segundo o qual, o processo de transferência de carga é dominante nas regiões de altas frequências, ocasionando o aparecimento de um semicírculo no diagrama de impedância. A difusão de íons ou elétrons domina a região de frequências intermediárias levando a um comportamento do tipo Warburg, isto é, uma reta com inclinação 1.

O espectro de impedância é dado então, pelo comportamento da impedância (ou outra quantidade derivada da impedância e da frequência) em função da frequência. A curva de impedância é dada através do gráfico de Nyquist, com $-Z''$ versus Z' onde Z'' e Z' são respectivamente a parte imaginária e real da impedância Z . O diagrama de impedância na Figura 4.25 apresenta um largo arco na região de baixa frequência (parte direita). Este arco ocorre devido a interface entre a amostra ionicamente condutora e o eletrodo eletronicamente condutor. O arco, na região de alta frequência (parte esquerda) do gráfico é a resposta do material híbrido. O ponto onde os arcos do eletrodo e do material polimérico se interceptam no eixo da parte real ($\sim 112 \times 10^3 \Omega$) é a resistência do material híbrido. A separação entre os efeitos do material híbrido e do eletrodo em

espectroscopia de impedância é a forma mais fácil de medir a resistência do que medidas elétricas de frequência simples.

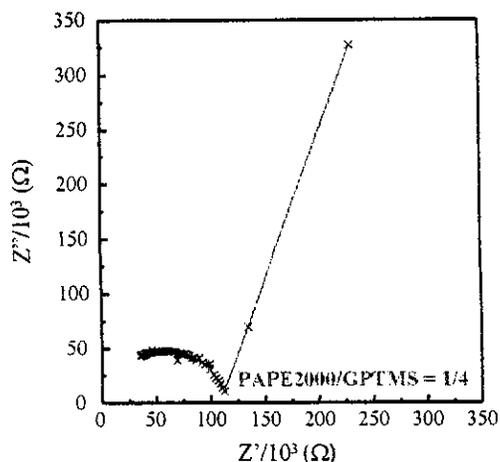


Figura 4.25: Diagrama de Nyquist do filme híbrido de PAPE2000/GPTMS = 1/4.

A condutividade iônica em função da concentração de LiClO_4 para os híbridos formados a partir do PAPE 2000 g/mol é apresentada na Figura 4.26. A maior condutividade foi obtida com o híbrido formado a partir do PAPE 2000 g/mol, provavelmente devido à presença do grupo poli(etileno glicol) com maior M_c presente neste híbrido e sua conseqüente maior mobilidade das cadeias. O aumento da concentração de Li^+ promove a formação de um material mais complexado e com isso a rigidez do material é aumentada. Tem-se uma concentração ideal e uma temperatura ideal onde a condutividade atinge seu máximo. Para os sistemas híbridos formados a partir do PAPE 2000 g/mol e dentro das condições usadas experimentalmente na tese, essa idealidade é atingida a 95°C com 20% de LiClO_4 ($6,0 \times 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$).

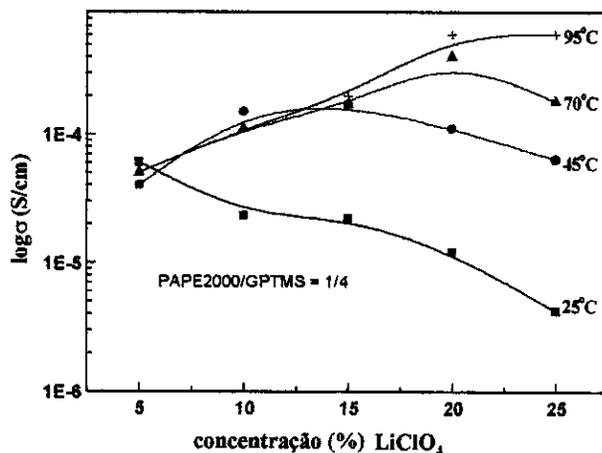


Figura 4.26: Condutividade iônica dos filmes de PAPE2000/GPTMS = 1/4 em função do aumento da concentração de LiClO₄ e da temperatura.

A condutividade mais alta na temperatura ambiente foi obtida com os híbridos formados a partir do PAPE 2000 g/mol na concentração de 5% de LiClO₄ apresentando uma condutividade de $6 \times 10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$.

