Universidade do Estado do Rio de Janeiro
Centro de Tecnologia e Ciências
Instituto de Química

Michelle Silva Vila Chã

Desenvolvimento de membranas de poli(éter imida) sultonada para permeacão de gases

Rio de Janeiro
2009

Michelle Silva Vila Cha

Desenvolvimento de membranas de poli(éter imida) sulfonada para a permeação de gases

Dissertação apresentada, como requisito parcial, para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química ao Programa de Pós-Graduação da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de Concentração: Processos Químicos e Meio Ambiente.

Orientadores: Dr. Rodrigo Azevedo dos Reis
Dra. Maria Eugenia Ribeiro de Sena

Rio de Janeiro

2009

Michelle Silva Vila Cha

Desenvolvimento de membranas de poli(éter imida) sultonada para a permeacão de gases

Dissertação apresentada, como requisito para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de Concentração: Processos Químicos e Meio Ambiente.

Aprovada em 21/12/2009.

Banca Examinadora:

Dr. Rodrigo Azevedo dos Reis / PPGEQ / IQ / UERJ

Dra. Maria Eugênia Ribeiro de Sena / UNIRIO

Dra. Gabriela Fernandes Moreira / DIMAT / INMETRO

Dr. Fábio Merçon / PPGQ / IQ / UERJ

Dr. Márcio Luis Lyra Paredes / PPGEQ / IQ / UERJ

Rio de Janeiro

2009

DEDICATORIA

Este trabalho e dedicado a Equipe de membranas da UERJ, principalmente a Dra. Maria Eugenia Ribeiro de Sena e ao Dr. Rodrigo Azevedo dos Reis, pelo apoio e dedicação ao projeto. Muito obrigada.

AGRADECIMENTOS

Ao analisar o rumo da minha vida ate este momento, que e a conclusao de mais uma etapa, o primeiro pensamento que me vem e agradecer a Deus. Muitas foram as mudanças que ocorreram ao longo desses anos, mas, graças a Ele, pude contar com pessoas maravilhosas que me apoiaram, aconselharam e ajudaram no desenvolvimento deste trabalho. Sao elas:

Os meus orientadores Maria Eugenia Ribeiro de Sena e Rodrigo Azevedo dos Reis, pela dedicação ao projeto e pela enorme compreensão e paciência. Muito obrigada por tudo, de coração.

- A minha famIlia: meus pais, Maria e Joao, ao meu irmao, Raphael e a minha avó, Julieta, sempre e por tudo!

- Meus amigos, pelo incentivo: Clarissa Fonseca, Fernanda Lisboa, Karine Duarte, Ariana Reis, Mariana Garcia, Carolina Neves, Caroline Pinheiro, Marcelo Maia, Rurik Galimberti e sua famIlia. Em especial, Joyce Monteiro e Marta Cordeiro, por serem do meu grupo de monografia, cujo tema era sobre membranas, durante o Curso de Formaçao de Engenheiros de Processamento da Petrobras.

- Meu namorado Danilo Henrique Biazi pelo companheirismo, apoio e incentivo.

- Todos os envolvidos no Programa de Pós-graduaçao em Engenharia Química da UERJ.

- Professor Márcio Paredes, por sua contribuiçao.

- Professores do curso de Mestrado do Programa de Pós- Graduação em Engenharia Química na UERJ e na COPPE/UFRJ que contribuIram para a minha formaçao intelectual.

- A aluna de iniciaçao cientIfica Paula Perfeito Bittencourt, por toda a sua dedicação e comprometimento com o projeto, e aos alunos Juliana, Jessica e Diogo que contribuIram para o desenvolvimento do trabalho.

- A equipe do INMETRO, pela grande ajuda fornecida, principalmente a CecIlia Vilani, Gabriela F. Moreira, Cristiano Legnani e Manoel Pires.

- A equipe da ENGENHARIA/IETEG/ETEB da PETROBRAS pelo total apoio.

- Tambem gostaria de agradecer ao CNPq e a todos que contribuIram diretamente ou indiretamente na realizaçao deste trabalho.

Learning is the only thing the mind never exhausts, never fears and never regrets.

Leonardo da Vinci

RESUMO

CHA, Michelle Silva Vila. *Desenvoivimento de membranas de poii(éter imida) suifonada para permeaçao de gases. 2009.* 73 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.

A busca por membranas com propriedades adequadas a separação de gases em escala industrial tem levado a modificação e sIntese de pollmeros de engenharia, com objetivo de obter membranas com propriedades adequadas. Uma das modificaçoes que tem se apresentado promissora é a inserção de grupos sulfônicos em pollmeros comerciais. Espera-se que o pollmero sulfonado apresente um aumento na permeação de gases polares, em relação a gases apolares, devido a sua estrutura mais polar e flexIvel. Neste contexto, o objetivo do presente trabalho é a sIntese e caracterização de membranas de poli(éter imida) sulfonada para a permeação de gases. Um planejamento experimental foi desenvolvido, em diferentes condiçoes reacionais de temperatura, tempo e excesso de um dos reagentes (ácido acético), para a sIntese de poli(éter imida) sulfonada (SPEI). Através deste planejamento, constatou-se que as variáveis que mais influenciam o grau de sulfonação são a temperatura e o tempo. O pollmero com o maior grau de sulfonação, determinado por capacidade de troca iônica (IEC= 92 mEq H^+/g), foi utilizado para o preparo da membrana de SPEI, obtida pela técnica de inversão de fase por evaporação do solvente, utilizando-se clorofórmio como solvente. Este filme foi caracterizado a partir das seguintes análises: espectroscopia de infravermelho (FTIR), calorimetria diferencial de varredura (DSC), análise termogravimétrica (TGA) e microscopia eletrônica de varredura (MEV), a fim de avaliar a influência da inserção do grupo sulfônico na matriz polimérica. O espectro de infravermelho de SPEI apresentou bandas relacionadas as vibraçoes assimétricas em 1240 cm^{-1} (ligação O=S=O), ligação simétrica em 1171 cm^{-1} (O=S=O) e ligação S-O entre 1010-1024 cm^{-1}. Isto indica a presença de grupos sulfônicos. A análise de DSC foi realizada entre 150-250ºC. Nesta faixa, não foram observadas alteraçoes na temperatura de transição vItrea (T_g) do pollmero modificado (217ºC). Acredita-se que a decomposição do grupo sulfona aconteça antes da temperatura atingir o Tg do pollmero. Esta suposição é confirmada na análise de TGA. As imagens de MEV

mostraram que foram obtidos filmes livres de poros e defeitos. A membrana da SPEI foi utilizada no ensaio de permeaçao dos gases 0_2, N_2 e $C0_2$, a fim de determinar a permeabilidade e seletividade da membrana. As permeabilidades encontradas para o gas oxigênio foram de 0,76 barrer para a PEI e 0,46 barrer para a SPEI. A seletividade do dióxido de carbono em relaçao ao oxigênio aumentou de 3,5, na membrana de PEI, para 4,83, na membrana de SPEI. Em relaçao ao nitrogênio, as permeabilidades medidas foram 0,064 barrer e 0,043 barrer, para a PEI e para a SPEI, respectivamente, enquanto a seletividade em relaçao ao $C0_2$ aumentou de 41,1 para 55,5. Estes resultados indicam que o efeito de sorçao predominou devido ao aumento das interaçöes moleculares, reduzindo assim o volume livre, o que tornou a membrana sulfonada mais compacta, com permeabilidade menor e maior seletividade. Estes resultados corroboram com a premissa de que a sulfonaçao é um processo promissor para o desenvolvimento de membranas mais eficientes.

Palavras-chave: Poliéter imida, sulfonaçao de polImeros, caracterizaçao de filmes poliméricos densos, membrana para permeaçao de gases.

ABSTRACT

The search for membranes with suitable properties for gas separation in industrial scale has led to the modification and synthesis of engineering polymers with the purpose of obtaining membranes with superior properties. 0ne of the modifications that have been considered promising is the insertion of sulfonic groups in commercial polymers. Due to its structure more polar and flexible, it is expected that the sulfonated polymer present an increase in polar gas permeation in relation to nonpolar gases. In this context, the objective of this work is the synthesis and characterization of membranes of poly (ether imide) sulfonated for the permeation of gases. An experimental design was developed in different reaction conditions of temperature, time and an excess of one of the reagents (acetic acid), for the synthesis of poly (ether imide) sulfonated, SPEI. Through this planning, it was found that the variables that most influenced the degree of sulfonation are temperature and time. The polymer with the highest degree of sulfonation, by ion exchange capacity (IEC = 92 mEq H^+ I g), was used to prepare SPEI membrane obtained by the technique of solvent evaporation, using chloroform. This film was characterized from the following analysis: infrared spectroscopy (FTIR), differential scanning calorimetry (DSC), thermogravimetric analysis (TGA) and scanning electron microscopy (SEM) to evaluate the influence of insertion of the sulfonic group in the polymer matrix. The infrared spectrum showed bands of SPEI related to asymmetric vibrations at 1240cm^{-1} (S = 0 = 0), in symmetric stretch at 1171 cm^{-1} (0 = S = 0) and S0 stretch between 1010-1024cm^{-1}. This indicates the presence of sulfonic groups. The DSC analysis was carried out between 150-250^{0}C. In this range, there are no significant changes in glass transition temperature of the modified polymer (217^{0}C). It is believed that the decomposition of the sulfone group occurs before the temperature reaches the Tg of the polymer. This assumption is confirmed in the TGA analysis. The images of SEM showed that films were obtained free of pores and defects. The membrane SPEI obtained by the technique of solvent evaporation, was used for testing permeation of gases 0_2, N_2 and $C0_2$ in order to determine the permeability and selectivity of the membrane. The permeabilities found for oxygen were 0.76 barrer for PEI and 0.46 barrer for SPEI. The selectivity of carbon dioxide relative to oxygen increased from 3.5 to 4.83. Regarding nitrogen, the permeability measurements were 0.064 barrer

and 0.043 barrer for the PEI and the SPEI, respectively, while the selectivity relative to $C0_2$ increased from 41.1 to 55.5. These results indicate that the predominant effect of sorption due to increased molecular interactions, thus reducing the free volume, made the membrane sulfonated more compact with lower permeability and higher selectivity. These results agree with the premise that the sulfonation is a promising process for the development of more efficient membranes.

Keywords: Polyether imide, sulfonation of polymers, characterization of thick films, membrane permeation of gases.

SUMÁRIO

	INTRODUÇÃO	1
1	**REVISAO BIBLIOGRAFICA** .	7
1.1	**Permeaçao de gases**	7
1.1.1	Permeaçao aplicada a gases ácidos.	13
1.2	**Funcionalização de polímeros**	14
1.2.1	Técnica da sulfonaçao de pollmeros	15
1.3	**Produçao de membranas sulfonadas**	18
1.4	**Planejamento de experimentos**	26
2	**METODOLOGIA**.	30
2.1	**Planejamento de experimentos**	30
2.2	**Reaçao de sulfonaçao**	30
2.3	**Testes de caracterizaçao**	34
2.3.1	Capacidade de troca iônica (IEC)	35
2.3.2	Análises térmicas	36
2.3.3	Análise de infravermelho	36
2.3.4	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	36
2.4	**Preparaçao da membrana**	36
2.5	**Aplicaçao da Membrana no processo de permeaçao de gases puros**	37
3	**RESULTADOS E DISCUSSAO**	44
3.1	**Grau de sulfonaçao (IEC)**	45
3.2	**Análises térmicas**	50
3.2.1	Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)	50
3.2.2	Análise Termogravimétrica (TGA)	52
3.3	**Análise de Infravermelho**	57
3.4	**Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV**)	59
3.5	**Permeaçao de gases**	61
4	**CONCLUSOES**	64
5	**SUGESTOES** ..	66
	REFERÊNCIAS	68

INTRODUÇÃO

A indüstria quImica é, fundamentalmente, uma indüstria de transformação, e, para se chegar aos produtos finais com as especificaçoes desejadas, é necessário separar, concentrar e purificar as espécies quImicas presentes nas diferentes correntes resultantes dessas transformaçoes. Este, sem düvida, tem sido um dos maiores desafios da indüstria quImica desde seus primórdios (HABERT et al., 2006).

A partir do inIcio da década de 1970, em adição aos processos clássicos de separação como destilação, filtração, absorção, troca iônica, centrifugação, extração por solvente, cristalização e outros, surge uma nova classe de processos que utilizam membranas sintéticas que atuam como barreira seletiva (HABERT et al., 2006). Membrana é uma interface entre duas fases adjacentes que age como uma barreira seletiva, regulando o transporte de substâncias entre os dois compartimentos.

Os processos clássicos de separação de misturas apresentam algumas desvantagens quando comparados aos processos de membranas, como maiores gastos energéticos, custo e impacto ambiental (ISMAIL et al., 2006; SCHOLES et al., 2008).

As principais vantagens da tecnologia de membranas comparadas com outras unidades de separação na engenharia quImica estão relacionadas ao seu princIpio de separação. Separaçoes através de membranas não necessitam de aditivos, podem ser realizadas isotermicamente a baixas temperaturas e, comparadas termicamente com outros processos de separação, consomem menos energia. Além disso, aumentar ou diminuir a escala de processos envolvendo membranas, assim como sua integração a outros processos de separação ou de reação são desafios relativamente mais simples quando comparados aos processos tradicionais de separação, pois processos com membranas são compactos e confeccionados em módulos (ULBRICHT, 2006).

Considerando o histórico dos processos de separação por membranas, as membranas começaram a serem utilizadas em processos industriais na década de 1960, com o advento do processo *Loeb–Sourirajan*, que produzia pelo método de

inversão de fases por precipitação membranas anisotrópicas, livres de defeitos, com um elevado fluxo de permeação através da membrana, para a utilização no processo de osmose inversa.

Na década de 1980, ocorreu o inIcio da utilização industrial do processo de permeação de gases através de membranas, devido ao desenvolvimento da membrana *Monsanto Prism* para separação de hidrogênio. Em poucos anos, a empresa Dow estava produzindo sistemas para a separação de nitrogênio do ar, e as empresas Cynara e Separex estavam produzindo sistemas para a separação de dióxido de carbono do gas natural. A tecnologia de separação de gases esta evoluindo e expandindo rapidamente, consequentemente, é de se esperar um crescimento substancial nos próximos anos (BAKER, 2004).

No desenvolvimento de membranas, a seleção de materiais para a separação de gases requer a combinação das caracterIsticas dos materiais disponIveis com a aplicação desejada. 0 objetivo principal da area de desenvolvimento de membranas de permeação é desenvolvê-las com alta seletividade e boa permeabilidade para cada necessidade de separação.

De acordo com a Tabela 1.1, a permeabilidade de uma molécula em diversos pollmeros pode variar até mais de seis vezes a sua ordem de magnitude. Da mesma forma, a Tabela 1.2 mostra que, para um dado pollmero, a permeabilidade de varios gases e moléculas no estado vapor também pode variar a sua ordem de magnitude. Esta ampla variação na permeabilidade mostra que, em princIpio, muitos materiais podem ser utilizados como membranas para separação de gases (MULDER, 2003).

Como observado na Tabela 1.1, existem comercialmente algumas opções de materiais para a produção de membranas seletivas, na separação dióxido de carbono/metano, entretanto, aqueles que apresentamaltos valores de permeabilidade, são menos seletivos.

Tabela 1.1 - Permeabilidade do dióxido de carbono e do metano em diversos polímeros (MULDER, 2003).

Polímero	Permeabilidade CO_2 (Barrer*)	P_{CO2}/P_{CH4}
Politrimetilsilopropino	33 100	2
Borracha de silicone	3 200	3,4
Borracha natural	130	4,6
Poliestireno	11	8,5
Poliamida (Nylon 6)	0,16	11,2
Policloreto de vinila	0,16	15,1
Policarbonato (Lexan)	10	26,7
Polisulfona	4,4	28,0
Poliéter sulfona (Victrex)	7,4	32,0
Politereftalato de etileno (Mylar)	0,14	31,6
Acetato de celulose	6	31,0
Poli(éter imida) (Ultem)	1,5	45,0
Poliamida (Kapton)	0,2	64,0

*1 Barrer = 10^{-10} cm^3(STP).cm.cm^{-2}.s^{-1}.$cmHg^{-1}$

Tabela 1.2 - Permeabilidade de vários gases e vapor em Polidimetilsiloxano (MULDER, 2003).

Componente	Permeabilidade (Barrer)
Nitrogenio	280
Oxigenio	600
Metano	940
Dióxido de carbono	3 200
Etanol	45
Cloreto de metileno	168 000
Clorofórmio	284 000
Tetracloreto de carbono	200 000
1,2-Dicloroetano	248 000
1,1,1-Tricloroetano	247 000
Tricloroetileno	614 000
Tolueno	1 460 000

0 avanço das pesquisas no contexto das técnicas de modificação e sIntese de polImeros de engenharia com propriedades superiores aos comerciais permite, em um futuro próximo, tornar viável técnica e economicamente a utilização de processos de separação de gases para a remoção de gases ácidos do gás natural e do gás de refinaria, diminuindo significativamente os custos energéticos aplicados atualmente para este fim. A modificação e sIntese de polImeros de engenharia com propriedades superiores aos comerciais, para a permeação de gases, têm sido objeto de constante pesquisa acadêmica e tecnológica (B0WEN et al., 2005; TAKAHASHI et al.,2006; GASA et al., 2008).

A busca por novos materiais que possuam propriedades como alta resistência térmica e mecânica e que possuam menor custo, tem levado ao desenvolvimento de novas membranas para aplicação em processo de permeação de gases (KRUCZEK et al., 1998; BASU et al., 2004; LAKSHMI et al., 2006; LI et al., 2008).

As poliimidas são polImeros de alto desempenho que são importantes em uma variedade de aplicaçoes: desde adesivos de alta temperatura a compósitos, microeletrônicos, membranas e materiais fotossensIveis. Este polImero apresenta excelente estabilidade térmica, elevada resistência mecânica, resistência quImica, boas propriedades de adesão e baixa constante dielétrica. Poliimidas são polImeros de alto desempenho que ganharão uma posição proeminente devido ao excelente balanço de propriedades, preço e processabilidade (LAKSHMI et al., 2006).

A poli (éter imida), PEI, conforme pode ser observada na Figura I.1, pertence a famIlia das poliimidas e possui caracterIsticas peculiares a sua classe e propriedades interessantes para a permeação de gases, tais como boa estabilidade quImica, térmica e mecânica, devido a presença de anéis aromáticos em sua cadeia principal, que causam rigidez na cadeia (STERN, 1994).

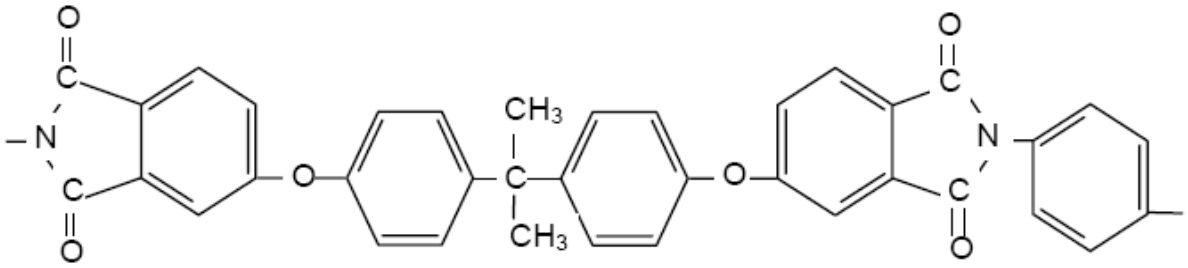

Figura I.1 – Unidade de repetição da Poli (éter imida)

A reação de substituição eletrofIlica de moléculas orgânicas, tal como a sulfonação e nitração são uns dos métodos utilizados para a funcionalização de polImeros, entre outros, como será abordado no capItulo 1. A inserção de grupos sulfônicos tem tido especial atenção no desenvolvimento de membranas para o tratamento de águas e seu reuso, assim como no processo de separação de gases (HANDL1Ø0VA et al., 1999; PIR0UX et al., 2002).

A sulfonação é um método versátil e promissor para a modificação quImica, especialmente adequada para polImeros aromáticos, pois é um método relativamente simples para a introdução do grupo sulfona em uma molécula aromática de polImero. Como se trata de um método promissor e existem poucos estudos na literatura a respeito da sulfonação de polImeros para produção de membrana para a permeação de gases, encontramos neste método uma estratégia promissora no preparo de membranas de separação de gases.