A Tabela 4.18 apresenta os resultados de condutividade iônica dos híbridos formados a partir do PAPE 900 g/mol e a Tabela 4.19 a partir do PAPE 2000 g/mol contendo sílica. Em ambos os casos, tem-se um aumento da condutividade à medida em que se aumenta a temperatura, provavelmente devido a fatores cinéticos onde a mobilidade das cadeias aumentam com o aumento da temperatura e conseqüentemente provoca um aumento da mobilidade dos íons dentro do filme. Sem a presença de lítio, a condutividade destes materiais híbridos se situa próximo a $10^{-9} \text{ S.cm}^{-1}$.

A incorporação da sílica, na intenção de aumentar a complexação dos cátions de Li⁺ com o oxigênio dos grupos siloxanos ou silanóis, poderia aumentar a condutividade do híbrido, entretanto o aumento da rigidez diminui a difusividade dos íons e com isso a condutividade tem uma queda, que não é tão pronunciada, mas passa a ser menor que a condutividade do material sem sílica, Tabela 4.19, mesmo aumentado-se a temperatura.

Tabela 4.18: Condutividade iônica dos filmes de PAPE900/GPTMS = 1/4 em diferentes concentrações de LiClO₄ e diferentes temperaturas.

Híbrido PAPE 900/GPTMS	% LiClO ₄	Condutividade/10 ⁻⁷ (S.cm ⁻¹)			
		25°C	45°C	70°C	95°C
1/4	5	1,0	1,0	1,0	4,8
1/4	15	0,47	34	55	80

 Tabela 4.19: Condutividade iônica dos filmes de PAPE2000/GPTMS = 1/4 e PAPE2000/GPTMS/TEOS = 1/4/4 em diferentes concentrações de LiClO₄ e diferentes temperaturas.

PAPE2000/GPTMS/TEOS	% LiClO ₄	Condutividade/10 ⁻⁵ (S.cm ⁻¹)			
		25°C	45°C	70°C	95°C
1/4/0	20	1,2	11	40	60
1/4/0	25	0,42	6,4	18	60
1/4/4	20	0,81	9,1	15	19
1/4/4	25	0,16	3,9	5,2	11

Comparando-se os resultados de condutividade com alguns eletrólitos poliméricos encontrados na literatura [102], Tabela 4.20, observa-se que esses híbridos são muito interessantes se utilizados como condutores iônicos.

 Tabela 4.20: Condutividade iônica (25°C) de alguns eletrólitos poliméricos contendo LiClO₄ encontrados na literatura [102].

Eletrólito polimérico	σ (S.cm ⁻¹)
PPO	10 ⁻⁸
PEO	10 ⁻⁸
SiO ₂ sem LiClO ₄	10 ⁻¹²
PEO-Metil Itaconato	1,5 x 10 ⁻⁶
PAN-Etileno Carbonato	10 ⁻⁴ – 10 ⁻⁷
PVDF-Propileno Carbonato	4 – 9 x 10 ⁻⁶
Nafion sem LiClO ₄	10 ⁻¹³
Nafion-PEG sem LiClO ₄	10 ⁻⁸
Nafion-PEG	10 ⁻⁶

Apesar dos materiais híbridos apresentarem uma boa condutividade iônica, o seu uso como condutores depende da janela de estabilidade eletroquímica. Isto quer dizer que possíveis reações químicas, como por exemplo de polimerização ou de degradação, não devem ocorrer dentro de uma faixa de potencial aplicado ao polímero híbrido contendo LiClO_4 . Uma das vantagens desses híbridos é que a ligação éter é uma das menos reativas dentro da química orgânica, além de que o lítio metálico tem uma fraca ou nenhuma reatividade em contato com PEO.

O uso da técnica de voltametria cíclica pode revelar a janela de estabilidade eletroquímica do material híbrido.

A Figura 4.27 apresenta um voltamograma cíclico do filme de PAPE2000/GPTMS contendo 20% de LiClO_4 , onde praticamente apenas a reação redox de Li/Li^+ é observada, tornando esses materiais híbridos úteis como condutores iônicos, apresentando uma boa faixa de estabilidade eletroquímica.

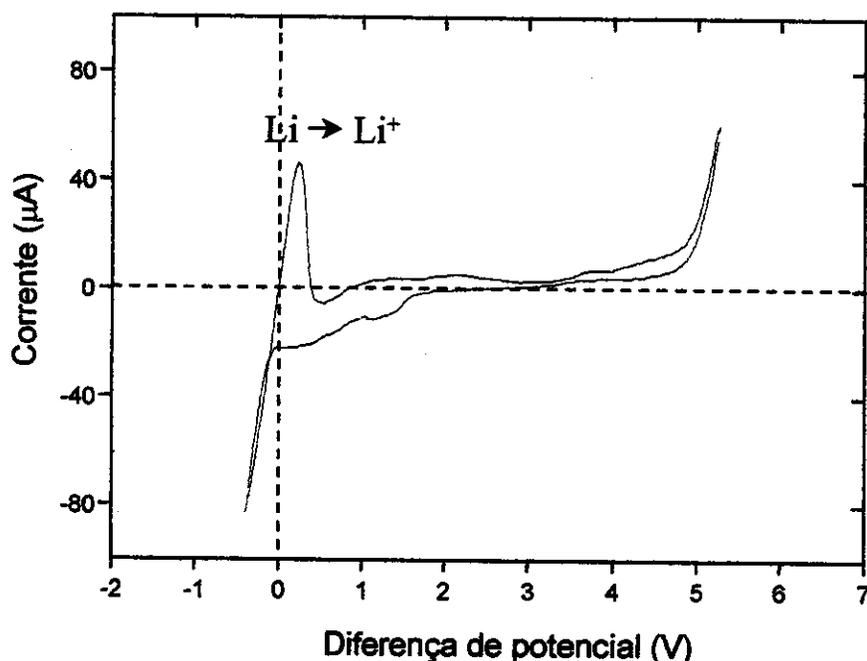


Figura 4.27: Voltamograma cíclico para o filme híbrido de PAPE2000/GPTMS = 1/4 contendo 20% em massa de LiClO_4 , a 80°C e velocidade de varredura de $5,0 \text{ mV/s}$.

5. CONCLUSÕES

Os sistemas híbridos estudados neste trabalho se mostraram bastante interessantes para aplicação em processos de separação por membranas e como condutores iônicos

5.1-Membranas preparadas a partir de PEBAX[®] contendo sílica.

Comportamentos distintos foram observados em híbridos obtidos a partir de PEBAX[®] diferentes.

A menor interação entre as fases orgânica e inorgânica da membrana de PEBAX 4033[®] contendo sílica obtida a partir da adição de 25% de TEOS, propiciou um aumento da permeabilidade dos gases, enquanto que a presença de grupos "-OH" nos filmes de PEBAX[®] 1657 levou à formação de uma membrana com maior interação entre essas fases, diminuindo essa permeabilidade.

A análise morfológica também revelou a presença de domínios de fase rica em sílica quando se trabalham com o copolímero bloco de PEBAX[®] 4033 e sílica enquanto que na presença do PEBAX[®] 1657 não se observam separação de fases através de microscopia de força atômica e microscopia eletrônica de transmissão.

A presença da rede inorgânica na membrana de PEBAX[®], pouco influenciou a seletividade no processo de separação de gases, com exceção da seletividade CO₂/CH₄ que teve seu valor aumentado de 15 (PEBAX[®] 1657 puro) para 22 (PEBAX[®] 1657 com sílica formada a partir da introdução de 15% de TEOS). Entretanto, a presença de sílica (15 % de TEOS) em membranas de PEBAX[®] 4033 minimizou o seu intumescimento por fenol e elevou o fator de enriquecimento de 28 para 33 e de 19 para 24 na pervaporação de soluções aquosas com concentração de fenol 4000 mg/kg e 10000 mg/kg, respectivamente.

A introdução de quantidades mais elevadas de TEOS, como precursor da rede de sílica, podem promover a formação de poros ou cavidades dentro da matriz orgânica de PEBA^X® 4033 diminuindo o fator de enriquecimento de fenol

5.2-Membrana preparadas a partir da reação de PAPE com GPTMS e TEOS.