Diversos métodos de sulfonação foram descritos na literatura (ZAIDI, 2003). 0 dióxido de carbono ($C0_2$), incluso na categoria de gases ácidos (assim como o sulfeto de hidrogenio, H_2S, por exemplo) é comumente encontrado em gás natural e de refinaria. Ele reduz o poder calorIfico desses gases e, em presença de água, também é altamente corrosivo, destruindo tubulaçoes e equipamentos. Espera-se que a introdução do grupo sulfona na cadeia, que é um grupo polar, aumente a interação do material com o gás a ser separado, considerando esta separação especIfica, proporcionando uma melhor separação dos componentes polares (gases ácidos) da corrente a ser processada.

0 objetivo deste trabalho foi a modificação quImica da poli (éter imida) através da reação de sulfonação para o desenvolvimento de uma nova membrana de poli (éter imida) sulfonada (SPEI). Este trabalho teve como objetivos especIficos a

caracterização quImica, morfológica e térmica da membrana obtida, assim como avaliar a influência da sulfonação da PEI sobre a permeabilidade de gases como o oxigênio, o nitrogênio e o dióxido de carbono nesta membrana.

Este trabalho está dividido em cinco capItulos. 0 capItulo 1 apresentará de forma simplificada os aspectos teóricos envolvidos na funcionalização de polImeros através da técnica de sulfonação, no processo de separação de gases por membranas e, finalmente, nos métodos analItico-experimentais utilizados na caracterização dos filmes sulfonados.

A metodologia experimental empregada na sulfonação da PEI, no preparo e caracterização dos filmes de PEI e PEI sulfonada (SPEI) é apresentada no capItulo 2, enquanto os resultados experimentais serão apresentados e discutidos no capItulo 3. As principais conclusöes deste trabalho, assim como sugestöes para trabalhos futuros, serão apresentadas nos capItulos 4 e 5, respectivamente.

CAPÍTULO 1 – REVISAO BIBLIOGRAFICA

1 REVISAO BIBLIOGRAFICA

1.1 Permeacão de gases

As propriedades para a separação de gas de uma membrana polimérica são controladas pelo material (polImero) e, também, pela estrutura da membrana (morfologia). A viabilidade econômica para uma certa aplicação depende, basicamente, de duas propriedades do sistema de permeação. A primeira é a seletividade aos gases a serem separados. A seletividade esta relacionada com a capacidade de remoção de um certo componente, a area de membrana requerida e a vazão de permeado. A segunda propriedade é a permeabilidade, que determina a area de membrana necessaria e a capacidade de recuperação (vazão de permeado por vazão de alimentação). Desta forma, para a competitividade do processo, as membranas devem ser preparadas com materiais seletivos aos gases de interesse e apresentar uma morfologia que ofereça baixa resistência ao transporte dos mesmos (HABERT et al., 2006).

Independente da estrutura da membrana, a força motriz para a permeação de gases é o gradiente de potencial quImico dos componentes entre os lados da alimentação e do permeado. No caso de membranas densas, admite-se que o transporte de gases ocorra em uma sequência de etapas: solubilização da molécula na matriz polimérica, difusão e posterior dessorção para o lado de menor pressão parcial. Considerando que a etapa de dessorção ocorre em uma escala de tempo bem superior as outras duas, o mecanismo de separação é chamado de sorção e difusão, proposto originalmente por Graham em 1866. A Figura 1.1 representa esquematicamente o mecanismo de transporte em membranas densas (HABERT et al., 2006).

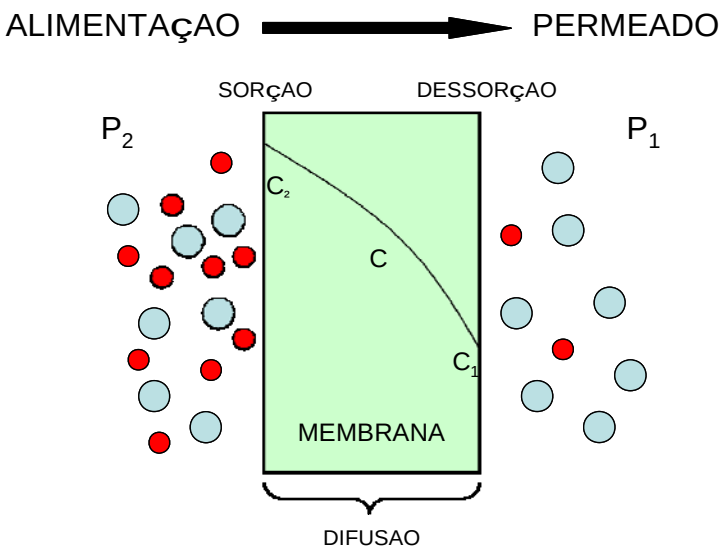

Figura 1.1 – Representação do transporte através de membranas (HABERT et al., 2006).

Entre os fatores que afetam a sorção e a difusão de gases em pollmeros, os principais são: a natureza qulmica do pollmero e do gas (mobilidade segmental das cadeias, interação intermolecular entre as cadeias do pollmero e as moléculas do gas, o tamanho e a condensabilidade do permeante); a concentração do gas e o regime de escoamento na alimentação e no permeado; volume livre disponlvel na matriz polimérica para a passagem do permeante e temperatura em que o processo ocorre.

A sorção esta associada a aspectos termodinâmicos (incorporação da molécula no pollmero), enquanto a difusão esta associada a fatores cinéticos (mobilidade da molécula no pollmero) (HABERT et al., 2006). O coeficiente de sorção depende fundamentalmente da condensabilidade do gas e das interaçöes intermoleculares entre as cadeias do pollmero e as moléculas do gas (STERN, 1994). Enquanto a difusão é influenciada principalmente pela mobilidade segmental das cadeias de pollmero e pelo tamanho da molécula permeante. Em alguns casos, as interaçöes intermoleculares pollmero/gas também influenciam a etapa de transporte.

O mecanismo de difusão depende da mobilidade segmental das cadeias poliméricas da membrana. Isto é mais comumente caracterizada pela temperatura de transição vltrea (Tg) do pollmero. Se o pollmero esta acima da Tg, ou seja, em estado elastomérico, existe energia térmica suficiente para que ocorram movimentos

aleatórios das cadeias do polImero, criando regiöes com espaço livre entre as cadeias onde pequenas moléculas podem permear. PolImeros elastoméricos possuem um tempo de relaxação muito curto, ou seja, respondem rapidamente as tensöes a que são submetidos, levando de imediato a um novo estado de equilIbrio. Um comportamento similar ocorre quando pequenas moléculas permeantes são absorvidas por estes polImeros a temperatura e pressão constantes, onde um novo estado de equilIbrio é rapidamente estabelecido.

Quando o polImero está abaixo de sua Tg, ou seja, está em estado vItreo, esses movimentos randômicos das cadeias do polImero são congelados. Assim, vazios podem existir na matriz polimérica, que atuam imobilizando uma porção de moléculas permeantes por aprisionamento ou por interação com sItios da alta energia na periferia do microporo, dando origem a dois mecanismos de difusão através da matriz polimérica. PolImeros vItreos possuem um longo tempo de relaxação e, na presença de um permeante, os movimentos das cadeias ou segmentos do polImero não são suficientemente rápidos para homogeneizar completamente o ambiente do permeante, podendo existir mais que um modo de sorção e difusão. Isso gera então, mobilidades diferenciadas para as moléculas de permeante, existindo um coeficiente de difusão associado a região de maior mobilidade e outro relativo a região na qual a concentração do permeante é limitada pelas restriçöes nos movimentos dos segmentos poliméricos (PEISINO, 2009).

O transporte de gases em filmes poliméricos densos pode ser matematicamente descrito a partir da aplicação da equação da continuidade para o componente de interesse aplicada a um elemento de volume localizado no interior do filme. Assim, realizando um balanço de quantidade de matéria ao longo da espessura da membrana para um componente “i”, tem-se:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + \nabla . N_i^m = R_i \qquad (1.1)$$

onde C_I é a concentração do gás i em uma dada posição do filme e R_I é a taxa de formação ou consumo de gás i no volume de controle. No contexto do fenômeno de permeação de gases, podem-se assumir as seguintes considerações:

Consideração 1: Não há reação quImica ao longo do volume de controle;

Consideração 2: Fluxo unidirecional, onde a espessura da membrana é muito menor que as demais dimensöes do filme;

Consideração 3: Fixando as concentraçöes no contorno do volume de controle, pode-se garantir um regime permanente de fluxo de massa através da membrana. Estas simplificaçöes na equação (1.1) são as seguintes:

$$\nabla . N_i^m = \frac{\partial N_i^m}{\partial z} \approx 0 \rightarrow N_i^m \approx cte \tag{1.2}$$

$$N_i^m = -D_{im} \frac{\partial C^i}{\partial z} + x_i \left(N_i^m + N_p^m \right) \tag{1.3}$$

onde D_{im} é o coeficiente de difusão do gas no polímero, N_p^m é fluxo total de quantidade de matéria de polímero i que passa pela membrana e x_i é a fração molar de gas i em uma dada posição da espessura do filme (s). Como a solubilidade de gases em polímeros é baixa, o termo convectivo é bem menor do que o termo difusivo ao longo de toda espessura da membrana, isto é:

$$x_i \left(N_i^m + N_p^m \right) << -D_{im} \frac{\partial C_i}{\partial z} \tag{1.4}$$

$$N_i^m = -D_{im} \frac{\partial C_i}{\partial z} \tag{1.5}$$

e o coeficiente de difusão (D_{im}) pode ser considerado constante ao longo do volume de controle. Desta forma, integrando a equação (1.5) ao longo da espessura da membrana, tem-se:

$$N_i^m = \frac{D_{im}}{s} \left(C_i^a - C_i^p \right) \tag{1.6}$$

onde C_i^a e C_i^p são as concentraçöes do componente “i” na membrana referentes a alimentação e ao permeado, respectivamente.

Pelo equilíbrio termodinâmico, tem-se:

$$C_i^a = S^a \cdot p_i^a \tag{1.7}$$

$$C_i^p = S^p \cdot p_i^p \tag{1.8}$$

onde S é o coeficiente de sorção e p_i é a pressão parcial do componente “i” . Os sobrescritos a e p referem-se ao lado da alimentação e do permeado, respectivamente. Novamente, devido a baixa solubilidade de gases em polImeros é razoável considerar que o coeficiente de sorção é aproximadamente igual em ambos os lados da membrana. Assim, substituindo as equaçoes (1.7) e (1.8) na equação (1.6) tem-se:

$$N_i^m = \frac{D_{im}}{s} \cdot S \left(p_i^a - p_i^p \right) \tag{1.9}$$

A permeabilidade, ou coeficiente de permeabilidade (P_{im}), de gases em filmes poliméricos densos é, então, definida como o produto dos coeficientes de difusão e solubilidades.

$$P_{im} = D_{im} \cdot S \tag{1.10}$$

A equação (1.9) pode então ser separada em duas partes: a parte dependente do par membrana/ permeante (P_{im} / s) e uma parte dependente das condiçoes de processo ($\Delta p \equiv p_i^a - p_i^p$). Analisando a equação (1.9), observa-se que um processo de separação de gases promissor pode ser proposto selecionando um material com alta permeabilidade para o gás que se deseja permear e baixa permeabilidade para os demais gases da mistura alimentada; sintetizando uma membrana com a menor espessura possIvel sem comprometer a integridade mecânica da mesma e operando o processo com condiçoes adequadas de temperatura e pressão sem exceder os limites de custo de operação. A permeabilidade, para o caso de vapores condensáveis, pode não ser constante, mas sim sensIvel a variedade de condiçoes de operação tais como temperatura e pressão.

A equação (1.9) pode ser escrita para todos os componentes da corrente. Este conjunto de equaçöes leva a definição de uma segunda variável importante denominada de seletividade ideal ou permoseletividade ($o^{id}_{i,j}$). A seletividade ideal, equação (1.11), é a razão das permeabilidades de dois gases distintos em um mesmo material, quando cada gás é alimentado puro no processo de permeação. Esta definição auxilia na etapa de seleção de materiais promissores para uma dada separação, pois indica a separação de um componente em relação ao outro através da membrana.

$$o^{id}_{i,j} = \frac{P_{im}}{P_{jm}} \tag{1.11}$$

Apesar de ütil na seleção de materiais promissores para uma dada separação, a seletividade ideal é limitada para analisar o desempenho de separação de um processo real devido aos fenômenos de inchamento e plastificação (aumento da separação entre as cadeias de polImero e consequente elevação da mobilidade segmental de sua cadeia principal devido ao aumento da concentração de moléculas de baixa massa molar na matriz polimérica) que afetam o comportamento de transporte dos componentes na matriz polimérica. Neste contexto, a capacidade seletiva do processo deve ser analisada em termos da seletividade calculada pela equação (1.12).

$$o_{i,j} = \frac{p^p_i \big/ p^p_j}{p^a_i \big/ p^a_j} \tag{1.12}$$

Tanto a permeabilidade quanto a seletividade são parâmetros importantes para a seleção de uma membrana. Quanto maior a permeabilidade, menor é a área de membrana requerida para uma dada separação e, consequentemente, menor será o custo do sistema (DORTMUNDT et al., 1999). Quanto maior a seletividade maior será a pureza da corrente de permeado para uma mesma área de membrana.

1.1.1 Permeação aplicada a gases ácidos

Atualmente nas indüstrias há um grande interesse em membranas altamente seletivas aos gases ácidos como $C0_2$ e H_2S e que mantenham suas propriedades de transporte a altas pressöes de alimentação e na presença de hidrocarbonetos pesados. Membranas de poli(imidas), vêm se mostrando boas candidatas para essas separaçöes devido as suas melhores propriedades de permeabilidade e seletividade em relação aos polImeros convencionais, como acetato de celulose, poli(sulfona) e poli(éter sulfona) mas ainda apresentam redução no seu desempenho devido ao efeito da plastificação (SA, 2007).

Mesmo a busca de materiais mais seletivos e resistentes sendo vista como uma etapa primordial na amplificação dos processos de separação por membranas nas separaçöes de gases ácidos, como os presentes no gás natural, a análise da viabilidade técnica e econômica destes processos com as membranas disponIveis no mercado são extensivamente abordadas na literatura, mais comumente em termos da separação binária $C0_2/CH_4$ (SA, 2007).

No trabalho de Lee et al. (1995) foram utilizadas membranas de acetato de celulose para o estudo da remoção de $C0_2$ do GN. 0s testes piloto foram realizados com três nIveis de concentração de $C0_2$ e os resultados mostraram que mesmo na situação de maior concentração deste (24%) foi possIvel se obter um concentrado dentro das especificaçöes para este componente (2%). A análise da remoção de $C0_2$ em função da pressão de alimentação e vazão alimentada para os nIveis de concentração estudados também foi realizada e se obteve uma consistência quanto a tendência observada: a remoção aumenta com a pressão, já que ocorre um aumento da força motriz ao processo de permeação, e decresce com o aumento da vazão de alimentação devido a redução do tempo de residência do GN no módulo de permeação. 0 efeito da área de permeação também foi analisado e concluiu-se que a remoção do componente de interesse apresentou um comportamento crescente com o aumento da área disponIvel para vazöes constantes. Apesar das maiores remoçöes de $C0_2$ há também maiores perdas de CH_4 e hidrocarbonetos pesados no lado permeado. A Tabela 1.1 apresenta os principais trabalhos encontrados na literatura relacionados ao estudo da eficiência de separação de $C0_2$

e hidrocarbonetos pesados do gás natural e seus respectivos resultados utilizando-se membranas comerciais (SA, 2007).

Tabela 1.1 - Principais trabalhos referentes ao estudo da eficiência de separação de $C0_2$ e hidrocarbonetos pesados do gás natural (SA, 2007).

Membrana	Separação	Parâmetros	Resultados
Polimida	$C0_2/CH_4$	Pressão do permeado	0 aumento da pressão do permeado decresce a seletividade.
PES/PI	$C0_2/CH_4$	Composição de alimentação	A plastificação é contrabalançada pelo efeito da sorção competitiva.
Acetato de celulose	$C0_2/CH_4$ (mistura binária e quaternária: $C0_2$, H_2S, CH_4 e N_2)	Nümero de componentes	A remoção de C02 predita pelo modelo em uma mistura quaternária é menor do que em binária.

1.2 Funcionalizacão de polimeros

Membranas funcionalizadas com grupos sulfônicos fixos têm sido aplicadas em diversos processos, dentre eles remoção de metais pesados de efluentes industriais (NAGARALE, 2006), dessalinização de águas, processos de diálise (HAMIL, 1982), pilhas a combustIvel (BAKER, 2004) entre outros.

Existem várias formas de se obter polImeros funcionalizados. A Figura 1.2 mostra esquematicamente algumas destas maneiras: a partir dos monômeros funcionalizados, ou a partir da mistura fIsica de polImeros em diferentes proporçöes, ou ainda a partir da modificação quImica de polImeros, isto é, promovendo mudanças na cadeia principal através da inserção de grupos funcionais por reaçöes quImicas.

Conforme apresentados na Figura 1.2, dois métodos quImicos diferentes podem ser considerados para a obtenção de polImeros sulfonados. 0 primeiro

consiste na sulfonaçao dos polImeros disponIveis ou de polImeros recém-desenvolvidos. Embora seja um método mais simples, as dificuldades encontradas geralmente estao no controle da decomposiçao do polImero, quantidade de grupos sulfônicos inseridos na cadeia e a sua localizaçao ao longo das ligaçoes poliméricas. 0 segundo método, que foi inicialmente aplicado a poliimidas e recentemente a outros polImeros, envolve a polimerizaçao de monômeros sulfurados. Neste método, há um controle melhor do grau de sulfonaçao, porém o controle da cinética e do grau de polimerizaçao torna-se bem mais complicado em funçao da presença de um grupo funcional polar (reaçoes paralelas) e mais volumoso (difusao do monômero no meio reacional) no monômero (J0UANNEAU et al., 2007). Além destes, pode ser citado um terceiro método, que é o enxerto por radiaçao com subsequente sulfonaçao (AZEVED0 et al., 2006).

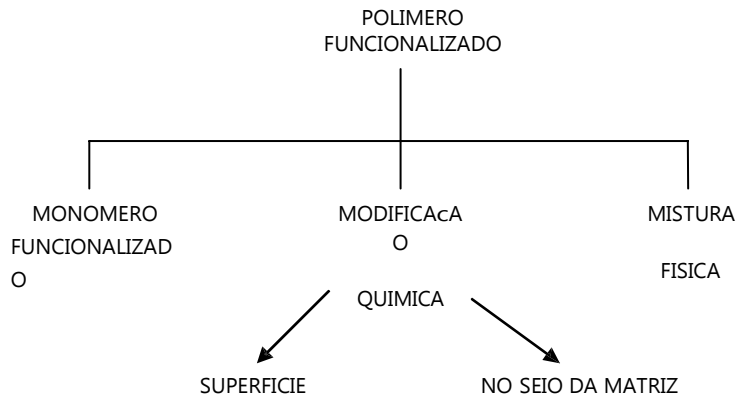

Figura 1.2 – Métodos de obtenção de um polImero funcionalizado.

A modificaçao na superfIcie do polImero promoverá modificaçoes nas propriedades superficiais que nao serao acompanhadas ao longo da espessura da matriz polimérica. 0 grupo funcional fixo se apresentará de forma mais homogenea ao longo da superfIcie modificando as caracterIsticas de sorçao dos gases no polImero, mas promovendo pouca influencia na etapa de difusao. Por outro lado, a modificaçao em toda a matriz promoverá as modificaçoes das propriedades de forma aleatória, que dependerao das condiçoes de sIntese. Neste caso, as propriedades finais do polImero modificado apresentam variaçoes em funçao desta aleatoriedade na distribuiçao dos grupos funcionais ao longo do caminho de transporte dos gases

(SILVA, 2006).

Neste trabalho foi utilizado como método de funcionalizaçao de polImeros a reaçao de sulfonaçao, por ser de fácil aplicaçao e apresentar uma metodologia bem definida pela literatura.

1.2.1 Técnica da sulfonaçao de polImeros

A técnica de sulfonaçao foi primeiramente utilizada para a obtenção de resinas de troca-iônica. Com o passar do tempo foi-se verificando a possibilidade de aplicaçoes em outros processos industriais, como no processo de separaçao de gases (ZAIDI, 2003).

A sulfonaçao é um método versátil para a modificaçao quImica especialmente adequada para polImeros aromáticos. Os métodos de sulfonaçao descritos na literatura incluem sulfonaçao através dos seguintes agentes sulfonantes: ácido sulfürico concentrado, ácido clorossulfônico, trióxido de enxofre puro ou complexado e sulfato de acetila. Como a sulfonaçao é uma reaçao eletrofIlica, a sua aplicaçao dependerá dos substituintes presentes no anel. Substituintes doadores de elétron favorecerao a reaçao, enquanto grupos receptores de elétron nao (ZAIDI, 2003).

Na sulfonaçao ocorre a substituiçao do hidrogenio da cadeia carbônica pelo grupo sulfônico ($-SO_3H$). Os átomos eletronegativos de oxigenio arrastam a densidade de elétrons do átomo de enxofre passando entao a se tornar um centro eletrofIlico, conforme mostrado na Figura 1.3. Em geral, a presença de vários substituintes nos compostos aromáticos pode resultar em inserçao preferencial do grupo sulfônico ($-SO_3H$) e formaçao especIfica de isômeros. Por exemplo, quando os substituintes forem os grupamentos R_3N^+, R_2S^+, NO_2, CN, HCO, ClCO, SO_2R, SO_3H, COOR e $CONH_2$, a inserçao do grupo substituinte será predominante na posiçao meta do anel (SILVA, 2006).

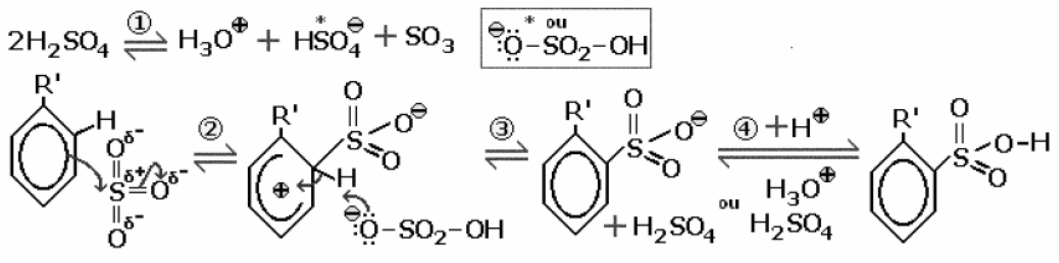

Figura 1.3 – Mecanismo da reação de sulfonação em aromáticos.

Outros compostos menos reativos são utilizados como agente sulfonante com o objetivo de evitar elevado grau de sulfonação, que em geral leva a solubilização do polímero em água. O sulfato de acetila é um produto da reação entre o ácido sulfúrico concentrado e o anidrido acético (Figura 1.4). A reação de sulfonação de polímeros aromáticos com o agente sulfato de acetila leva a polímeros com baixo grau de sulfonação, porém é possível manter estabilidade térmica e mecânica do filme obtido (SILVA, 2006).

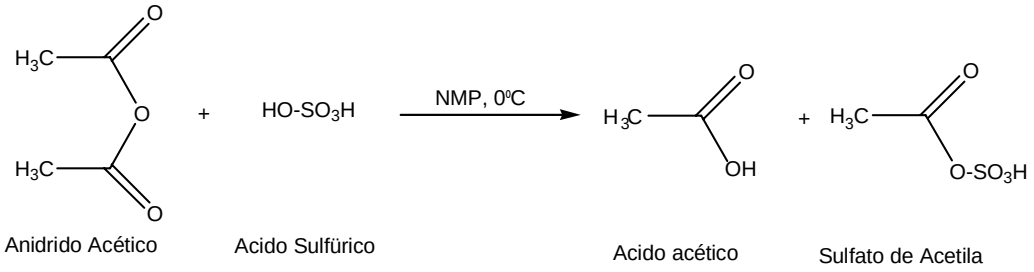

Figura 1.4 – Reação do anidrido acético com ácido sulfúrico concentrado para preparação do sulfato de acetila

Os polímeros mais promissores na fabricação de membranas para a separação de gases devem apresentar baixo custo efetivo, que ofereça simultaneamente alta produtividade, seletividade e durabilidade. Estas características intrínsecas indicarão características de desempenho no sistema de separação. Atualmente, as membranas utilizadas em sistemas de separação de gases empregam diversos materiais poliméricos: polisulfona, policarbonato brominado, acetato de celulose, polidimetilsiloxano, etilcelulose e poliimida (SHU, 2007). Dentre estes, os polímeros aromáticos são fortes candidatos para sofrerem a reação de sulfonação a partir da adição de um agente sulfonante.

1.3 Producão de Membranas Sultonadas

Membranas poliméricas vItreas são usadas para a purificação do gas natural (remoção de $C0_2$, H_20, H_2S). 0 material mais utilizado como membrana para a separação de dióxido de carbono é o acetato de celulose. Estas membranas poliméricas são caracterizadas por apresentarem uma pele densa fina e seletiva sobre um suporte poroso não seletivo. Esta é a base de todos os materiais de membranas assimétricas que são usualmente adotados na indüstria. Estes materiais apresentam valores de seletividade para a separação $C0_2/CH_4$ de 12-15 sob condiçoes normais de funcionamento no campo (equação 1.12), que são inferiores a seletividade ideal de 30 (equação 1.11). 0 declInio na seletividade primeiramente ocorre pela plastificação e inchamento da membrana pelo $C0_2$, que facilita a passagem dos demais hidrocarbonetos (WIND et al., 2004). 0utros polImeros vItreos, tais como polisulfonas, policarbonatos, poliimidas, polimetilmetacrilato, poliuretano e poliaramida também perdem eficiência devido ao efeito de plastificação quando expostos a uma alta pressão de $C0_2$. A matriz polimérica sofre um inchamento pela alta absorção de $C0_2$, o que resulta em um aumento na difusividade de $C0_2$. 0 efeito colateral da plastificação é o aumento simultâneo da permeabilidade de todos os outros gases presentes na alimentação do gas natural, incluIdo o metano, que não se deseja permear. Desta forma, a plastificação reduz a seletividade do processo gerando perdas de metano que poderiam inviabilizar sua aplicação no tratamento do gas natural (ISMAIL, 2006).

A plastificação é um fenômeno causado pela pressão sobre as cadeias poliméricas devido a dissolução de moléculas com alta solubilidade na matriz polimérica. Esta pressão promove o afastamento das cadeias, facilitando a mobilidade segmental. Desta forma, a permeação do componente de interesse facilita a torção das cadeias e, consequentemente, reduz a resistência ao transporte das demais moléculas de gas pela membrana. Este fenômeno promove um incremento na capacidade de permeação de todos os componentes da mistura gasosa.

A melhoria do desempenho da membrana polimérica seletiva a $C0_2$ pode ser atingida por dois caminhos: aumentando a solubilidade de dióxido de carbono na

membrana através de modificaçoes na sua superfIcie elou aumentando a difusão do dióxido de carbono pela alteração do empacotamento polimérico. A difusão é aumentada pelo aumento do volume livre dentro da membrana, que pode ser atingido através da adição de grupos substituintes volumosos (SA, 2007; ORLANDO et al., 2008; SCHOLES et al., 2008).

As polisulfonas são polImeros resistentes quimicamente e termicamente, e, por isso, têm sido muito utilizadas em separação de gases. Mas recentemente, as membranas de poliimida têm superado as polisulfonas, exibindo melhores propriedades de permeabilidade e solubilidade. Este fato, associado a sua resistência térmica, quImica e a plastificação, assim como uma considerável resistência mecânica, tornam as membranas de poliimida materiais atrativos para a separação de gases. As poliimidas, por apresentarem uma cadeia principal mais rIgida devido a presença dos grupos aromáticos, sofrem menos os efeitos da plastificação. A absorção do CO_2 é limitada aos microvazios pré-existentes na sua superfIcie (XIAO et al., 2009). O bom desempenho das polisulfonas e das poliimidas tem resultado em um grande nümero de propostas de modificação. As diferenças entre as propostas são basicamente os grupos substituintes utilizados de forma a modificar a solubilidade do dióxido de carbono, a densidade de empacotamento da membrana e o volume livre, assim como melhoria da membrana de forma a suportar ambientes mais agressivos (SCHOLES et al., 2008).

A PEI (Figura I.1) é um avançado termoplástico amorfo que possui grupos éter (–O–) e isopropilideno (–C(CH3)–) exibindo caracterIsticas como: alta resistência a temperatura, grande força de impacto, rigidez, resistência a chama, e baixa emissão de fumaça. Possui resistência a solventes como álcool, ácidos, e hidrocarbonos, mas se dissolve parcialmente em solventes halogenados. A presença de ligaçoes de éter em sua cadeia principal possibilita seu processamento por dissolução, ao mesmo tempo em que o polImero retém muitas das caracterIsticas desejáveis das poliimidas, já que as outras poliimidas não são solüveis.

AZEVEDO et al. (2006) promoveram a sulfonação da PEI reagindo-o com sulfato de acetila na faixa de temperatura entre 40ºC e 80ºC, com duração entre duas e seis horas, e com quantidade dos reagentes determinada em função de se obter de 0,8 a 1,2 vezes a quantidade de matéria do polImero poli(éter imida). O sulfato de acetila foi obtido a partir da reação do ácido sulfürico e anidrido acético

em banho resfriado a 0ºC. Neste trabalho, foi observado que a poli(éter imida) (PEI) é estável termicamente em uma ampla faixa de temperatura, iniciando sua decomposiçao no intervalo de 500ºC a 550ºC. No caso dos polImeros modificados, poli(éter imida) sulfonada (SPEI), foi observada uma etapa inicial de perda de massa, ocorrendo no intervalo de 150ºC a 250ºC, que foi atribuIda a dessulfonaçao parcial do polImero (AZEVEDO et al., 2006). Resultados similares foram obtidos por LAKSHMI et al. (2006).

No trabalho de SILVA (2006), a poli(éter imida) sulfonada foi desenvolvida a partir da obtenção do agente de sulfonaçao, sulfato de acetila, em diferentes condiçoes reacionais, através do método realizado por AZEVEDO et al. (2006).

O polImero sulfonado foi caracterizado através da capacidade de troca iônica, viscosidade intrInseca, espectroscopia de infravermelho e análise térmica (DSC e TGA), a fim de avaliar a inserçao do grupo sulfônico na matriz polimérica. A membrana do polImero sulfonado, obtida pela técnica de evaporaçao do solvente, foi utilizada como membrana de troca catiônica no processo de transporte de protons (SILVA, 2006). Uma das variáveis analisadas neste estudo foi a temperatura reacional. Como pode ser verificado na Tabela 1.2, a medida que se aumenta a temperatura reacional, menor foi a Tg do polImero formado e menor a viscosidade intrInseca. Isso se deve ao aumento do grau de sulfonaçao com o aumento da temperatura reacional. O aumento do grau de sulfonaçao contribuiu para a reduçao da rigidez da cadeia, pois o grupo sulfônico em baixas concentraçoes pode atuar como um plastificante do polImero, que consequentemente leva a reduçao na temperatura de transiçao vItrea. Entretanto, o avanço da reaçao de sulfonaçao provoca uma maior degradaçao do polImero reduzindo sua massa molar. Isso explicaria a queda da viscosidade intrInseca com o aumento da temperatura reacional.

LOBATO et al. (2006) informam que um aumento da concentraçao de sItios ácidos do polImero promove um aumento na viscosidade intrInseca do mesmo. Sabe-se ainda que a viscosidade intrInseca é proporcional ao volume hidrodinâmico efetivo (arranjo geométrico) da macromolécula em soluçao dividido pela sua massa molar. Desta forma, a viscosidade é fortemente afetada pela expansao da cadeia. Logo, o aumento do grau de ionizaçao do polImero pode aumentar a viscosidade quando a concentraçao da soluçao diminui. Analisando a informaçao anterior, é

possIvel inferir que a diminuiçao da viscosidade intrInseca, contrária ao esperado, deve estar correlacionada com a diminuiçao da massa molar do polImero.

Tabela 1.2 - Propriedades fIsico-quImicas da Nafion®, PEI e SPEI (SILVA, 2006).

Propriedades	Polimeros				
	Nafion®	PEI	SPEI obtido a 40ºC	SPEI obtido a 50ºC	SPEI obtido a 60ºC
T_g (ºC)	110	212,6	206,3	168,5	145,1
η (dL/g)	n.a.	0,37	0,28	0,24	0,20

Cada mero da PEI permite a inserçao de grupo sulfônico, no máximo em dois sItios; isto é, em anéis benzênicos distintos e ligados ao grupo funcional éter. Dependendo do grupo ligado ao anel aromático, a dirigência da substituiçao do grupo sulfônico será orto, meta ou para. No caso da PEI, o grupo imida desativará o anel benzênico ligado a ele, porém o grupo éter (R-O-R'), que é um grupo orientador orto-para, permitirá que a sulfonaçao aconteça em uma destas posiçöes. No mesmo anel é muito pouco provável sulfonar duas vezes devido a efeitos estéricos (desativaçao devido a presença do primeiro grupo sulfônico). Portanto, para que ocorra a sulfonaçao em dois sItios, os grupos sulfônicos entrarao nas posiçöes orto em relaçao ao grupo difenil-éter, na unidade monomérica da PEI, conforme pode ser observado na Figura 1.3 (SILVA, 2006).

A Tabela 1.3 apresenta os resultados da capacidade de troca iônica (IEC) dos polImeros sulfonados. Pode-se observar que a Nafion® possui IEC (0,84 meqg de H^+ /g de polImero) dez vezes maior do que a PEI, polImero de engenharia muito hidrofóbico. A medida que o grau de sulfonaçao aumenta, há um aumento do IEC. Pode-se observar que a introduçao de grupos sulfônicos em 2 sItios foi evidenciada com o aumento da capacidade de troca iônica (SPEI 16, 17, 18, 19 e 20). Além disso, analisando a sorçao em água com o aumento do grau de sulfonaçao, verifica-se que a presença do grupo sulfônico permite que o polImero possua um maior caráter hidrofIlico. A água em contato com o polImero sulfonado permite que os grupos sulfônicos sejam envolvidos por moléculas de água, permitindo que o filme fique mais inchado quando aumenta o teor de grupos aniônicos, $-SO_3-H^+$ (SILVA, 2006).

Tabela 1.3 – Capacidade de troca iônica e análise elementar dos polímeros (SILVA, 2006).

Reação	IEC (meqg de H+ Ig de polímero)	η (dLIg)	T_g (ɢC)	% Massa perdida a 250ɢC	Início da T_{deg} (°C)	Sorção em água (%H20)
Nafion®	0,84	n.a.	112	1,49 (+3,4)	452,0 (460,0)	14
PEI	0,08	0,37	212,6	0,89	526,3 (527,7)	0
SPEI-16[a]	0,77	0,08	204,7	8,53	520,4 (X)	9,8
SPEI-17[a]	0,44	0,38	214,7	3,6	528,9 (539,0)	1,50
SPEI-18[a]	0,62	0,24	214,9	4,1	531,7 (543,3)	2,29
SPEI-20[a]	0,35	0,36	214,5	3,36	522,1 (525,7)	0,91
SPEI-21[b]	n.a.	0,31	209	7,61	528,0 (529,1)	n.a.
SPEI-22[b]	n.a.	0,14	217	3,47	531,8 (535,9)	0,10
SPEI-23[b]	n.a.	0,41	205,6	2,79	526,1 (534,8)	n.a.

Em outro trabalho, SHEN et al. (2004) apresentam uma metodologia de sulfonação da PEI a partir da sua reação com ácido clorosulfônico. A poli(éter imida) foi seca a 150ɢC por quatro horas e, então, dissolvida em 100 mL de 1,2-dicloroetano a 60 ɢC. A solução subsequente foi mantida a 30ɢC e misturada com 75 mL de ácido clorosulfônico com 1,2-dicloroetano. Esta solução foi deixada sob agitação vigorosa por uma hora. Apos a reação, o produto solido presente no meio reacional foi dissolvido em N,N-dimetilacetamida a 50ɢC, precipitado com excesso de isopropanol, filtrado, lavado com isopropanol e seco a 40ɢC em uma estufa a vácuo. 0s resultados obtidos de capacidade de troca iônica e de massa molar estão mostrados na Tabela 1.4.

Tabela 1.4 – Sulfonaçao da poli(éter imida) por ácido clorossulfônico (SHEN et al., 2004).

Nümero da Amostra	Razao entre quantidade de matéria de ácido clorossulfônico e unidade de repetiçao de PEI	Tempo reacional (h)	IEC (mmol/g)	Massa Molar (kg/kmol)
1	0	0	0	40,000
2	0,6	2	2,51	25,000
3	0,6	4	2,69	19,000
4	1,2	2	2,60	15,000
5	1,2	4	2,88	8,700
6	1,8	2	2,81	7,900

A caracterizaçao dos polImeros sulfonados pela capacidade de troca iônica foi realizada através do método de Fisher e Kunin (FISHER et al., 1955), que consiste na imersao de 1g de polImero em 50 mL de uma soluçao 0,1 mol/L de hidróxido de sódio por um dia, e após filtraçao da soluçao para a retirada do polImero, 25 mL do filtrado é titulado com 0,1 mol/L de uma soluçao de ácido clorIdrico. Os resultados obtidos por SHEN et al. (2004) e reproduzidos na Tabela 1.4 corroboram com aqueles obtidos por AZEVEDO et al. (2006) e SILVA (2006). Apesar de utilizar outro agente sulfonante, confirmou-se que o aumento do tempo reacional e da quantidade de agente sulfonante favorece a sulfonaçao e que a extensao da sulfonaçao favorece a decomposiçao das cadeias de polImero.

LAKSHMI et al. (2006) desenvolveram um conjunto de amostras obtidas a partir da sulfonaçao da PEI com ácido clorosulfürico em soluçao de dicloro etano. Os polImeros foram obtidos nas condiçoes de temperatura entre 0-60ɢC e durante 1-16h de reaçao. As amostras apresentaram teores de enxofre em torno de 4-10%. Os maiores graus de sufonaçao foram obtidos em reaçoes a 60ɢC e com 5h de reaçao (9,76%). Análises de FTIR, DSC e TGA foram feitas com objetivo de caracterizar tais amostras.

Em todas as amostras sulfonadas, faixas de grande absorçao foram observadas devido ao grupo sulfônico ácido em 3400-3450 cm^{-1} (devido a vibraçao de O-H do grupo SO3H). Outras faixas, devido a vibraçao assimétrica de S-O (cadeia O=S=O) 1240 cm^{-1}, cadeia simétrica O=S=O (1175 cm^{-1}), cadeia S-O (1020-1024 cm^{-1}), estiveram também presentes.

Exames com DSC em amostras sulfonadas foram registrados na faixa de 50°C até 300ɢC. Duas transiçöes endotérmicas foram observadas, uma por volta de 50-150ɢC e outra em 240-275ɢC com pico endotérmico por volta de 80 e 265ɢC, respectivamente. Essas transiçöes podem ser atribuldas a volatilizaçao da água absorvida ou a quebra do grupo sulfônico ácido. Análises de TGA das amostras sulfonadas obtidas em atmosfera de nitrogênio mostraram mais de uma etapa de degradaçao, em contraste, a PEI degradou em uma ünica etapa abaixo de 400ɢC. A perda de massa abaixo de 200ɢC pode ser devido a água presente nas amostras. A perda de massa na faixa de 200-400ɢC pode ser devido a decomposiçao do grupo sulfônico ácido e ao desenvolvimento do SO_3. A quebra do principal pollmero começa acima de 400ɢC.

Outro pollmero promissor é o poli(2,6-dimetil-1,4-óxido de fenileno) (PPO), pois apresenta elevada temperatura de transiçao vltrea (Tg > 200ɢC) e boa resistência mecânica. O PPO apresenta elevada permeabilidade de gases quando comparado a outros pollmeros aromáticos, mas sua seletividade é baixa, devido a ausência de grupos polares em sua cadeia (SRIDHAR et al., 2006). SRIDHAR et al. (2006), mostraram que a seletividade de PPO pode ser melhorada através da introduçao de grupos polares através da sulfonaçao, que induziriam interaçöes mais fortes entre as cadeias poliméricas, assim como entre o pollmero e o gases polares, tal como o dióxido de carbono. As estruturas qulmicas do PPO e do SPPO sao apresentadas na Figura 1.5 (SRIDHAR et al., 2006).

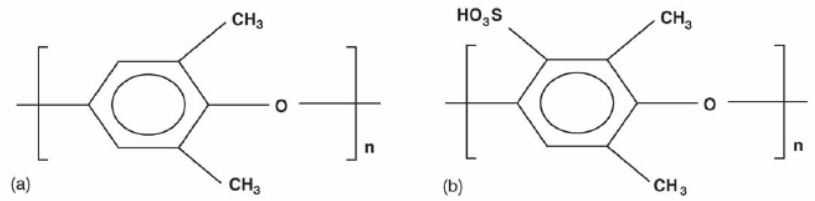

Figura 1.5 – Estrutura qulmica da (a) PPO e da (b) SPPO (SRIDHAR et al., 2006).

A caracterizaçao das membranas obtidas através do pollmero sulfonado foi realizada através do teste de capacidade de troca iônica, grau de sulfonaçao, FTRI, DSC e permeaçao de gases (SRIDHAR et al., 2006).