A reação entre PAPE e GPTMS, seguida de hidrólise e condensação pelo processo sol-gel deu origem a um novo material com potencial aplicação na área de membranas, bem como na área de eletrólitos sólidos. A variação da proporção dos reagentes de partida oferece grande versatilidade no controle das propriedades físico-químicas do filme final. Por exemplo, a presença de sílica nas amostras de PAPE/GPTMS aumenta a rigidez do filme híbrido. O aumento da cadeia orgânica de PAPE de 900 g/mol, para 2000 g/mol, promove a formação de um material mais flexível. Mas mais importante ainda é o efeito sobre permeabilidade a água e a gases.

Foi verificado que a introdução de sílica através da hidrólise e condensação de TEOS nestes híbridos, provoca uma diminuição da permeabilidade de água. Isto foi observado em ensaios de sorção de água, onde a permeabilidade a água de amostras PAPE900/GPTMS 1/4 caiu de $1,4 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ (sem TEOS) para $1,0 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ (PAPE/GPTMS/TEOS 1/4/4) e de amostras PAPE2000/GPTMS 1/8 caiu de $2,9 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ (sem TEOS) para $1,2 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ (PAPE/GPTMS/TEOS 1/8/8).

Ensaio de nanofiltração também demonstraram essa tendência de queda, onde as amostras PAPE900/GPTMS/TEOS 1/4/0 e PAPE900/GPTMS/TEOS 1/4/4 apresentaram um fluxo de água de $3,9 \text{ l.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{bar}^{-1}$ e $2,1 \text{ l.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{bar}^{-1}$, respectivamente. A variação dos reagentes de partida tem efeito também sobre o corte de massa molar da membrana. A combinação de permeabilidade a água e corte mais interessante foi observada para a membrana compósita de PAPE2000/GPTMS/TEOS 1/4/4 suportada sobre PVDF, com potencial aplicação para nanofiltração apresentando fluxo de água igual a $6,7 \text{ l.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{bar}^{-1}$ e corte de

membrana de 1300 g/mol. Essa mesma membrana preparada na forma de compósita sobre uma camada de PEBA^X® 1657 suportada sobre PVDF também apresentou um excelente resultado chegando ao corte de 860 g/mol.

A membrana contendo PAPE2000/GPTMS/TEOS 1/4/4 apresentou um excelente desempenho nos processos de separação de gases com seletividade de CO₂/N₂ igual a 89, CO₂/CH₄ igual a 43 e CO₂/H₂ igual a 9. Esses valores de seletividade aliados a uma permeabilidade relativamente alta são superiores a grande parte dos polímeros listados na literatura.

A presença dos grupos etileno glicol nestes híbridos, faz com que íons de lítio possam ser incorporados no filme polimérico propiciando a formação de um material com condutividade iônica. Os filmes híbridos formados a partir da reação de PAPE 2000 g/mol com GPTMS apresentaram os melhores resultados de condutividade iônica chegando a valores de condutividade de $6,0 \times 10^{-4}$ S/cm a 95°C para o híbrido de PAPE2000/GPTMS = 1/4 contendo 20% de LiClO₄. Além disso esses materiais apresentaram uma boa janela de estabilidade eletroquímica (≈ 4 V) onde aparece apenas o processos de redox do Li/Li⁺.