PPO teve um grau de sulfonaçao variando de 0 a 60%. A estabilidade das membranas sulfonadas foram testadas sob pressao de 2,94 MPa (30 kgf/cm^2). As

membranas sulfonadas com grau de sulfonação superior a 20% falharam em resistir a pressöes elevadas, devido a baixa resistência mecânica. Desta forma, apenas os polImeros com grau de sulfonação até 20% foram considerados nos experimentos (SRIDHAR et al., 2006).

A sulfonação do polImero o tornou amorfo. Este efeito foi confirmado pela análise de difração de raio X. Pelas análises de DSC para o PPO e para o SPPO, o valor da T_g do PPO (a) decresceu de 215ɋC para 140ɋC do SPPO (b). Os grupos sulfônicos nos anéis aromáticos não são termicamente estáveis e podem se decompor a 175ɋC ou em temperaturas ainda menores. Quanto maior o grau de substituição, maior seria o volume livre do produto sulfonado, consequentemente menor será o teor de regiöes cristalinas e mais fácil as cadeias apresentariam mobilidade segmental, o que resulta na redução observada para a T_g. Cabe resaltar que, esta redução no valor da T_g não inviabiliza o emprego de SPPO como membrana para a remoção de dióxido de carbono de gás natural, que estão disponIveis geralmente a 40ɋC-50ɋC em poços *off-shore*.

Todas as membranas exibiram boa estabilidade térmica e mecânica para as condiçöes experimentais. Estudos com o gás puro, assim como misturas binárias de dióxido de carbono e metano mostraram que as membranas sulfonadas forneciam a maior seletividade para o CO_2 em relação ao metano, enquanto as membranas não modificadas eram as mais permeáveis. Essa melhora no desempenho das membranas modificadas em termos de seletividade pode ser atribuIda a disponibilidade de um grande nümero de sItios polares nas membranas para a sorção de dióxido de carbono.

Aumentando a concentração da alimentação de dióxido de carbono obteve-se um efeito positivo no fluxo e na seletividade devido ao aumento da pressão parcial do dióxido de carbono, enquanto um aumento na pressão de alimentação mostrou um impacto negativo no desempenho da membrana, devido a competição na sorção com as moléculas de metano. As membranas constituIdas de polImeros sulfonados deste estudo apresentaram um bom potencial para separar correntes de CO_2/CH_4 de gás natural ou para purificação de gases, conforme apresentado na Tabela 1.5.

Tabela 1.5 – Permeabilidade de CO_2 e CH_4 puros e seletividade para membrana de PPO e SPPO a 2,94 MPa de pressão de alimentação (SRIDHAR et al., 2006).

Membrana	Permeabilidade (Barrer)		Seletividade
	CO_2	CH_4	(CO_2/CH_4)
PPO	43,7	3,6	12,1
SPPO	18,4	0,67	27,2

1 Barrer = 10^{-10} cm^3(STP).cm.cm^{-2}.s^{-1}.$cmHg^{-1}$

Considerando os trabalhos citados neste item, constata-se que a sulfonação é método relativamente simples para a introdução do grupo sulfona em uma molécula aromática de polímero. Como se trata de um método promissor e existem poucos estudos na literatura a respeito da sulfonação de polímeros para produção de membrana para a permeação de gases, encontramos neste método uma estratégia promissora no preparo de membranas para este propósito.

1.4 Planejamento de experimentos

Em qualquer área de pesquisa, há um grande interesse em saber quais são as variáveis importantes em algum estudo em andamento. Experimentos são realizados por pesquisadores, geralmente para descobrir alguma particularidade de um sistema ou processo. Literalmente, um experimento é um teste. Um planejamento de experimentos é um teste ou uma série de testes no qual mudanças propositais são feitas nas variáveis de entrada de um processo ou sistema, de forma que possam ser observadas e identificadas as razões das mudanças nas respostas de saída (MONTGOMERY, 1991).

O processo ou sistema a ser estudado pode ser representado pelo esquema representado na Figura 1.6.

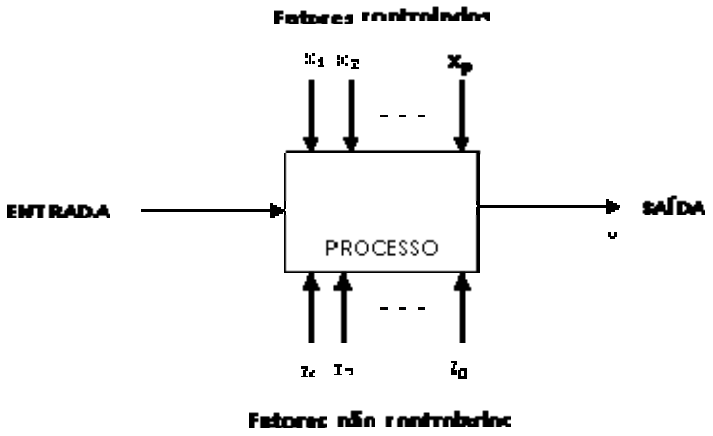

Figura 1.6 – Modelo geral de um sistema ou processo. Adaptada de (MONTGOMERY, 1991)

Pode-se visualizar um processo como uma combinaçao de equipamentos, métodos, pessoas, e outras fontes que transformam a entrada (geralmente um material) em uma salda que tem uma ou mais respostas observadas. Algumas das variáveis dos processos, x_1, x_2,...,x_p, sao controladas, enquanto outras variáveis, z_1, z_2,...,z_q, nao sao controladas (embora possam ser controladas para fins de testes). Os objetivos dos experimentos podem incluir os seguintes itens:

a) Determinaçao das variáveis que influenciam mais a resposta y.
b) Determinaçao de onde ajustar as variáveis x_i, de forma que y se aproxime do valor nominal desejado.
c) Determinaçao de onde ajustar as variáveis x_i, de forma que a variabilidade em y seja pequena.
d) Determinaçao de onde ajustar as variáveis x_i, de forma que os efeitos das variáveis nao controladas, z_1, z_2,...,z_p, sejam minimizadas.

O planejamento de experimentos é uma ferramenta criticamente importante na área de engenharia por desempenhar um importante papel no desenvolvimento e na soluçao de problemas de um processo para aperfeiçoar o seu desempenho. Também apresenta uma vasta aplicaçao no desenvolvimento de novos processos. A aplicaçao das técnicas de planejamento experimental no desenvolvimento inicial dos processos pode resultar em:

a) Reduçao da variaçao do processo e melhor concordância entre os valores nominais obtidos e os valores pretendidos.
b) Reduçao do tempo de processo.
c) Reduçao do custo operacional.
d) Melhoria no rendimento do processo.

Algumas aplicaçoes tIpicas do planejamento de experimentos sao:

a) Avaliaçao e comparaçao de configuraçoes básicas de projeto.
b) Avaliaçao de diferentes materiais.
c) Seleçao de parâmetros de projeto.
d) Determinaçao de parâmetros de projeto que melhorem o desempenho de produtos.
e) Obtençao de produtos que sejam mais fáceis de fabricar, que sejam projetados, desenvolvidos e produzidos em menos tempo, que tenham melhor desempenho e confiabilidade que os produzidos pelos competidores.

Muitos experimentos envolvem o estudo dos efeitos de dois ou mais fatores. Em geral, os planejamentos fatoriais sao mais eficientes para este tipo de experimento. Por um planejamento fatorial, entende-se que, em cada corrida completa do experimento, todas as combinaçoes possIveis dos nIveis dos fatores foram investigadas.

Os planejamentos fatoriais sao amplamente utilizados em experimentos envolvendo diversos fatores onde e necessário estudar o efeito conjunto destes fatores em uma resposta.

O mais importante dos casos de planejamentos fatoriais e o de *k* fatores, cada um em dois nIveis. Estes nIveis podem ser quantitativos, tais como dois valores de temperatura, pressao ou tempo; ou podem ser qualitativos, tais como dois equipamentos, dois operadores, o nIvel “alto” e “baixo” de um fator, ou, talvez, a presença ou ausência de um fator. Uma corrida completa de tal planejamento requer 2^k observaçoes e e chamado de planejamento fatorial 2^k.

O planejamento 2^k e particularmente ütil nos estágios iniciais de um trabalho experimental, quando há muitos fatores a serem investigados. Este planejamento fornece o menor nümero de corridas nas quais os *k* fatores podem ser estudados em um planejamento fatorial completo. Por haver apenas dois nIveis de cada fator,

deve-se assumir que a resposta é aproximadamente linear ao longo da faixa escolhida dos nIveis do fator.

Entretanto, a medida que o nümero de fatores do planejamento fatorial 2^k aumenta, o nümero de experimentos requeridos para uma replicata completa de um planejamento pronunciadamente aumenta o custo e o tempo necessário para a realização dos experimentos. Caso seja possIvel, racionalmente, assumir que certas interaçöes de ordem alta são negligenciáveis, então a informação dos principais efeitos e interaçöes de baixa ordem pode ser obtida fazendo experimentos de apenas uma fração do experimento fatorial completo. Estes planejamentos fatoriais fracionários estão entre os mais vastamente utilizados para o planejamento de experimentos de produtos e processos e solução de problemas (MONTGOMERY, 1991).

Quando o planejamento experimental é pelo menos parcialmente replicado, como no caso deste trabalho, então pode ser feita uma estimativa de variabilidade do erro para o experimento, considerando a variabilidade das corridas replicadas. Uma vez que estas medidas são obtidas em condiçöes idênticas, ou seja, nos mesmos nIveis dos fatores, a estimativa da variabilidade do erro é independente de o modelo verdadeiro ser de natureza linear ou não-linear, ou se inclui interaçöes elevadas. A variabilidade estimada do erro então representa o erro puro, ou seja, está inteiramente relacionado a não-confiabilidade da medida da variável dependente, isto é, ao erro experimental. Quando disponIvel, pode ser usada a estimativa do erro puro para testar a significância da variância residual, ou seja, qualquer variabilidade que não pode ser contabilizada pelos fatores e suas interaçöes que estão no modelo (MONTGOMERY, 2003).

Uma hipotese estatIstica é uma afirmação sobre os parâmetros de uma ou mais populaçöes. A maneira de reportar um resultado num teste de hipoteses é estabelecer que a hipotese nula foi ou não rejeitada a um nIvel de significância. O valor p tem sido largamente adotado na prática para este fim e será utilizado neste trabalho. Por definição, o valor p é o menor nIvel de significância que conduz a rejeição da hipotese nula com os dados fornecidos (MONTGOMERY, 2003).

CAPÍTULO 2 – METODOLOGIA EXPERIMENTAL

2 METODOLOGIA

Neste capItulo serão apresentadas as metodologias utilizadas no desenvolvimento deste trabalho. Serão descritas as metodologias utilizadas para a realização do planejamento de experimentos, das reaçöes de sulfonação, do preparo dos filmes e das respectivas caracterizaçöes para o pollmero e para os filmes.

2.1 Planejamento de experimentos

0 planejamento de experimentos a ser realizado será o fatorial completo de dois nIveis (2^k). 0 planejamento completo será realizado considerando uma reação para cada nIvel e três reaçöes no ponto central. 0s fatores são quantitativos, e estão apresentados na Tabela 2.1.

Tabela 2.1 – Variáveis a serem perturbadas no processo

Fatores		NIveis	
Variáveis a serem manipuladas		- (inferior)	+ (superior)
A	Tempo reacional	30 min	90 min
B	Temperatura reacional	40ǫC	60ǫC
C	Concentração de Acido Acético em excesso	0 mol/mol de H_2S0_4 adicionado	0,5 mol/mol de H_2S0_4 adicionado

No presente trabalho, foram realizados oito experimentos do planejamento fatorial completo e mais três réplicas no ponto central (tempo de 60 minutos, temperatura de 50ǫC e concentração de ácido acético em excesso de 0,25 mol/mol de H_2S0_4), totalizando onze experimentos. 0s resultados do grau de sulfonação destes experimentos serão analisados através da caracterização do pollmero por meio do teste de capacidade de troca iônica.

Tabela 2.2 – Planejamento fatorial completo 2^3

Experimento	Planejamento básico		
	A*	B*	C*
1	-	-	-
2	+	-	-
3	-	+	-
4	+	+	-
5	-	-	+
6	+	-	+
7	-	+	+
8	+	+	+

*A, B e C correspondem aos fatores citados na Tabela 2.1.

Este planejamento indicará as melhores condiçoes reacionais para a sIntese da SPEI, visando um maior grau de sulfonação para o estudo em processos de permeação de gases e completa caracterização do filme obtido.

2.2 **Reacão de sultonacão**

Conforme discutido no capItulo 1, segue a descrição da metodologia experimental adotada para a reação de sulfonação da poli (éter imida).

Os reagentes utilizados na reação de sulfonação são apresentados na Tabela 2.3.

Tabela 2.3 – Dados dos reagentes utilizados na reação de sulfonação

REAGENTE	PUREZA	ORIGEM	MASSA MOLAR (Kg/kmol)
Acido Acético	99-103%	VETEC	60,04
Acido Sulfürico Concentrado	95 – 99%	VETEC	98,8
Alcool EtIlico	92%	DIVERSAS	46,06
Anidrido Acético	97%	VETEC	102,09
N-metil-2-pirrolidona, NMP	99%	VETEC	99,13
Poli (éter imida), PEI	-	ULTEM 1000 GE	592

A reação de sulfonação de 30 g da PEI ocorre através da adição do agente sulfonante, o sulfato de acetila, ao polímero, conforme mostra a equação (2.1), de forma a alcançar a substituição de apenas um sítio de sulfonação.

PEI + Sulfato de Acetila PEI-SO_3H + Acido Acético (2.1)

A massa de 30 g de polímero é medida apos a secagem do polímero a 50ºC por 24 h em uma estufa, e o solvente n-metil-2-pirrolidona (NMP), que será utilizado para a solubilização do polímero e no preparo do agente sulfonante, foi submetido a peneira molecular, previamente seca, a fim da remoção de toda a umidade.

A PEI então foi solubilizada em N-metil-2-pirrolidona, NMP, formando uma solução com uma concentração de 30 g/100 mL de NMP. Esta solubilização ocorre em uma chapa de aquecimento a 60ºC, com uma agitação constante, durante 24 horas.

O preparo do sulfato de acetila antecede o início da reação e consiste na reação do anidrido acético com ácido sulfúrico concentrado, conforme mostra a Figura 1.4. Para a substituição de apenas um sítio de sulfonação, foi utilizado um mol de anidrido acético e um mol de ácido sulfúrico para cada mol de PEI a ser sulfonado.

Então, para a sulfonação de 30 g de PEI, o preparo do agente ocorreu da seguinte maneira: foi adicionado a um balão, em banho de gelo, pois a reação é exotérmica, 100 mL do solvente NMP, 4,83 mL de anidrido acético e 2,74 mL de ácido sulfúrico. Apos a adição de todos os reagentes, a solução permaneceu por 15 minutos no banho de gelo e, posteriormente, o banho foi aquecido até a temperatura reacional, conforme mostra a Tabela 2.1, em uma chapa de aquecimento.

Apos a montagem do sistema reacional de sulfonação, conforme apresentado na Figura 2.1, o sulfato de acetila e o ácido acético foram adicionados a reação em no máximo 15 minutos, sendo controlada a temperatura reacional através de um banho térmico.

Figura 2.1 – Sistema reacional para sulfonação da poli (éter imida)

A reação de sulfonação é conduzida em atmosfera de nitrogênio seco, obtida pela passagem de uma corrente de nitrogênio por uma coluna de sIlica gel, a fim de garantir a remoção de umidade. Para um controle rigoroso de temperatura, a chapa de aquecimento utilizada para atingir e manter a reação a temperatura definida recebe a resposta de um termopar localizado no interior do meio reacional e um termômetro é utilizado para acompanhar a temperatura do banho de glicerina no qual o balão de três bocas encontra-se parcialmente mergulhado.

Ao final do tempo de reação especificado no planejamento experimental, a mistura reacional é conduzida ao sistema de purificação, isto é, a mistura reacional é introduzida em um balão dosador, cuja abertura é regulada para o gotejamento do polImero, importante para a formação de esferas (pellets), no béquer contendo etanol e com agitação mecânica, para a purificação da SPEI.

Apos sucessivas lavagens da SPEI com etanol, até a mistura atingir o pH 5, equivalente ao pH do etanol, a SPEI foi espalhada sobre a area de um pirex e levada a estufa até massa constante para confirmar a evaporação do etanol. 0 polImero sulfonado purificado e seco é então mantido sob vacuo a 4O^{o}C.

2.3 Testes de Caracterizacão

O objetivo do ensaio de Capacidade de Troca Iônica (*IEC – Ion Exchange Capacity*) foi evidenciar a sulfonação do polímero e verificar a influência do tempo reacional, da temperatura e da concentração de ácido acético utilizado no grau de sulfonação. O planejamento experimental foi realizado apenas considerando essa variável de resposta.

Então, o polímero obtido com o maior valor de IEC foi utilizado para a caracterização de outras propriedades, visto que alguns dos ensaios realizados são onerosos e, além disso, necessitava de disponibilidade de tais equipamentos, o que inviabilizou a realização dos ensaios para todos os polímeros obtidos. As análises que envolviam equipamentos mais complexos foram realizadas em cooperação com a Divisão de Materiais (DIMAT) do INMETRO - Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial.

2.3.1 Capacidade de Troca Iônica (IEC)

Foi empregada a metodologia de Shen et al. (2004) onde 1 g de PEI sulfonada foi colocada em 50 mL de NaOH 1mol/L e deixada em agitação por um dia, e, posteriormente, foram tituladas alíquotas de 25 mL da solução com solução de HCl 1 mol/L, utilizando fenolftaleína como agente indicador. Todos os experimentos foram realizados a temperatura ambiente (25ºC). A expressão para o cálculo da capacidade de troca iônica utilizada é apresentada a seguir, na equação (2.2):

$$IEC_{HCl}(meq/g) = \frac{V_{NaOH} \cdot N_{NaOH} - V_{HCl} \cdot N}{m_{polímero}} \qquad (2.2)$$

Na equação (2.2), V_{NaOH} e V_{HCl} são os volumes de NaOH e HCl utilizados (em litro), N_{NaOH} e N_{HCl} são as normalidades das soluçoes de NaOH e HCl (em mol/L), respectivamente, e $m_{polímero}$ é a massa do polímero (em grama).

2.3.2 Análises Térmicas

2.3.2.1 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

As análises de calorimetria diferencial de varredura foram conduzidas utilizando o equipamento *DSC Q2000 da TA Instruments*, com o acessório de refrigeraçao *RCS*. 0 *DSC Q2000,* antes dos ensaios, teve a calibraçao das linhas base por padroes de safira fornecidos pelo fabricante, assim como o Indio e o bismuto foram utilizados para a calibraçao da entalpia e da temperatura. Todos sao materiais de referência certificados pelo NIST (National Institute of Standards and Technology).

As amostras sofreram três ciclos de corrida, sendo eles: aquecimento, resfriamento e novo aquecimento, com etapas isotérmicas ao fim dos dois primeiros ciclos. Na primeira corrida, as amostras foram aquecidas a uma taxa de 10ɋC/min de – 90ɋC a 250ɋC, apagando dados referentes a história térmica do material, com etapa isotérmica em 150ɋC, por 10 minutos. Em seguida, as amostras foram resfriadas de 250ɋC a -90ɋC, com nova etapa isotérmica em 150ɋC por 10 minutos e, a partir do pico exotérmico, observa-se a temperatura de cristalizaçao. No ültimo ciclo, as amostras foram reaquecidas de -90ɋC a 250ɋC e dados referentes a temperatura de transiçao vItrea foram coletados.

2.3.2.2 Análise Termogravimétrica (TGA)

As análises termogravimétricas (TGA) dos filmes de membrana foram executadas usando o equipamento de TGA/DSC1 (Mettler Toledo). Cada amostra foi aquecida de 30ɋC a 800ɋC a uma taxa de 10ɋC/min em um fluxo de nitrogênio de 50 mL/min. 0 perfil das curvas de massa foram registradas no sistema eletrônico do aparelho e softwares gráficos calcularam a derivada primeira das curvas termogravimétricas.

2.3.3 Análise de Infravermelho

A sulfonaçao da PEI é verificada através da técnica de FTIR (Fourier transform infrared spectroscopy). As medidas foram realizadas no instrumento *Perkin Elmer Spectrum GX*, através da técnica ATR (de refletância total atenuada, utilizando cristal de Seleneto de Zinco –ZnSe).