6.REFERÊNCIAS

6.REFERÊNCIAS

- [1] Silveira, K. F., Yoshida, I. V. e Nunes, S. P. - *Polymer*, **36**, 1425 (1995).
- [2] Zoppi, R. A., Yoshida, I. V. P. e Nunes, S. P. - *Polymer*, **39**, 1309 (1997).
- [3] Zoppi, R. A. and Nunes, S. P.. Submetido ao *J. Electroanal. Chem.*, **445** (1-2), 39 (1998).
- [4] Nunes, S. P., Schultz, J. e Peinemann, K. V. - *J. Mater. Sci-Lett.*, **15**, 1139 (1996).
- [5] Zoppi, R. A., Castro, C. R., Yoshida, I. V. P. and Nunes, S. P. - *Polymer*, **38**, 5705 (1997).
- [6] Zoppi, R. A., Fonseca, C. M. N. P., De Paoli, M. A. and Nunes, S. P. - *Acta Polym.*, **48**, 131 (1997).
- [7] Zoppi, R. A. and Nunes, S. P. - Submetido à *Polymer*.
- [8] Zoppi, R. A. and Nunes, S. P. - *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, no prelo.
- [9] Schimdt H. K. - *ACS Symp. Series.*, **360**, 333 (1988).
- [10] Deschler, U., Kleinschmit, P. e Panster, P. - *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **25**, 236 (1986).
- [11] Schubert, U., Hüsing, N. e Lorenz, A. - *Chem. Mater.*, **7**, 2010 (1995).
- [12] Loy, D. A. e Shea, K. J.; *Chem. Rev.*, **95**, 1431 (1995).
- [13] Morikawa, A., Iyoku, Y., Kakimoto, M-A. e Imai, Y. - *J. Mater. Chem*, **2(7)**, 679 (1992).
- [14] Schmidt, H. - *J. Non-Cryst. Solids.*, **73**, 681 (1985).
- [15] Sanchez, C. e Ribot, F. - *New J. Chem.*, **18**, 1007 (1994).
- [16] Judeinstein, P. e Sanchez, C. - *J. Mater. Chem.*, **6(4)**, 511 (1996).
- [17] (a) Reisfeld, R. e Jørgensen, Ch. K. - em *Chemistry, Specetroscopy and Applications of Sol-Gel Glasses*, ed. R. Reisfeld e C. K. Jørgensen, Springer-Verlag, Berlin, 1991, p. 207; (b) *Sol-Gel Optics*, ed. J. D. MacHenzie e D. R. Ulrich, Proc. SPIE.1990, **1328**;1992, **1758**; 1994, **2288**.

- [18] (a) Reinfeld, R., Brusilovsky, D., Eyal, M., Miron, E., Burshtein, Z. e Ivri, J. - *Chem. Phys. Lett.*, **160**, 43 (1989); (b) Pope, E. J. A., Asami, A. e Mackenzie, J. D. - *J. Mater. Res.*, **4**, 1018 (1989).
- [19] Aegerter M.A., Jafelicci Jr., M., Souza, D. F. e Zanotto, E. D. - *Sol-Gel Science and Technology*, World Scientific, Singapore (1989).
- [20] Iler, R. K., "The Chemistry of Silica", Wiley, New York, (1979)
- [21] Ebelmen, J. J. - *Ann.*, **57**, 331 (1846).
- [22] Geffcken, W., Berger, E. - *Germann Patent*, 736411 (1939)
- [23] Kistler, S.S. - *J Phys. Chem.*, **36**, 52, (1932).
- [24] Dislich, H. - *Angew. Chem*, **10**, 363 (1971).
- [25] Mark, J. E. - *Brit. Polym. J.*, **17**, 144 (1985) ; Clarson, S. J. e Mark, J. E.- *Polym. Comm.*, **28**, 000 (1987).
- [26] Schmidt, H.- *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **32**, p.327, Elsevier, New York, (1984).
- [27] Huang, H. -H., Orlor, B., e Wilkes, G. L. - *Polym. Bull.*, **14**, 557 (1985).
- [28] Schmidt, H. - Sol-gel nanocomposites as functional optical materials, *SPIE Sol-gel, Optics II*, **1758** , 396 (1992).
- [29] Dunn, B. e Zink, J. I. - *J. Mater. Chem.* **1(6)** , 903 (1991), Rottman, B., Ottolenghi, M., Zusman, R., Lev, O., Smith, M., Gong, G., Kagan, M.L. e Avnir, D. - *Mater. Lett.*, **13(6)** , 293 (1992).
- [30] Zink, J. I., Valentine, J. S. e Dunn, B. - *New J. Chem.*, **18(10)** , 1109 (1994)
- [31] Surivet, F., Lam, T. M., Pascault, J-P e Mai, C. - *Macromolecules*, **25**, 5742 (1992).
- [32] Philipp, G e Schmidt, H. - *J. Non-Cryst. Solids.*, **82**, 31 (1986).
- [33] Kasemann, R. e Schmidt, H. - *New J. Chem.*, **18**, 1117 (1994).
- [34] Krug, H. e Schmidt, H. - *New J. Chem.*, **18**, 1125 (1994).
- [35] Kioul, A. e Mascia L. - *J. Non-Cryst. Solids*, **175**, 169 (1994).
- [36] Michael, A. S. - *Desalination*, **77**, 5 (1990).