Lakshmi et al. (2006) realizou este ensaio em seu trabalho para amostras de poli (éter imida) sulfonadas, obtidas através da sulfonaçao da PEI com ácido clorossulfônico, que será utilizado para fins de comparaçao dos resultados. O equipamento utilizado foi o *Perkin- Elmer 2000 FT-IR*, onde a amostra foi analisada através de uma janela de KBr.

2.3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A investigaçao da morfologia das membranas foi feita por meio de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) empregando o microscópio eletrônico Nova Nanolab 600 de feixe duplo, plataforma da FEI Company. A fim de reduzir as deformaçoes, as seçoes transversais das amostras analisadas foram obtidas fraturando a membrana congelada em nitrogênio lIquido. Como pré-tratamento, as amostras coladas em um suporte eram recobertas com uma fina camada de ouro por “sputtering” (JFC-1500, JEOL), reduzindo os danos as amostras durante a sua observaçao no MEV (MOREIRA, 2008).

2.4 **Preparacão da membrana**

As membranas de PEI e SPEI foram preparadas primeiramente a partir de soluçoes contendo 15 a 30% (plv) do pollmero dissolvido em clorofórmio, previamente desidratado. A soluçao polimérica é espalhada em uma placa de vidro e mantida em recipiente parcialmente fechado com corrente de N_2 seco a 25ęC, por

24h. Para auxiliar no controle da umidade, próximo a placa de espalhamento, é mantido um béquer com sIlica gel no interior do recipiente. Para retardar a secagem do polImero espalhado e, assim, evitar a presença indesejável de bolhas no filme formado, procura-se saturar o ambiente em torno da placa com o solvente utilizado na solubilização do polImero. No caso da PEI e da SPEI, clorofórmio foi utilizado para este fim. 0 filme obtido é, então, removido da placa em banho de água e etanol. Em seguida, os polImeros sulfonados são secos a temperatura ambiente e, em seguida, condicionados em estufa a vácuo a 40°C, conforme apresentado na Figura 2.2.

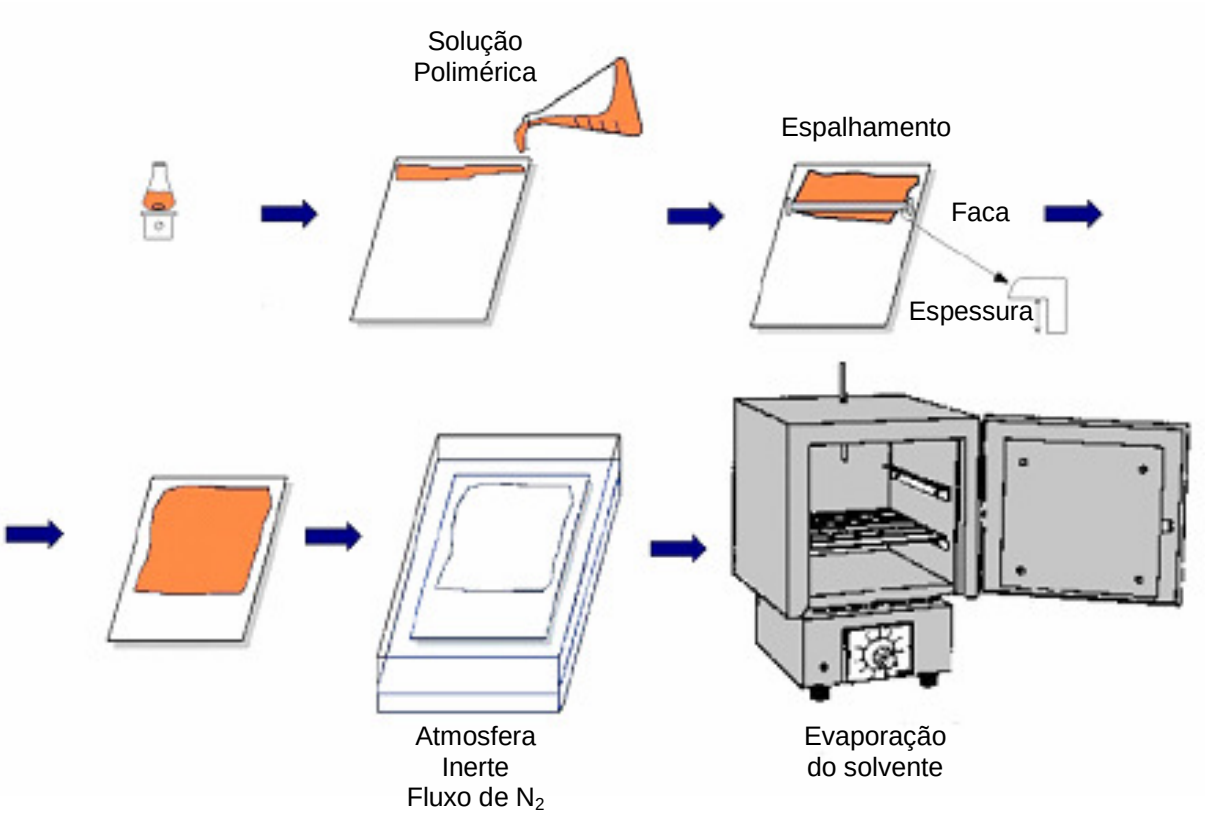

Figura 2.2 – Desenho esquemático do preparo de membranas planas por evaporação do solvente em atmosfera inerte. Adaptado de (M0REIRA, 2008)

2.5 Aplicacão da membrana no processo de permeacão de gases puros

A permeabilidade de gases puros em filmes poliméricos é obtida experimentalmente a partir de ensaios de permeação de gases em regime transiente.

As Figuras 2.3 e 2.4 apresentam o esquema do processo e uma foto de um aparato experimental de permeação de gases para a medida da permeabilidade.

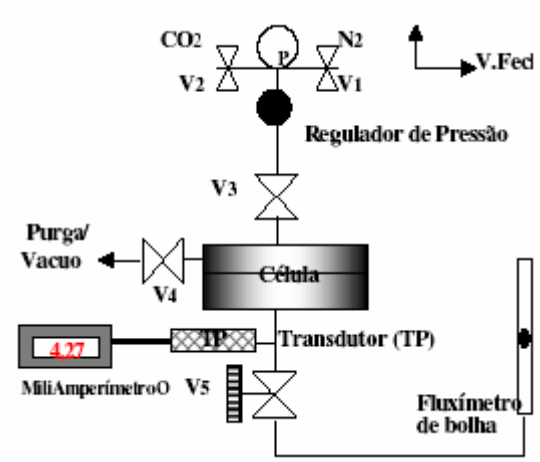

Figura 2.3 – Esquema do Processo de Permeação de Gases

Figura 2.4 – Sistema de Permeação de Gases do Laboratorio

Apos a preparação da membrana, cortou-se do filme preparado um pedaço que visualmente não apresentasse defeitos (cortes ou bolhas) no tamanho adequado para ser introduzido na célula de sorção. Apos a medição da espessura da membrana, através de um micrômetro com precisão de 0,01 mm, realizou-se a

preparação da célula passando graxa de silicone na região do *0-ring*. Feito isso, colocou-se a membrana no sistema e fechou-se o sistema de maneira cuidadosa, para não furar a membrana e de maneira a vedar completamente o sistema para que não haja vazamento do gás.

Inicialmente, verifica-se se o compartimento de alimentação está isolado da saída de permeado aplicando-se, lentamente, uma diferença de pressão de 3 bar através da membrana com N_2 e observa-se o sinal do indicador de pressão. Se a pressão de permeado é mantida inalterada durante este teste, é possível garantir que não há vazamento entre os dois compartimentos.

Quando o sistema passa pelo teste descrito acima, inicia-se a limpeza do sistema. Aciona-se a bomba de vácuo acoplada a saída de permeado para a limpeza do sistema e retirada de gases, durante 30 minutos, no mínimo. Deve-se promover o vácuo primeiramente no permeado e de forma lenta (com auxílio da válvula micrométrica) para evitar danos no filme e no sensor de pressão. A válvula de purga é então aberta para garantir a limpeza de todo sistema de permeação. Ao desligar a bomba de vácuo com as válvulas de acesso ao interior da célula fechada, observa-se a pressão no permeado por um período de aproximadamente 30 min. A manutenção do vácuo é um indicativo que não há vazamentos da câmara de permeado para o exterior da célula de permeação.

Ainda mantendo vácuo na saída do permeado, aumenta-se lentamente a pressão da câmara de alimentação com o gás de interesse e observa-se a pressão na saída do permeado. A não alteração do indicador de pressão no permeado durante este processo indica a integridade mecânica do filme mesmo após o procedimento de limpeza.

Com uma pressão manométrica positiva do lado da alimentação, abre-se a válvula de purga e alivia-se lentamente o vácuo da câmara de permeado até que esta atinja a pressão atmosférica com o gás de interesse do teste. Este procedimento evita a entrada indesejada de ar na câmara de permeado. Fecham-se todas as válvulas, menos a alimentação do quadro e a válvula de alimentação do sistema. Através de uma válvula reguladora de pressão (marca *N0rgren*) a pressão da célula de alimentação é fixada no valor de interesse. Feito isso, inicia-se a medição com o acionamento do cronômetro.

Os valores obtidos experimentalmente são os valores de pressão versus tempo, observados no miliamperímetro ou voltímetro previamente calibrado, e no

cronômetro. Esses valores formam uma curva tIpica que é utilizada para o cálculo da permeabilidade, mostrada pela Figura 2.5.

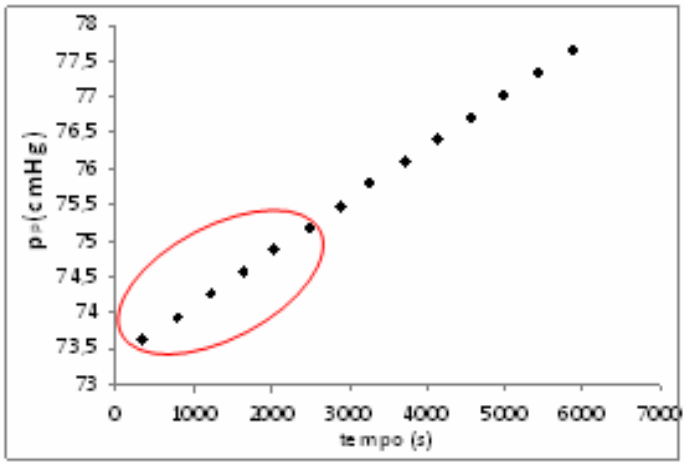

Figura 2.5 – Curva tIpica de pressão versus tempo.

A região marcada em vermelho na Figura 2.5 indica a região que foi utilizada para o cálculo da permeabilidade, região essa que é calculada a inclinação da curva.

A medida experimental do procedimento de permeação de gases descrito se resume no acompanhamento da elevação da pressão na câmara de permeado ao longo do tempo. 0 procedimento, portanto, será baseado na modelagem de transferência de massa de moléculas do gás que se encontram nas condiçoes de temperatura e pressão no vaso de alimentação e caminha através de um filme polimérico (membrana que separa os dois compartimentos) em direção a câmara de permeado, que se encontra na mesma temperatura, porém em uma pressão mais baixa. Por se tratar de um recipiente fechado, a medida que as moléculas alcançam o vaso de permeado, a pressão deste aumenta, até que se iguale a pressão do vaso de alimentação.

Considera-se que o gás que atravessa a membrana entra em um recipiente fechado de volume e temperatura constante. Esta região da célula de permeação foi adotada como volume de controle, é razoável considerar que a variação da quantidade de matéria do gás i no volume de controle (permeado) ao longo do tempo é igual a quantidade de matéria de gás i que atravessa a membrana por unidade de tempo:

Acümulo de quantidade de matéria = Entrada de quantidade de matéria na membrana

$$\frac{dn_i}{dt} = N_i^m \cdot A \tag{2.3}$$

onde n_i é a quantidade de matéria de i presente no volume de permeado (V_p), A é area da membrana e N_i^m é o fluxo total de quantidade de matéria que passa pela membrana. Considerando a fase gasosa formada apenas pelo componente *i* e que, na câmara do permeado, o gas *i* comporta-se como um gas ideal, então n_i pode ser calculado pela lei dos gases ideais ($P_P V_P / RT$), onde P_P é a pressão na câmara de permeado. Como o problema é isotérmico e o volume da câmara (V_p) é constante, tem-se:

$$\frac{V_P}{RT}\frac{dP_P}{dt} = N_i^m \cdot A \tag{2.4}$$

Realizando um balanço de quantidade de matéria ao longo da espessura da membrana para o componente i, tem-se:

$$\frac{aC_i}{at} + vN_i^m = \dot{R}_i \tag{2.5}$$

Como não ha reação quImica ao longe do volume do filme e a espessura da membrana é muito menor do que as demais dimensöes do filme (Fluxo unidirecional). Então a equação (2.5) pode ser reescrita da seguinte forma:

$$\frac{aN_i^n}{az} \approx 0 \rightarrow N_i^m \approx constante \tag{2.6}$$

A equação (2.6) descreve apenas a parte linear da curva de permeação de gases (tempos baixos), quando as variaçöes de pressão no permeado afetam muito pouco o fluxo através da membrana (Regime pseudopermanente). 0 fluxo total do componente *i* através da membrana pode ser representado pela Lei de Fick:

$$N_i^m = -D_{im}\frac{\partial C_i}{\partial z} + x_i(N_i^m + N_m) \tag{2.7}$$

Como a solubilidade de gases em polímeros é baixa, o termo convectivo é bem menor que o termo difusivo em toda a espessura da membrana, isto é:

$$x_i(N_i + N_m) << -D_{im}\frac{\partial C_i}{\partial z} \tag{2.8}$$

$$N_i^m = -D_{im}\frac{\partial C_i}{\partial z} \tag{2.9}$$

e o coeficiente de difusão (D_{im}) pode ser considerado constante ao longo do volume de controle. Desta forma, integrando a equação (2.9) ao longo da espessura da membrana tem-se:

$$N_i^m = \frac{D_{im}}{\delta}\left(C_i^a - C_i^p\right) \tag{2.10}$$

onde C_i^a e C_i^p são as concentrações do componente "i" na membrana pelo lado da alimentação e do permeado, respectivamente. Pelo equilíbrio termodinâmico, tem-se:

$$C_i^a = S^a . p_i^a \tag{2.11}$$

$$C_i^p = S^p . p_i^p \tag{2.12}$$

onde S é o coeficiente de solubilidade e p_i é a pressão parcial do componente "i" . Os sobrescritos a e p referem-se ao lado da alimentação e do permeado, respectivamente. Novamente, devido a baixa solubilidade de gases em polímeros é razoável considerar que o coeficiente de solubilidade é aproximadamente igual em ambos os lados da membrana. Assim, substituindo as equações (2.11) e (2.12) na equação (2.10) tem-se:

$$N_i^m = \frac{D_{im}}{\delta}.S\left(p_i^a - p_i^p\right) \tag{2.13}$$

onde s é a espessura do filme (membrana). Substituindo a equação (2.13) na equação (2.4), tem-se:

$$\frac{V_p}{RT}\frac{dP_P}{dt} = \frac{SD_{1m}}{s}A\left(P^A - P^P\right) \tag{2.14}$$

Definindo ($P^A - P^P$) como EP e utilizando a definição de coeficiente de permeabilidade do gas no polImero puro equação (2.10), pode-se reescrever a equação (2.14) da seguinte forma:

$$P_{1m} = \frac{dP_P}{dt}\frac{V_P}{RT}\frac{s}{A}\frac{1}{EP} \tag{2.15}$$

Normalmente, a permeabilidade para que este valor seja independente das condiçoes operacionais. Define-se como estado de referência a CNTP. Assim, utilizando-se a permeabilidade normalizada, deve-se utilizar o EP em cmHg e o fluxo é dado em cm^3(CNTP)/cm^2s. Para recuperar o fluxo em termos molares deve-se dividir o valor encontrado pelo volume na CNTP. Então:

$$P_{1m} = \frac{dP_P}{dt}\frac{V_P}{RT}\frac{s}{A}\frac{1}{EP}\frac{1}{V_{CNTP}} \tag{2.16}$$

CAPÍTULO 3 – RESULTADOS E DISCUSSAO

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Como discutido no capItulo 1, a sulfonaçao de polImeros, em particular da Poli(éter) imida (PEI), mostra-se promissora para a separaçao de gases ácidos, por incorporarem a barreira seletiva caracterIsticas polares (que interferem significativamente na etapa de sorçao e parcialmente na etapa de difusao) e alterarem a estrutura da rede polimérica quanto ao volume livre e a interaçao entre os segmentos de cadeia. Esta alteraçao dependerá do grau de sulfonaçao. Acredita-se que, para elevados graus de sulfonaçao, o grupo sulfona atuará predominantemente como agente de plastificaçao (por ser um grupo volumoso) e facilitará a formaçao e flutuaçao do volume livre na matriz polimérica. Consequentemente, potencializará a difusao dos gases através da sua estrutura. Por outro lado, elevados graus de sulfonaçao representam elevados nIveis de degradaçao quImica das cadeias do polImero (queda na massa molar) e aumento da sua afinidade quImica por água. Essas caracterIsticas sao, muitas vezes, indesejáveis em membranas densas, uma vez que sua alta hidrofilicidade aumenta a probabilidade de formaçao de poros durante o preparo da membrana e a queda da massa molar média das cadeias provoca a diminuiçao na resistência mecânica do filme final formado. Usualmente, processos de permeaçao de gases sao conduzidos a elevadas pressöes e, por isso, demandam de polImeros resistentes para formar a pele seletiva de membranas anisotrópicas.

Neste contexto e seguindo a experiência do grupo de polImeros do Instituto de Química da UERJ (SILVA, 2006), este trabalho utilizou como agente sulfonante a sulfato de acetila, que destaca-se como um agente sulfonante de polImeros moderado. Neste capItulo, serao apresentados e discutidos os resultados de seleçao das condiçöes de sIntese dos filmes de PEI sulfonados (SPEI), de caracterizaçao do filme obtido na condiçao de sIntese selecionada e, finalmente, a análise de desempenho do mesmo em termos da permeaçao de gases tIpicos da composiçao do gás natural, tais como $C0_2$ e N_2.

3.1 Grau de sultonacão (IEC)

A seleção das condiçoes de sIntese foi desenvolvida seguido o planejamento de experimentos apresentado no capItulo 2. Os poli(éter-imida) sulfonados obtidos pelo planejamento de experimentos foram caracterizados através capacidade de troca iônica (IEC). Os resultados obtidos encontram-se listados na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Capacidade de Troca Iônica para os polImeros sulfonados

Temperatura (ǫC)	Tempo (min)	Excesso de Ac. Acético (molImol H_2SO_4)	IEC (mEqg H^+Ig polImero)	Desvio padrão (mEqg H^+Ig polImero)	Limite de confiança inferior (-95%)	Limite de confiança superior (+95%)
40	30	0,0	0,09			
40	30	0,5	0,18			
40	90	0,0	0,35			
40	90	0,5	0,53			
50	60	0,3	0,31	0,1559	0,0772	0,6972
60	30	0,0	0,62			
60	30	0,5	0,70			
60	90	0,0	0,88			
60	90	0,5	0,97			

Como esperado, verificou-se um aumento da IEC com o aumento da temperatura e tempo reacionais, conforme resultados apresentados na Tabela 3.1. Pode-se verificar que a maior IEC foi 0,97 meqg de H^+ Ig de polImero para as condiçoes de maior temperatura, maior tempo e maior quantidade de ácido acético; e a menor IEC foi de 0,09 meqg de H^+ Ig de polImero, para as condiçoes de menor tempo, menor temperatura e sem excesso de ácido acético. De forma que, ao avaliar quais efeitos são mais significativos neste planejamento de experimentos, foram considerados dois importantes tratamentos de dados. Onde, o primeiro consiste na análise do erro puro, considerando as réplicas nos pontos centrais, e o segundo na

análise do erro padrão, ou seja, não considerando as réplicas no ponto central. E importante ressaltar que a faixa de temperatura estudada foi baseada em estudos anteriores (SILVA, 2006). Sabe-se que a temperatura e o tempo reacional são importantes para intensificar o processo de sulfonação, porém tempos e temperaturas superiores a 24h e 80ǫC levam a reaçöes secundárias indesejáveis, tais como reticulação elou dessulfonação do polImero. Portanto, a faixa ideal de temperatura foi mantida entre 30-60ǫC, e o tempo em torno de 30-90 min.

Tabela 3.2 – Efeitos dos fatores para o Planejamento Experimental com réplicas no ponto central.