- [37] Smaïhi, M., Jermoumi, T., Marignan, J. e Noble, R.D. - *J. Membrane Sci.*, **116**, 211 (1996).
- [38] Lonsdale, H. K. - *J. Membrane Sci.*, **10**, 81 (1982).
- [39] Push, W. e Walsh, A. - *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **21**, 660 (1982).
- [40] Strathmann, H. - *J. Membrane Sci.*, **9**, 121 (1981).
- [41] Kesting, R. E. - *Synthetic polymeric membranes*, 2nd edition (1985).
- [42] Lloyd, D. R. e Timothy, B. M. - *ACS Symp. Ser.*, **269** (1985).
- [43] Huglin, M. B. e Zakaria, M. B. - *Angew. Makromol. Chem.*, **117**, 1, (1983).
- [44] Baker, R. W. e Blume, I. - *Chemtech*, **16**, 232 (1986).
- [45] Kaizer, A., Schmidt, H. e Bottner, H. - *J. Membrane Sci.*, **1985**, **22**, 257 - (a) Guizard, C., Ajaka, N., Besland, M. P., Larbot, A. e Cot, L. - in *Polyimides and Other High Temperatures Polymers*, ed. M.K.M. Abadie and B. Sillion, Isevier Science, Amsterdam, 1991, p.537 (b) Guizard, C. e Lacan, P., in *Proceedings of First European Workshop on Hybrid Organic Inorganic Materials*, Bierville, November 8-10, 1993, ed. C. Sanchez and F. Ribot, CNRS, Paris, 1993, p. 153
- [46] Rebattet, L., Escoubes, M., Genies, E. e Pineri, M. - *J. Appl. Poly. Sci.*, **57**, 1595 (1995).
- [47] Spillman, R. W. - *Chem. Eng. Prog.*, **85**, 41 (1989).
- [48] Kulkarni, S. S.; Funk, E. W. e Li, N. N. - *Ultrafiltration*, in *Handbook of Membranes*, W. S. Winston Ho and K. K. Sirkar, editores Van Nostrand Rheinhold (1992).
- [49] Pepper, D. - *Desalination*, **77**, 55 (1990).
- [50] Jönsson, A-S e Trägårdh, G. - *Desalination*, **77**, 135 (1990).
- [51] Zeman, L. J. - *J. Membrane Sci.*, **15**, 213 (1983).
- [52] Horst, H. C. V-D e Hanemaaijer, J. H. - *Desalination*, **77**, 235 (1990).
- [53] Freeman, S. D. N e Stocker, T. F. - *Desalination*, **62**, 183, (1987).
- [54] Rautenbach, R. e Gröschl A. - *Desalination*, **77**, 73 (1990).
- [55] Böddeker, K. W., *Pervaporation durch Membranen und ihre Anwendung zur Trennung von Flüssiggemischen*, VDI-Verlag, Düsseldorf, (1986).