Fatores	Efeito	Erro Puro	t(2)	p	Limite de confiança inferior (-95%)	Limite de confiança superior (+95%)
Temperatura	0,505	0,110	4,581	0,044	0,031	0,979
Tempo	0,285	0,110	2,586	0,123	-0,189	0,759
Exc. de Ac. Acético	0,110	0,110	0,998	0,423	-0,364	0,584

Pela Tabela 3.2, pode-se notar que a ünica variável linear estatisticamente significativa é a temperatura, pois o valor p para este fator foi inferior a 0,05. Um valor de 0,05, por exemplo, indica que existe uma probabilidade de 5% de que a amostra testada possa ser tirada, assumindo que a hipotese nula é verdadeira (CALADO et al., 2003). A Figura 3.1 mostra os efeitos mais significativos dos dados da Tabela 3.2.

Quanto mais proximo de 1 o valor de p, não há diferença estatIstica significativa, o que demonstra que os dados obtidos foram insuficientes para estabelecer uma relação da variável de saIda com as variáveis de entrada (CONCEIÇAO, 2008). Mas a intenção de um planejamento é detectar a importância relativa dos efeitos e verificar a possibilidade de eliminar os fatores que sejam bem menos importantes. Baseado no gráfico (Figura 3.1) de Pareto (CALADO et al.,

2003), é possIvel avaliar claramente quais são os efeitos mais relevantes neste trabalho.

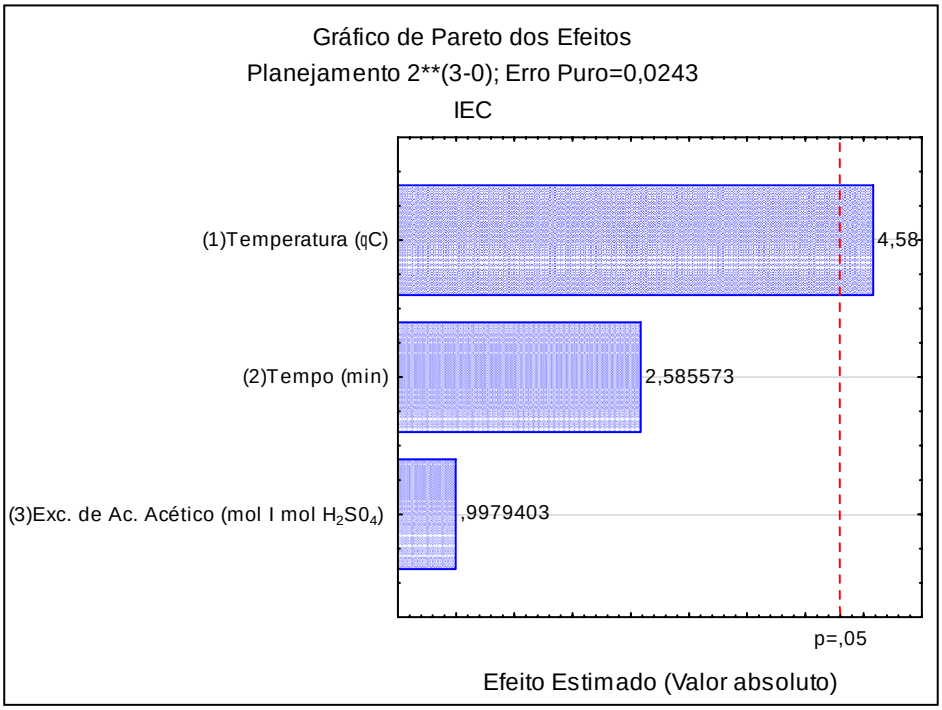

Figura 3.1 – Gráfico de Pareto dos Efeitos sobre a IEC da temperatura e do tempo de reação de sulfonação da PEI pelo sulfato de acetila e do excesso de ácido acético nesta reação.

A Figura 3.2 apresenta a superfIcie de resposta relacionando a temperatura e o tempo reacionais da poli(éter-imida) sulfonada com a IEC.

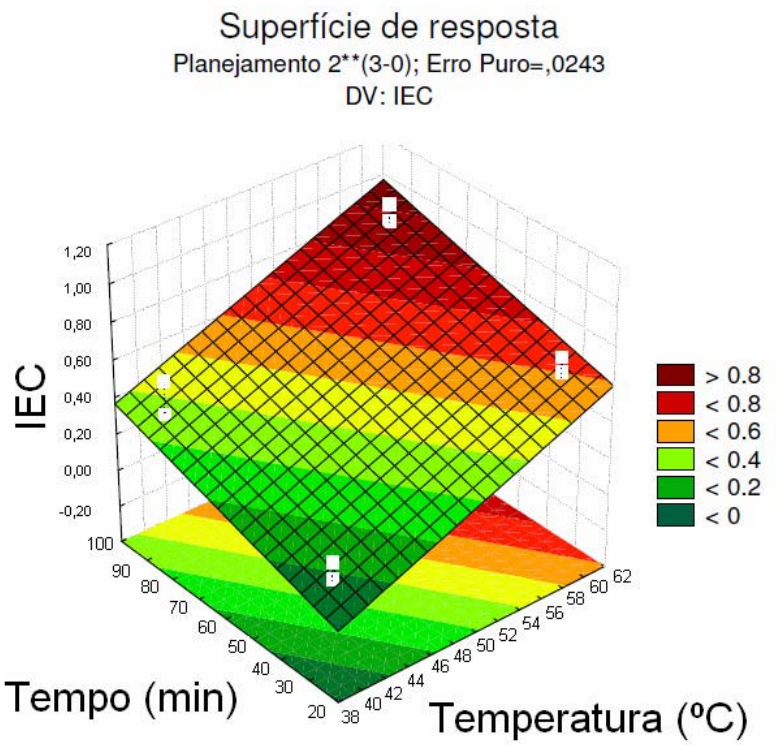

Figura 3.2 – SuperfIcie de resposta da IEC para o Tempo (min) e a Temperatura (ɋC), para um excesso de ácido acético e 0,25 molImol H_2S0_4.

Da mesma forma, foi realizada uma análise estatIstica sem considerar as réplicas, de forma a averiguar a tendência de comportamento dos efeitos. A Tabela 3.3 mostra os efeitos dos fatores para o planejamento experimental sem considerar as réplicas.

Tabela 3.3: Efeitos dos fatores para o Planejamento Experimental sem considerar as réplicas no ponto central.

Fatores	Coeficiente de Regressão	Erro Padrão	t(7)	p	Limite de confiança inferior (-95%)	Limite de confiança superior (+95%)
Temperatura	0,025	0,005	4,608	0,002	0,012	0,038
Tempo	0,0047	0,0018	2,600	0,035	0,0004	0,009
Exc. de Ac. Acético	0,220	0,219	1,004	0,349	-0,298	0,738

Através da Tabela 3.3 pode-se observar que a variabilidade residual do erro padrão é significantemente maior do que a variabilidade do erro puro. Logo, ainda há uma variabilidade estatIstica associada a diferença entre os grupos. Para esta segunda análise, os efeitos estatisticamente significantes são a temperatura e o tempo, conforme pode ser observado na Figura 3.3.

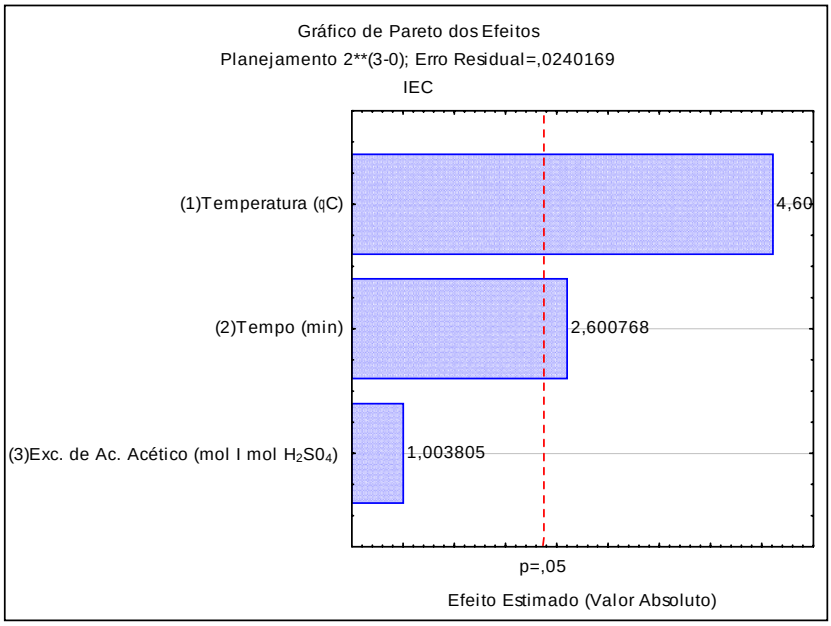

Figura 3.3 – Estimativa dos Efeitos das variáveis na IEC, sem considerar réplicas no ponto central.

Desta forma, a sIntese do polImero que foi utilizado para o desenvolvimento das membranas foi realizada nas condiçoes de maior temperatura (60ɋC) e maior tempo de reação (90 minutos) do planejamento experimental, e não foi considerada a utilização de ácido acético, visto que o mesmo não exerceu efeito significante perante os tratamentos de dados realizados. 0 valor de IEC obtido para o polImero sulfonado (SPEI) nestas condiçoes foi de 0,92 meqg de H^+ Ig de polImero. Este valor encontra-se dentro do intervalo de confiança construIdo para esta condição experimental (Tabela 3.1). As demais caracterizaçoes a partir de agora estarão relacionadas ao respectivo filme deste polImero, com o objetivo de avaliar o efeito do grau de sulfonação sobre as propriedades térmicas e de permeação de gases puros, tais como N_2, 0_2 e $C0_2$.

3.2 **Análises térmicas**

3.2.1 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

No ensaio de DSC, foi observada uma transição de segunda ordem atribuIda a temperatura de transição vItrea (Tg) nas amostras em torno de 217ɋC, conforme Figuras 3.4 e 3.5, respectivamente. Para a PEI, esta transição é usualmente observada em torno de 217°C (MULDER, 2003). E esperado que a presença do grupo sulfona promova dois efeitos concorrentes na matriz polimérica: por ser um grupo volumoso, pode promover o afastamento dos segmentos de cadeias e consequentemente aumente a mobilidade segmental da cadeia principal, diminuindo a Tg; por outro lado, por ser polar, sua presença pode aumentar a interação entre os segmentos de polImero, o que limitaria tal mobilidade, aumentando a Tg. A competição entre esses dois efeitos determinará uma importante modificação quanto a estrutura do meio de transporte. Como o objetivo desta análise é verificar se a sulfonação provocou alguma decomposição do polImero original, com consequentes modificaçoes de suas propriedades térmicas, foi feito um ciclo de aquecimento visando a eliminação do grupo sulfona. Entretanto, pelo procedimento desenvolvido nesse trabalho, não foi possIvel observar mudanças na Tg do polImero sulfonado,

por ter sido realizado um primeiro ciclo de aquecimento de -90ºC a 250ºC (item 2.3.2.1), houve a degradaçao do grupo sulfônico nesta etapa. Caso esse procedimento inicial nao fosse realizado, seria possIvel observar transiçöes em temperaturas inferiores a 150°C. Acredita-se que, no caso deste trabalho, o filme obtido nao sofreu mudança significativa de estrutura. Desta forma, comparando as Figuras 3.4 e 3.5, conclui-se que as condiçöes utilizadas neste trabalho, para a sulfonaçao da PEI, nao alteraram as propriedades térmicas do pollmero precursor, nao sofrendo assim decomposiçao.

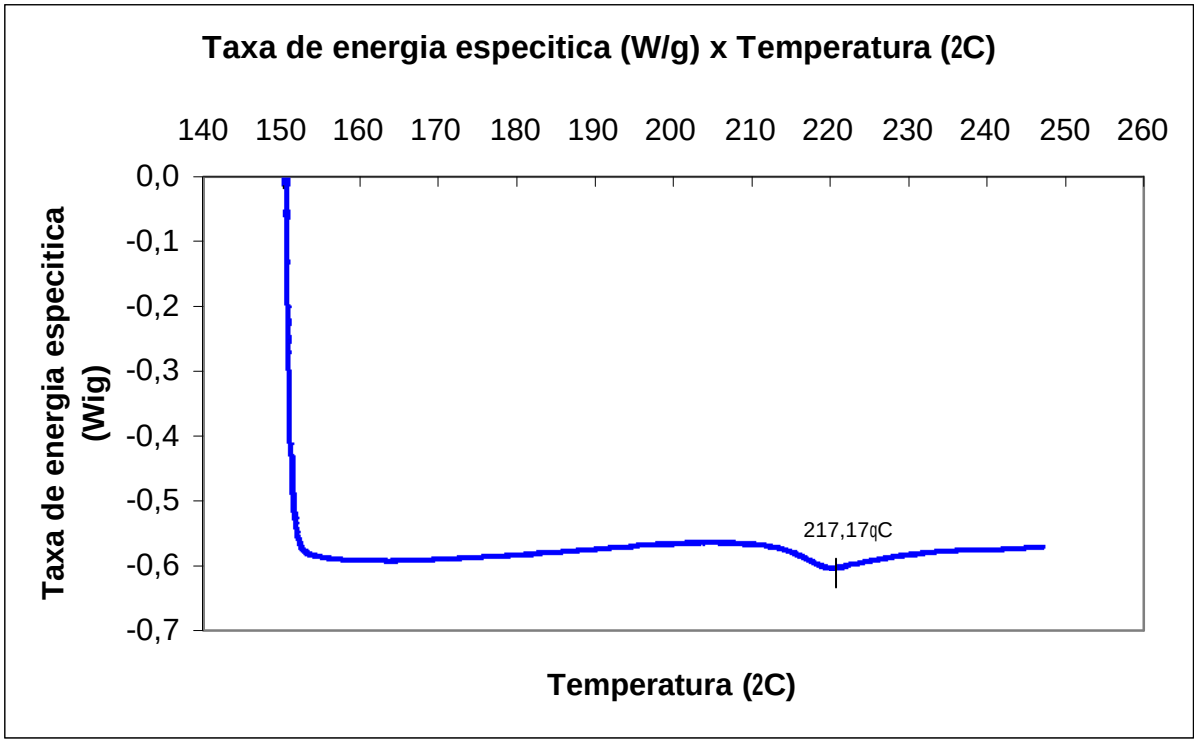

Figura 3.4 – Taxa de energia em funçao da temperatura obtida por DSC para a PEI. Taxa de aquecimento de 10°C/min.

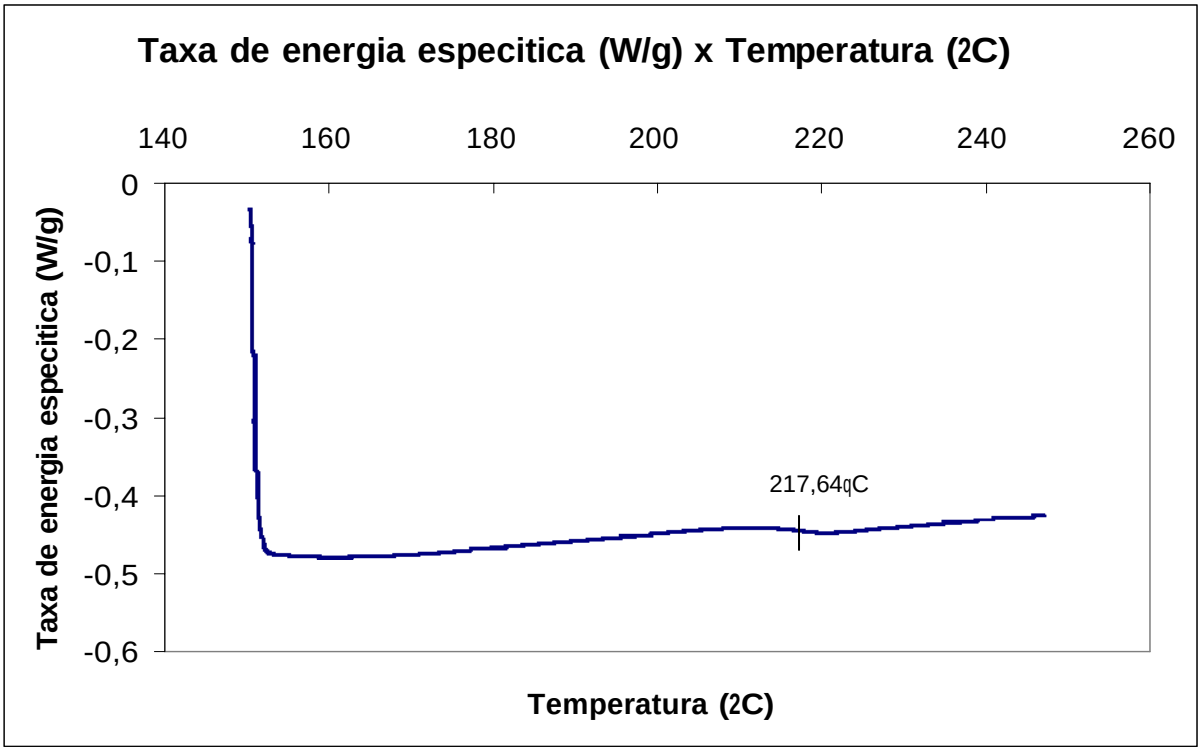

Figura 3.5 – Taxa de energia em função da temperatura obtida por DSC para a SPEI. Taxa de aquecimento de 10°C/min.

3.2.2 Análise Termogravimétrica (TGA)

Os resultados dos ensaios de análise termogravimétrica (TGA) para amostras na forma de filme do pollmero precursor (PEI) e para uma amostra de filme da poli(éter imida) sulfonada (SPEI) são apresentados na Figura 3.6, para a escala de temperatura de 0 a 950qC, na Figura 3.7, para a escala de 0 a 300qC, e na Figura 3.8, para a escala de 450 a 950qC. Essa análise foi feita em duplicata.

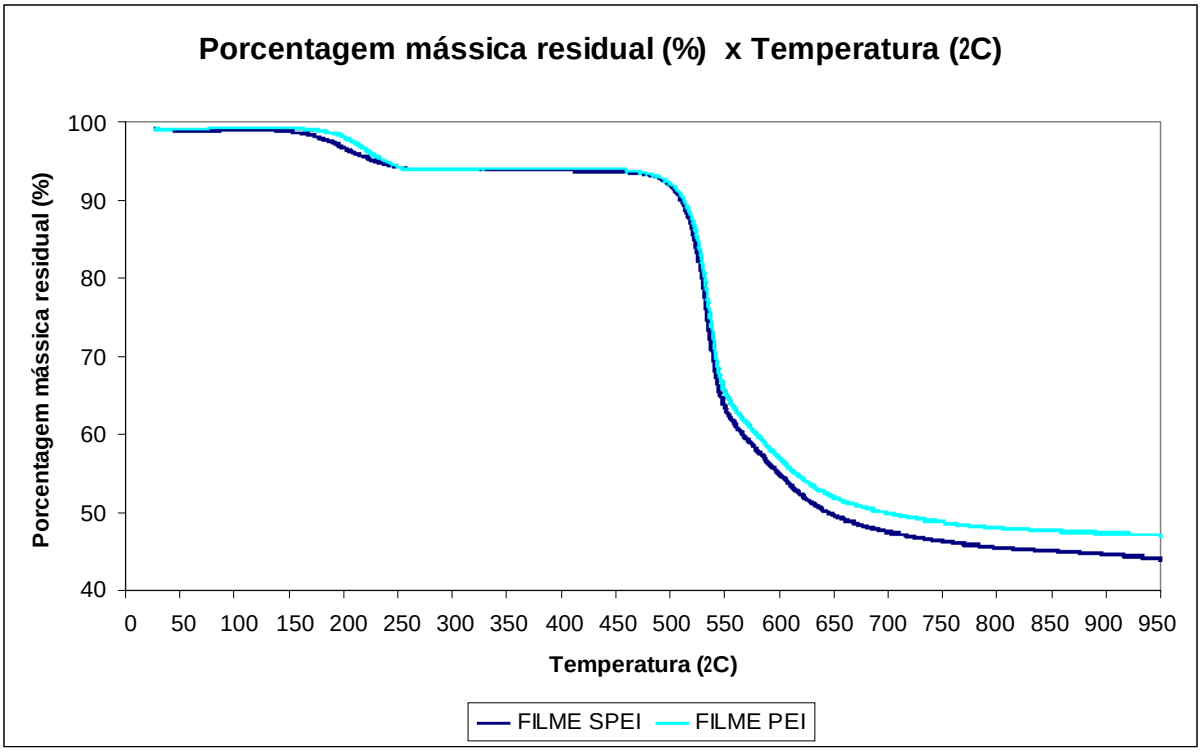

Figura 3.6– Porcentagem mássica residual em relaçao a massa inicial em funçao da temperatura (0 a 950ºC) obtida por TGA para os filmes de SPEI e PEI, com taxa de aquecimento 10°C/min em atmosfera de N_2.