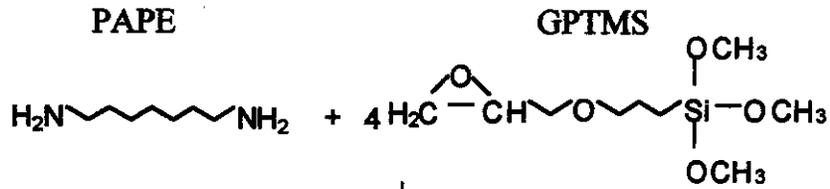
- [56]Lee, C. H. - *J. Appl. Poly. Sci.*, **19**, 83, (1975) ; Greenlaw, F. W., Prince, W.D., Shelden, R.A. e Thompson, E. V. - *J. Membrane Sci.*, **2**, 141 (1977).
- [57]Okada, T., Yoshikawa, M., e Matsuura, T. - *Ibid.*, **59** 151 (1991); Okada, T., e Matsuura, T. - *Ibid.*, **70** 163 (1992).
- [58]Neel, J., Aptel, P. e Clement, R. - *Desalination*, **53**, 297 (1985).
- [59] Bøddeker, K. W., Bengtson, G. e Bode, E. - *J. Membrane Sci.*, **53**, 143 (1981).
- [60]Guizard, C. e Lacan, P. - *New J. Chem.*, **18**, 1097 (1994).
- [61]Aoki, T., Yamamoto, Y., Shin, K. H. e Oikowa, E. - *Polym. J.*, **25**(3), 309 (1993)
- [62]Stern, S. A., Shah, V. M. e Hardy, B. J. - *J. Polym. Sci., Part B Polym. Phys.*, **25**, 1263 (1987).
- [63]Dirè, S., Pagani, E., Ceccato, R. e Carturan, G. - *J. Mater. Chem.*, **7**(6), 919 (1997).
- [64]Lacan, P., Guizard, C., LeGall, P, Wettling, D. e Cot, L. - *J. Membrane Sci.*, **100**, 99 (1995).
- [65]Kogure, M., Ohya, H., Peterson, R., Hosaka, M., Kim, J-J e McFadzean, S. - *J. Membrane Sci.*, **126**, 161 (1997).
- [66]Loy, D. A., Jamison, G. M., Baugher, B. M., Myers, S. A., Assink, R. A. e Shea, K. J. - *Chem. Mater.*, **8**, 656 (1996).
- [67]Wright, P.V. - *J. Polym. Phys.*, **14**, 955 (1976).
- [68]Armand, M. B. - *Solid State Ionics* **9/10**, 745 (1983).
- [69]Takeoka, T., Ohno, H. e Tsuchida, E. - *Polymer for Advanced Technologies*, vol. 4, John Willey & Sons, Chichester (1993).; Vicente, C. A., *Progress in Solid State Chemistry*, **17**, 145 (1987).
- [70]Hudson, M. J. e Sequeira, A. A. C. - *J. Electrochem. Soc.*, **142** 4013 (1995)
- [71]Vicente, C. A. - *Eur. Polym. Soc.*, **88**, 4783 (1986).
- [72]Nagaoka, K., Naruse, H., Shinohara, I. e Watanabe, M. - *J. Polym. Sci. Letters*, **131**, 586 (1984).
- [73]Oslen, Ib l. e Koksang, R. - *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 570, (1996).

- [74] Revaine, D., Saminel, A., Charbouillot, Y. e Vines, M. - *J. Non-Cryst. Solids*, **82**, 210 (1986).
- [75] MacDoonald, J. R. - *J. Chem. Phys.*, **58**, 4982 (1973).
- [76] MacDoonald, J. R. - *J. Chem. Phys.*, **61**, 3977 (1974).
- [77] Vincent, C. A. - *Polymer Electrolytes em Prog. Solid. St. Chem.*, **17**, 145 (1987).
- [78] Landry, C. J. T., Coltrain, B. K. e Brandy, B. K. - *Polymer*, **33**, 1486 (1992).
- [79] Landry, C. J. T., Coltrain, B. K. , Wesson, J. A., Zumbulyadis, N. e Lippert, J. L. - *Polymer*, **33**, 1496 (1992).
- [80] Naylor, T deV. - Permeation properties in *Comprehensive Polymer Science*, vol. 2, Polymer properties, John C. Bevington, Pergamon press, 643 (1989).
- [81] Bøddeker, K. W., Bengtson, G. e Bode, E. - *J. Membrane Sci.*, **53**, 143 (1990).
- [82] Kurosu, H. e Ando, I. - *J. Molec. Struct.*, **239**, 149 (1990).
- [83] Tavares, M. I. B., Castro, E. P. e Costa, D. A. - *J. Appl. Polym. Sci.*, **55**, 1165 (1995).
- [84] Jost, W. - *Diffusion in solids, Liquids and Gases*, Academic, New York (1952).
- [85] Blume, I. e Pinnau, I. - *US Patent 4,963,165*. 16/10/1990.
- [86] Crank, J. e Park, G. S. - *Diffusion in polymers*, Academic press, London (1968).
- [87] Okamoto, K. Fujii, M. Okamoto, S. Suzuki, H. Tanaka K. e Kita. H. - *Macromolecules*, **28**, 6950-6956 (1995).
- [88] Yoshikawa, M. Fujimoto, K. Kinugawa, H. Kitao T. e Ogata. N. - *Chemistry Letters*, 243-246 (1994).
- [89] Robeson, L. M. - *J. Membrane Sci.*, **62**, 165. (1991).
- [90] Stern, S. A. - *J. Membrane Sci.*, **94**, 1 (1994).
- [91] Oskam, G., Vanmaekelberg, D. e Kelly, J. J. - *J. Electroanal. Chem.*, **315**, 65 (1991).
- [92] Kocha, S. S. e Liebert, B. E. - *Electrochim. Acta*, **38**, 1993 (1993).

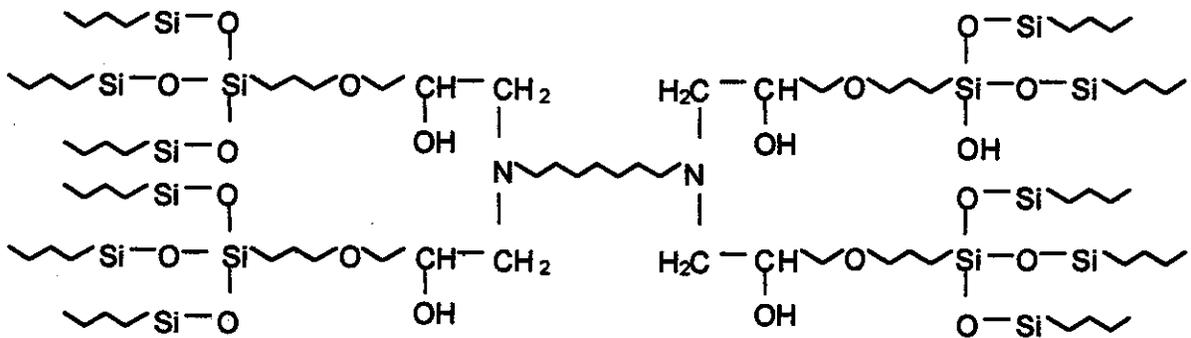
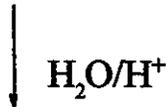
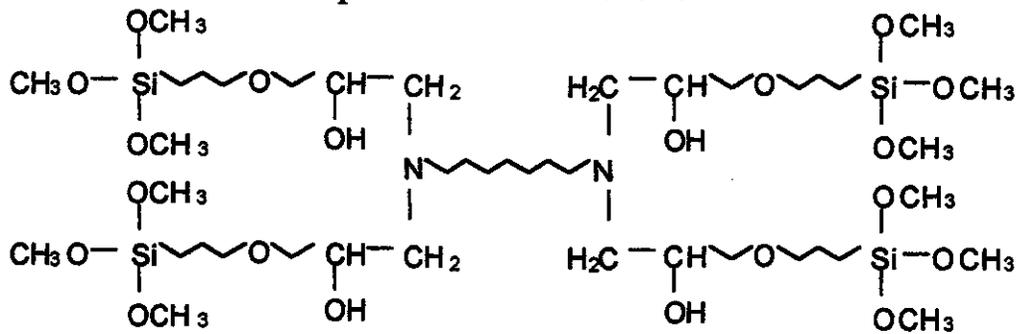
- [93]Swanson, D. B., MacDiarmid, A. J. e Epstein, A. J. - *Synth. Met.*, **41-43**, 2987 (1991).
- [94]Popkirov, G. S. e Barsoukov, E. - *J. Electroanal. Chem.*, **383**, 155 (1995).
- [95]Ferloni, P., Mastragostino, M. e Meneghello, L. - *Electrochim. Acta*, **41**, 27 (1996).
- [96] Coverdale, R. T., Christensen, B. J., Jennings, H. M., Mason, T. O, Bentz, D. P. e Garboczi, E. J. - *J. Mater. Sci.*, **30**, 712-719 (1995).
- [97]Vorotyntsev, M. A., Daikhin, L. I. e Levi, M. D. - *J. Electroanal. Chem.*, **364**, 37 (1004).
- [98]Grzeszczuk, M. e Poks, P. - *J. Electroanal. Chem.*, **387**, 79 (1995).
- [99]Aoki, K. e Hayashi, K. - *J. Electroanal. Chem.*, **384**, 31 (1995).
- [100]Skinner, N. G. e Hall, E. A. H. - *Synth. Met.*, **63**, 133 (1994).
- [101]Grzeszczuk, M. e Olszak, G. Z. - *J. Electroanal. Chem.*, **359**, 161 (1993).
- [102] MacCallum, J. R. e Vincent, C. A. - *Polymer Electrolyte Reviews 1*, Elsevier applied science publishers LTD, Barking, England (1987).

ANEXOS

ANEXO 2



precursor alcoxissilano



estrutura idealizada do material formado