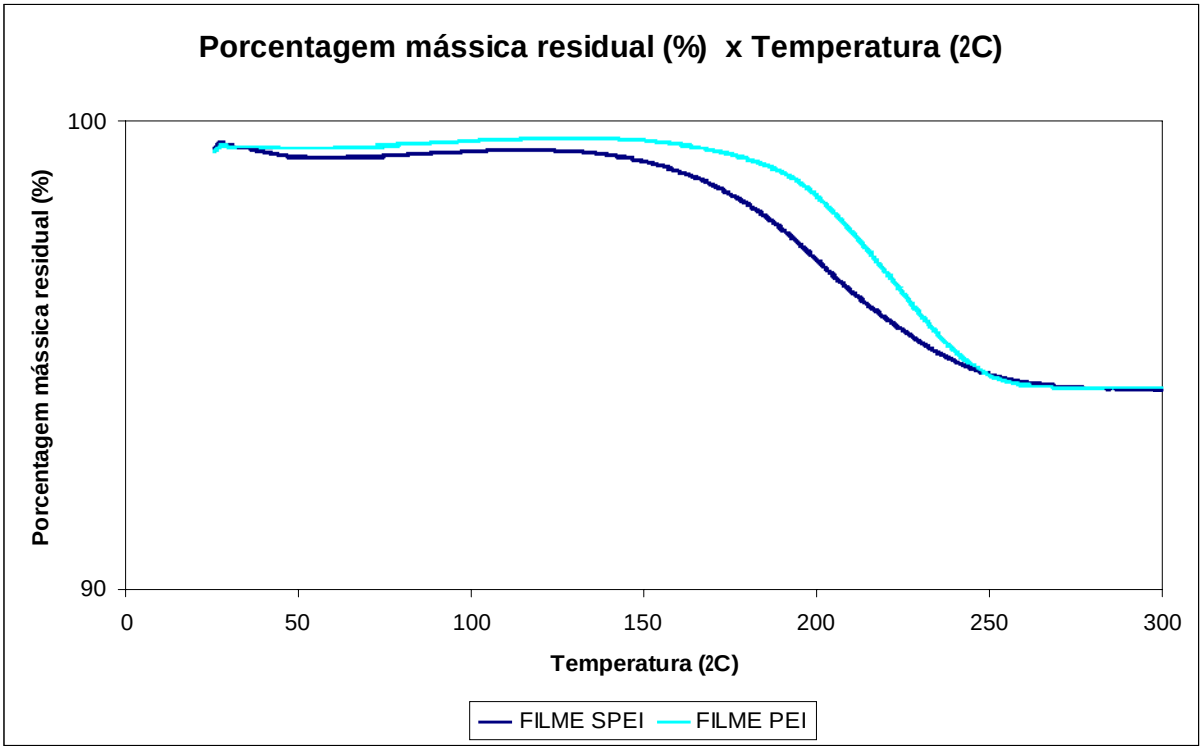

Figura 3.7– Porcentagem mássica residual em relaçao a massa inicial em funçao da temperatura (0 a 300ºC) obtida por TGA para os filmes de SPEI e PEI, com taxa de aquecimento 10°C/min em atmosfera de N_2.

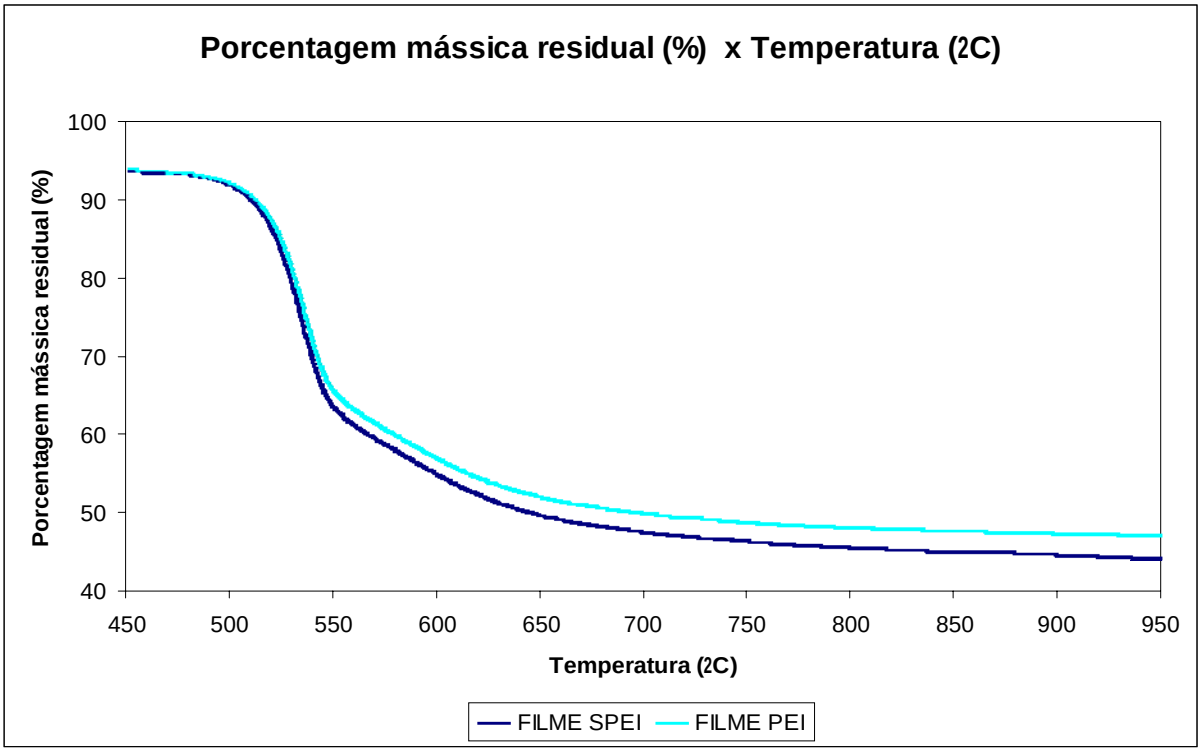

Figura 3.8– Porcentagem mássica residual em relaçao a massa inicial em funçao da temperatura (450 a 950ɋC) obtida por TGA para os filmes de SPEI e PEI, com taxa de aquecimento 10°C/min em atmosfera de N_2.

Na Figura 3.7 pode-se observar que há uma perda de massa maior do filme SPEI em relaçao ao filme de PEI. Esta perda de massa em ambos os filmes está relacionada a presença de solvente residual (item 2.4) e, para o filme de SPEI, a presença de grupo sulfona. Na Figura 3.8, verifica-se que a temperatura de decomposiçao de ambos os polImeros é praticamente a mesma, ocorrendo em torno de 550ɋC, corroborando com os resultados de DSC que indicam a nao decomposiçao do polImero.

As Figuras 3.9 e 3.10 mostram a análise termogravimétrica para pellets (item 2.2) de PEI e da SPEI, que estao livres de solvente residual. A Figura 3.10 mostra que, para a temperatura de 250ɋC, há uma porcentagem mássica residual de aproximadamente 96,8% para a SPEI e uma porcentagem mássica residual de 99,4% para a PEI. Esta degradaçao maior da SPEI certamente está correlacionada a presença dos grupos sulfônicos na cadeia polimérica. Os grupos sulfônicos estao pendentes na cadeia principal e, portanto, sao facilmente degradados a temperaturas superiores a 120ɋC.

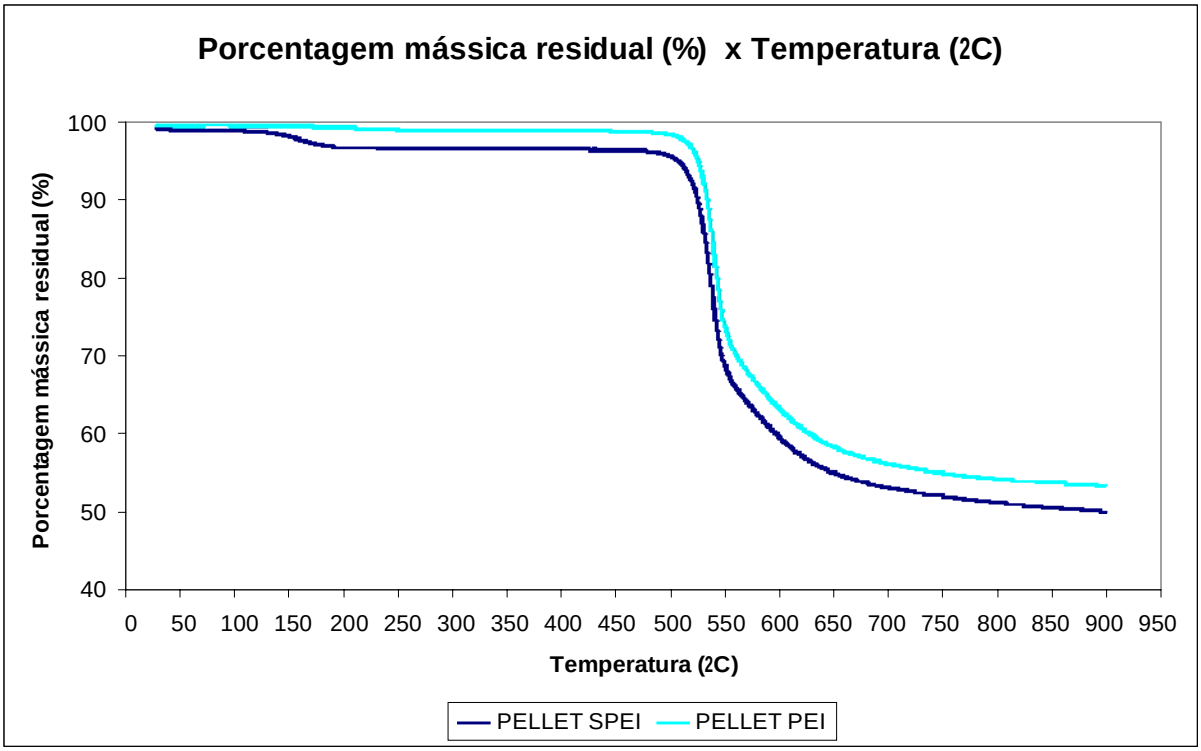

Figura 3.9– Porcentagem mássica residual em relaçao a massa inicial em funçao da temperatura (0 a 950ɥC) obtida por TGA para pellets de PEI e de SPEI, com taxa de aquecimento 10°C/min em atmosfera de N_2

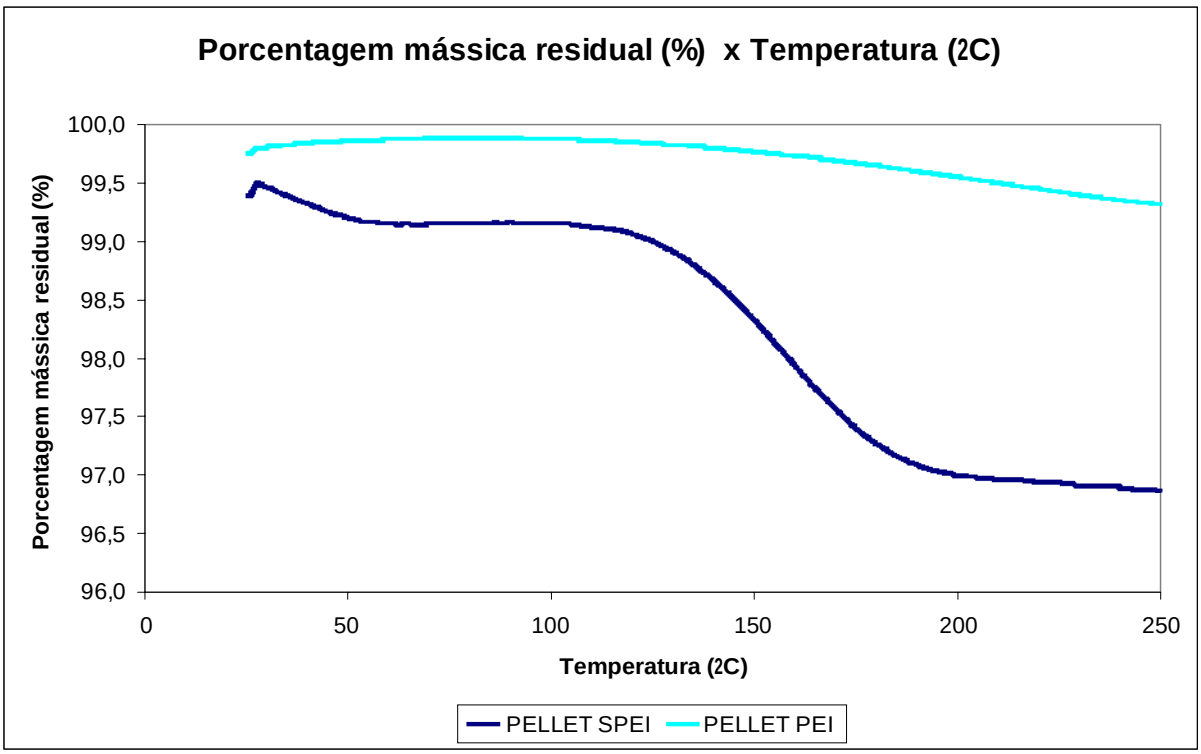

Figura 3.10 - Porcentagem mássica residual em relaçao a massa inicial em funçao da temperatura (0 a 250ɥC) obtida por TGA para pellets de PEI e de SPEI, com taxa de aquecimento 10°C/min em atmosfera de N_2 .

Assim como destacado no trabalho de Azevedo et al. (2006), a decomposiçao do grupo sulfônico e consequente liberaçao de $S0_3$ foi observada na faixa de temperatura compreendida entre 100ɋC e 200ɋC, enquanto a decomposiçao das moléculas remanescentes de PEI ocorreu em torno de 550ɋC. E importante observar que as amostras nao sulfonadas apresentaram apenas perdas de massa significativas na regiao da decomposiçao da cadeia principal (550°C).

As análises de TGA mostraram que houve mudança na estrutura molecular do polImero SPEI, e que a inserçao do grupo sulfônico na cadeia lateral pouco afetou a estabilidade térmica do polImero. E tanto os dados de TGA quanto de DSC mostram que o polImero SPEI apresenta caracterIsticas de polImero vItreo de engenharia. 0 que o torna um excelente candidato a obtenção de membranas para aplicaçoes em separaçoes de gases, resultados que serao abordados no item 3.5.

3.3 Análise de intravermelho

A análise estrutural da poli(éter imida) sulfonada foi realizada através da técnica da espectroscopia na regiao do infravermelho (FTIR - *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*). Esta técnica avalia a estrutura quImica da amostra através da radiaçao infravermelha situada entre as regioes do visIvel e das microondas, na faixa de frequencia entre 400 e 4000 cm^{-1}. A radiaçao infravermelha, quando absorvida, converte-se em energia de vibraçao molecular (responsável pela deformaçao angular e axial), onde a frequencia ou o comprimento de onda de uma absorçao depende das massas relativas dos átomos, das constantes de forças das ligaçoes e da geometria dos átomos (SILVERSTEIN, 2000). Neste trabalho, as análises de FTIR foram desenvolvidas utilizando os filmes preparados conforme metodologia descrita no capItulo 2.

Nos espectros de infravermelho de poliimidas, existem bandas de absorçao em fase e fora de fase, associadas a vibraçao dos dois grupos carbonIlicos do grupo funcional imida. Os grupos carbonIlicos foram observados na regiao de 1770-1780 cm^{-1} e 1720-1730 cm^{-1}. Outras bandas de absorçao relacionadas a carbonila, transversal e fora do plano de vibraçao dos grupos imida, estiveram presentes na faixa de 1350-1360 cm^{-1}, 1070-1100cm^{-1} e 737-745 cm^{-1}, como pode ser observado nas Figuras 3.9 e 3.10.

Vibraçoes da estrutura aromática ocorreram em 1601-1620 cm^{-1}, envolvendo alongamento da ligaçao C-C em 1480-1485 cm^{-1}, e a banda fora do plano de flexao do anel C-H foi de 846±5 cm^{-1}. Nas amostras sulfonadas, pode-se observar bandas de absorçao devido a vibraçao assimétrica (estiramento O=S=O) em 1240 cm^{-1}, bandas relacionadas ao estiramento simétrico O=S=O em 1175 cm^{-1}, e ainda alongamento S-O em 1020-1024 cm^{-1}.

Neste trabalho, na regiao de grupos aromáticos e da ligaçao S-O, em 1020-1024 cm^{-1}, percebe-se que há um alargamento do pico. Além disso, percebe-se que na regiao de 3500 cm^{-1}, relacionada a presença de grupos hidroxilas dos grupos sulfônicos, $-SO_2-OH$, mostra banda larga caracterIstica (LAKSHMI et al., 2008). Isto mostra que houve a sulfonaçao desejada.

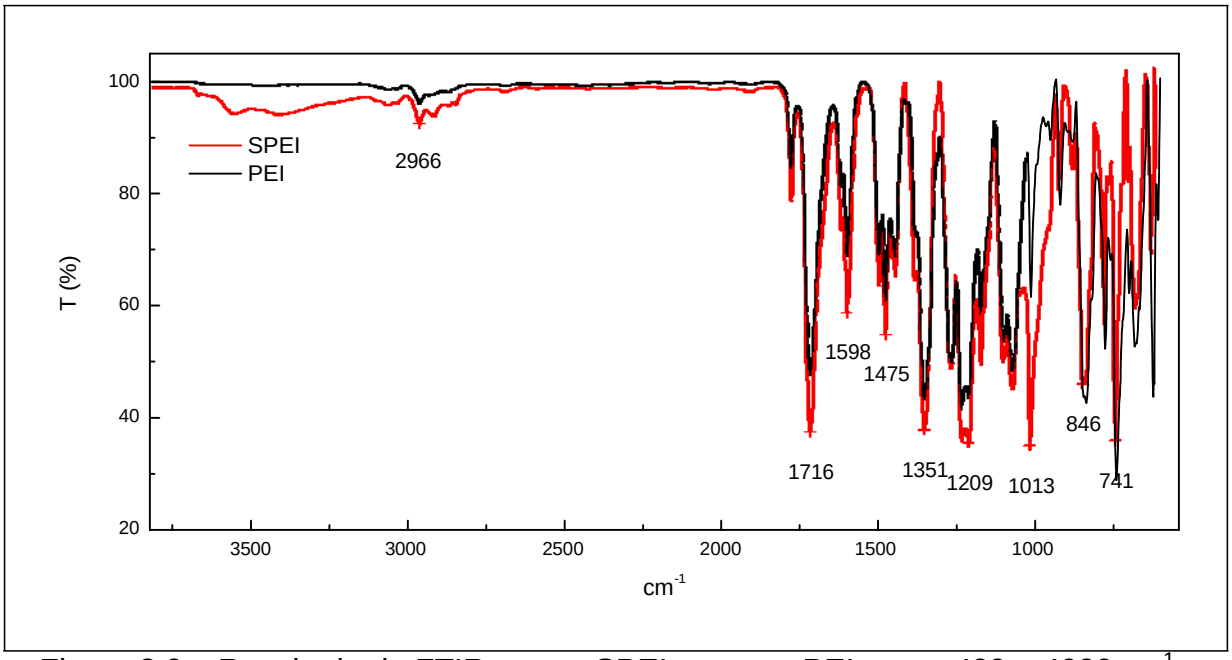

Figura 3.9 – Resultado do FTIR para a SPEI e para a PEI, entre 400 e 4000cm^{-1}.

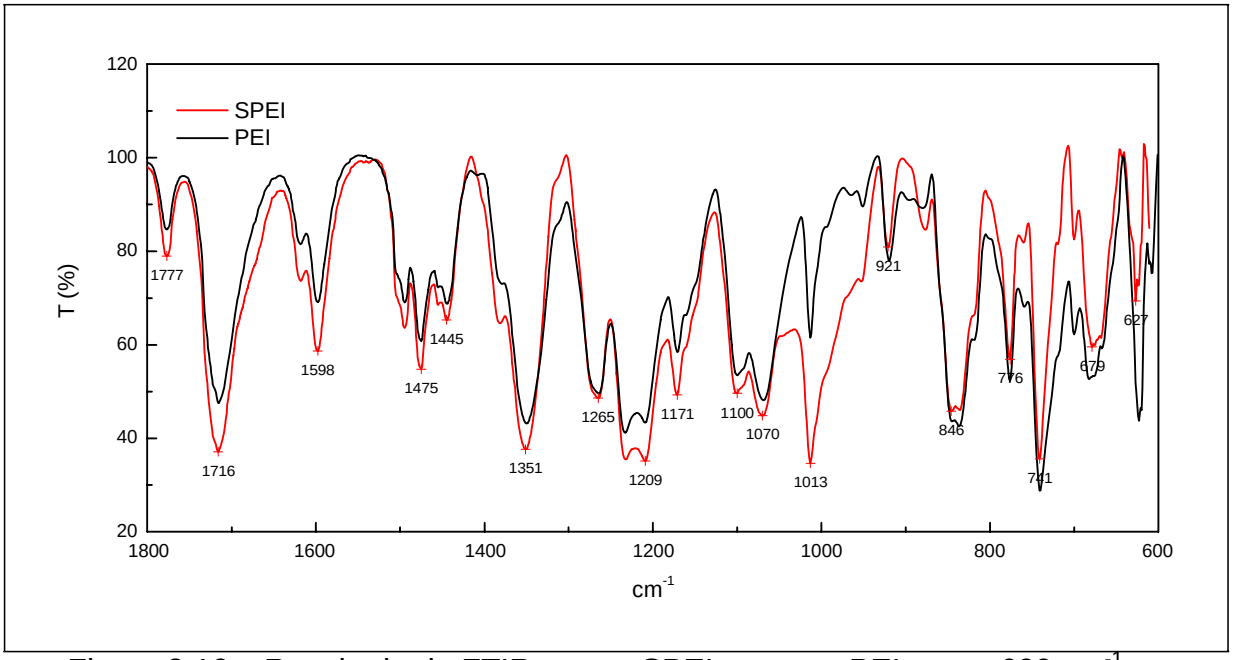

Figura 3.10 – Resultado do FTIR para a SPEI e para a PEI, entre 600 cm^{-1} e 1800cm^{-1}.

3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Nas Figuras 3.11 a 3.18, são apresentadas as micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) da superfIcie (Figuras 3.11, 3.13, 3.15 e 3.17) e da seção transversal (Figuras 3.12, 3.14, 3.16 e 3.18) dos filmes de PEI (Figuras 3.11-3.14) e SPEI (Figuras 3.15-3.18). São apresentadas microscopias com ampliação de 2000 vezes (Figuras 3.11, 3.12, 3.15 e 3.16) e de 5000 vezes (Figuras 3.13, 3.14, 3.17 e 3.18).

Através da análise das Figuras de 3.11 a 3.18, observa-se que os filmes obtidos, tanto de PEI quanto de SPEI não apresentam poros e nem defeitos, sendo classificadas desta forma como membranas densas.

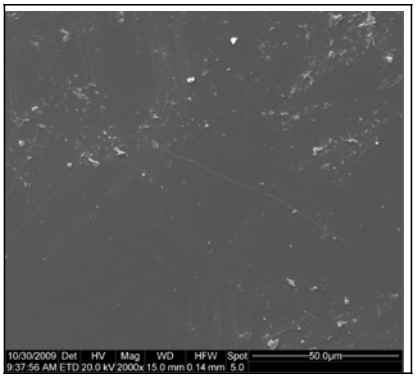

Figura 3.11 – Microscopia da superfIcie do filme de PEI com 2000 vezes de ampliação.

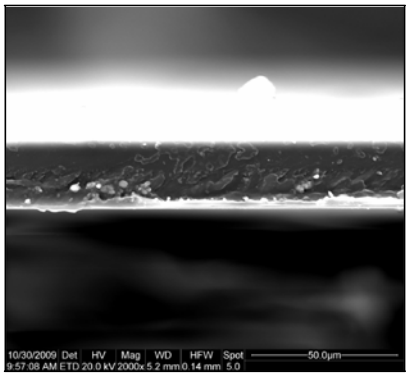

Figura 3.12 - Microscopia da seção transversal do filme de PEI com 2000 vezes de ampliação.

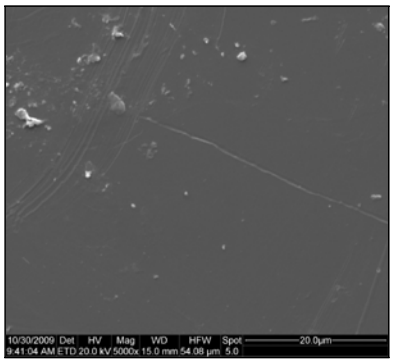

Figura 3.13 - Microscopia da superfIcie do filme de PEI com 5000 vezes de ampliação.

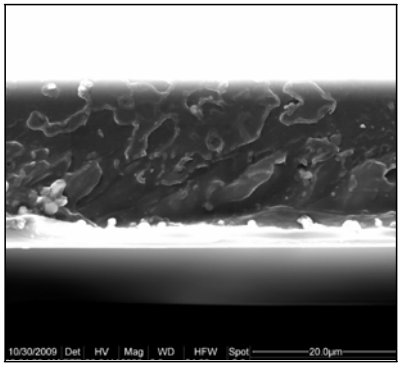

Figura 3.14 - Microscopia da seção transversal do filme de PEI com 5000 vezes de ampliação.

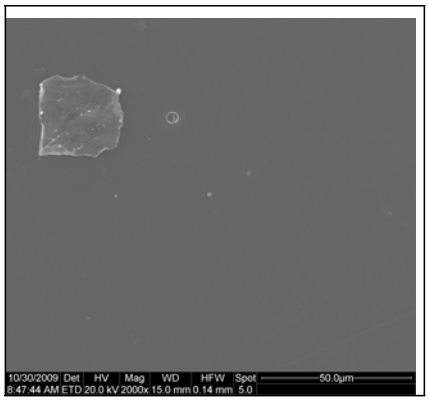

Figura 3.15 – Microscopia da superfIcie do filme de SPEI com 2000 vezes de ampliação.

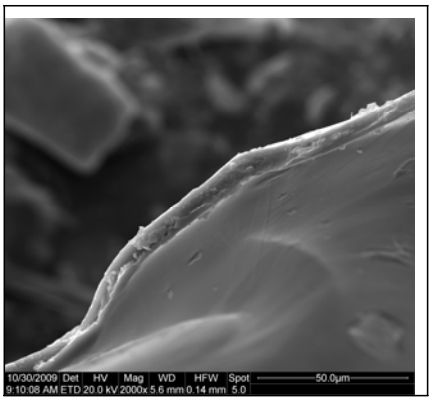

Figura 3.16 - Microscopia da seção transversal do filme de SPEI com 2000 vezes de ampliação.

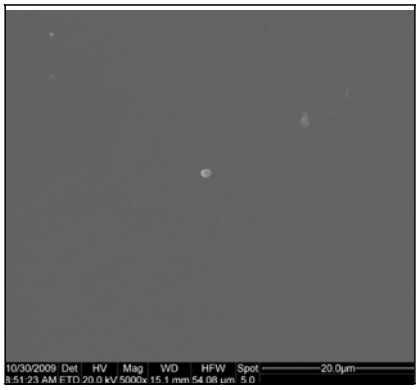

Figura 3.17 - Microscopia da superfIcie do filme de SPEI com 5000 vezes de ampliação.

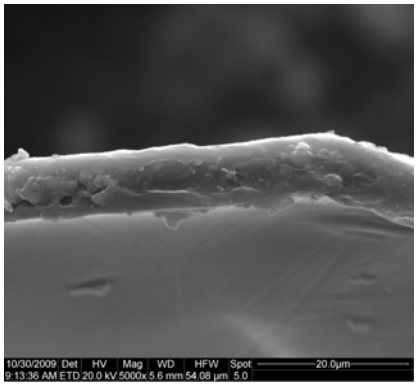

Figura 3.18 - Microscopia da seção transversal do filme de SPEI com 5000 vezes de ampliação.

3.5 Permeacão de gases

Na Tabela 3.4, são apresentados os resultados das permeaçöes obtidas seguindo o procedimento descrito no capItulo 2 para os filmes de PEI e SPEI. 0s gases utilizados foram 0_2, N_2 e $C0_2$.

Tabela 3.4 – Permeabilidades determinadas com 0_2, N_2 e $C0_2$ puros e seletividade do $C0_2$ em filmes de PEI e SPEI a 23-26ęC e 3 bar. 0s valores entre parênteses representam o desvio padrão obtido em duas corridas nas mesmas condiçöes experimentais.

PolImero	Permeabilidade (Barrer[#])			Seletividade Ideal (Eq. 2.11)		
	0_2	N_2	$C0_2$	$\frac{P_{CO2,m}}{P_{O2,m}}$	$\frac{P_{CO2,m}}{P_{N2,m}}$	$\frac{P_{O2,m}}{P_{N2,m}}$
PEI	0,76 (0,1)	0,064 (0,003)	2,63 (0,5)	3,5	41,1	11,9
PEI (literatura)	–0,4[b]	–0,03[b]	1,5[a]	3,75	50	13,3
SPEI	0,46	0,043 (0,0004)	2,22	4,83	55,5	10,7

[#]1 barrer = 10^{-10} cm^3(STP)/cm^2.s.cmHg; [a]valor apresentado na Tabela VI.8 do livro do MULDER (2003); [b]valor retirado da Figura 8.5 do livro do BAKER (2004).

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 3.4, os valores de permeabilidade de 0_2, N_2 e $C0_2$ para as membranas de SPEI foram ligeiramente menores do que os da PEI. Resultados similares foram obtidos por LI E CHUNG (2008) comparando filmes de Poli(éter) sulfona (PES) e PES sulfonada. Esses autores verificaram que a medida que o grau de sulfonação aumenta, menor é a permeabilidade dos gases, porém maior é a seletividade para $C0_2$. Diferenças estruturais entre a PEI utilizada neste trabalho e aquela utilizada nas referências citadas na Tabela 3.4, justificam a pequena diferença nos valores das permeabilidades para os gases analisada neste polImero. 0 desvio sistemático para todos os três gases sugere que a PEI utilizada neste trabalho apresenta uma estrutura ligeiramente mais aberta.

0s polImeros PEI e SPEI são classificados como polImeros vItreos e possuem permeabilidade inferior aos polImeros elastoméricos, mas a ordem de

permeabilidade acompanha a tendência observada em polImeros elastoméricos: $C0_2 > 0_2 > N_2$ (SALES et al., 2008) tanto para as membranas de PEI como SPEI. A introduçao de grupos sulfônicos na SPEI reduziu a permeabilidade de todos os gases, provavelmente devido a reduçao no coeficiente de difusao, que consequentemente leva ao aumento na seletividade. Este resultado indica que, a introduçao do grupo sulfona, que é um grupo polar, levou ao aumento das interaçöes entre as cadeias de polImero, o que tornou a membrana sulfonada mais compacta, que consequentemente leva a uma menor permeabilidade.

0 valor de seletividade ideal dos gases $C0_210_2$ e $C0_21N_2$ das membranas SPEI foram superiores aos encontrados para o polImero precursor, PEI, cujos valores sao iguais a 4,83 e 55,5, respectivamente. 0bservou-se um aumento em torno de 38% para a seletividade de dióxido de carbono1 oxigênio e 35% para o dióxido de carbono1 nitrogênio. A maior seletividade ao $C0_2$ deve-se fundamentalmente a etapa de sorçao. A solubilizaçao deste componente no filme sulfonado foi facilitada devido a introduçao de grupos polares na matriz polimérica.

Nitrogênio e gas carbônico sao gases tIpicos da corrente de gas natural, portanto este aumento de 35% observado para a seletividade $P_{CO2,m}/P_{N2,m}$ sugere que a sulfonaçao da PEI tem grande potencial para remoçao de gases acidos do gas natural.

Como o metano, importante molécula na composiçao do gas natural, é uma molécula apolar e apresenta dimensöes semelhantes ao N_2 (MULDER, 2003), é esperado que a sulfonaçao também seja promissora para esta separaçao, porém testes adicionais devem ser desenvolvidos para confirmar esta expectativa.

Baker (2004) e Li e Chung (2008) apresentam resultados de seletividade ideal $P_{CO2,m}/P_{N2,m}$ para outros polImeros: 30,3, 22,4, 21,7, 26,2 e 33,0 para acetato de celulose a 25°C, polisulfona a 35°C, poliimida a 60°C, polietersulfona pura e polietersulfona com 61,2% em massa de grau de sulfonaçao, respectivamente. Todos esses polImeros apresentam desempenhos inferiores ao observado para a SPEI desenvolvida neste trabalho, conforme Tabela comparativa 3.5.

Tabela 3.5 – Seletividade ideal para alguns polímeros

Polímeros	$P_{CO2,m}/P_{N2,m}$
SPEI (este trabalho) a 25ºC	55,5
Acetato de celulose a 25ºC	30,3
Polisulfona a 35ºC	22,4
Poliimida a 60ºC	21,7
Polietersulfona pura	26,2
Polietersulfona com 61,2% em massa	33,0

Adicionalmente, cabe comentar que além da separação de gases ácidos, os filmes de PEI e SPEI podem ainda ser promissores na recuperação do oxigênio do ar. Membranas formadas por polímeros vítreos apresentam usualmente valores de seletividades ideais para essa separação ($P_{O2,m}/P_{N2,m}$) inferiores a 10 (MULDER, 2003; BAKER, 2004; LI E CHUNG, 2008). Os dois filmes investigados neste trabalho apresentaram valores de $P_{O2,m}/P_{N2,m}$ superiores: 11,9 e 10,7 para a PEI e SPEI, respectivamente.

CAPÍTULO 4 – CONCLUSOES

4 CONCLUSÕES

Este trabalho representa a continuidade de uma linha de pesquisa que trata do desenvolvimento de pollmeros sulfonados, para aplicaçao como membranas. 0 pollmero adotado para a modificaçao foi a poli (éter imida), por apresentar caracterlsticas promissoras de um pollmero de engenharia. 0 agente sulfonante utilizado na reaçao foi o sulfato de acetila. A partir do pollmero sulfonado obtido, foram preparados filmes através da técnica de evaporaçao de solvente, utilizando-se o clorofórmio como solvente. 0 principal interesse para o filme obtido é sua utilizaçao como membrana para a separaçao de gases tlpicos da corrente do gás natural.

Neste trabalho, foi realizado um planejamento experimental na slntese dos pollmeros, para avaliar as condiçoes reacionais temperatura, tempo e excesso de um dos reagentes (ácido acético), de forma a verificar quais influenciariam significativamente a sulfonaçao. Foi considerada como condiçao de reaçao ótima a que proporcionou um pollmero com maior teor de enxofre, determinado através do ensaio de capacidade de troca iônica. Através do planejamento experimental, utilizando testes estatlsticos, foi verificado que as variáveis que exercem maior influência no grau de sulfonaçao no intervalo analisado sao a temperatura e o tempo reacional.

0 filme de pollmero sulfonado obtido, assim como os filmes de PEI (para comparaçao), foram caracterizados pelos seguintes métodos: capacidade de troca iônica, Tg e TGA, análise de infravermelho e microscopia eletrônica de varredura.

A capacidade de troca iônica obtida foi 0,92 mEqg de H^+ I g pollmero. Nao houve mudança na Tg do pollmero e o TGA indicou a perda de massa entre 100ɋC e 200ɋC, indicando possivelmente a degradaçao do grupo sulfona da amostra. A análise de infravermelho das amostras de SPEI apresentaram bandas de absorçao que indicam a presença de grupos sulfona. Desta forma, verificou-se que a sulfonaçao é um método promissor para a modificaçao de pollmeros. As micrografias tanto da seçao transversal como da superflcie de todos os filmes analisados neste trabalho nao apresentaram presença de defeitos ou poros, indicando que as membranas produzidas sao realmente densas.

Finalmente, foram realizados ensaios de permeação de gases, de forma a verificar a influência da introdução do grupo sulfona na matriz polimérica. Houve uma redução da permeabilidade para todos os gases estudados (0_2, N_2 e $C0_2$). Em contrapartida, houve um significativo aumento na seletividade de $C0_2$ em relação ao 0_2 e N_2, indicando que a poli (éter imida) sulfonada é um polImero promissor para a separação de gases ácidos.

CAPÍTULO 5 – SUGESTOES

5 SUGESTÕES

Ficam como sugestoes para o prosseguimento da pesquisa:

- Completar este estudo promovendo corridas com metano nos filmes de PEI e SPEI.

- Desenvolver os estudos de permeabilidade com um controle mais rigoroso de temperatura.

- Realização de testes de permeação de misturas de gases em escala piloto durante um intervalo de tempo considerável, de forma a verificar o desempenho da membrana, principalmente em relação aos efeitos de plastificação. Este estudo não foi realizado neste trabalho.

- Através de planejamento experimental, incluir condiçoes reacionais com temperaturas maiores, e verificar o efeito da integridade do polImero. Para tal, deve-se analisar a influência das condiçoes de sIntese sobre a massa molar do polImero formado, incluindo nas análises resultados de cromatografia de exclusão de tamanho por permeação em gel (GPC) e viscosidade intrInseca.

- Incluir outros agentes sulfonantes no planejamento experimental para identificar aqueles que proporcionam um maior teor de enxofre sem degradar a cadeia polimérica.

- Estudar métodos de modificação quImica elou fIsica, além da sulfonação, que sejam capazes de promover uma maior inserção de grupos polares na cadeia elou dispersos na matriz da poli(éter imida), tal como grupos amina, com o objetivo de aumentar o desempenho da membrana na separação de gases ácidos, com mais alta

permeabilidade e mantendo-se a alta seletividade para as separações $C0_21N_2$, $C0_210_2$, $C0_21CH_4$ e H_2S1CH_4.

- Testar a aplicabilidade da SPEI em células a combustIvel e outros processos de permeação por membranas, tal como eletrodiálise.

REFERÊNCIA BIBLIOGRAFICA

REFERÊNCIA BIBLIOGRAFICA

Agencia Nacional do Petróleo – ANP, Regulamento Técnico ANP N.º 001/98.

AZEVEDO, M. G., SKURY, A. L., BORGES, C. P., SENA, M. E., Estudo da Inserçao de Grupos Iônicos em PolImeros Termorresistentes através de Planejamento de Experimentos. Revista Matéria, volume 11, nümero 4, 412-419, 2006.

BAKER, Richard W. Membrane Technology and Applications. 2 ed. Rio de Janeiro: John Wiley & Sons, Ltd., 2004.

BASU, A.; AKHTAR, J.; RAHMAN, M. H.; ISLAM, M. R. A Review of Separation of Gases Using Membrane Systems. Petroleum Science and Technology, 22:9, 1343 – 1368, 2004.

BOWEN, W. R.; CHENG S. Y.; DONEVA T. A.; OATLEY D. L. Manufacture and characterisation of polyetherimide/sulfonated poly(ether ether ketone) blend membranes. Journal of Membrane Science 250, 1–10, 2005.

CALADO, V., MONTGOMERY, D. C. Planejamento de Experimentos usando Statistica. 1ª ediçao. Editora: E-Papers Serviços editoriais. Rio de Janeiro, 2003.

CONCEIÇAO, M. J.; Leitura crItica dos dados estatIsticos em trabalhos cientIficos. Revista Brasileira de Circulaçao Cardiovascular, v.23, n.3, p. 396-399; 2008.

DRIOLI, E.; REGINA, A.; CASCIOLA, M.; OLIVETI, A.; TROTTA, F.; MASSARI, T. Sulfonated PEEK-WC membranes for possible fuel cell applications. Journal of Membrane Science, v. 228, n. 2, p.139-148, 2004.

DORTMUNDT, D.; DOSHI, K.; Recent Developments in CO_2 Removal Membrane Technology, UOP LLC, 1999.

FISHER, S., KUNIN, R., Routine exchange capacity determinations of ion exchange resin, Anal. Chem. 27, 1191, 1955.

GASA, J. V.; WEISS, R. A.; SHAW, M. T.; Structured polymer electrolyte blends based on sulfonated polyetherketoneketone (SPEKK) and a poly(ether imide) (PEI). Journal of Membrane Science 320, 215–223, 2008.

GASNET; Tabela de composição do Gas Natural Bruto em Alguns PaIses. DisponIvel em : http://www.gasnet.com.br/novo_gasnatural/gas_completo.asp. Acesso em Novembro de 2009.

HABERT, C.A.; BORGES, C.P., NOBREGA, R.R., Processos de Separação por membranas. Rio de Janeiro: E-papers, 2006.

HAMIL, H. F.. The application of donnan dialysis to electroplating washwater treatment. In: Fourth Conference on Advanced Pollution Control for the Metal Finishing Industry, Southwest Research Institute, 1982.

HANDL1ØOVA, M., CICMANEC, P., PALATÝ, Z. Dialysis of NiSO4 in cylindrical cation-exchange membrane. Chemical Papers, v.53, n.1, p. 22-25, 1999.

ISMAIL, A.F., YAACOB, N. Performance of treated and untreated asymmetric polysulfone hollow fiber membrane in series and cascade module configurations for CO_2/CH_4 gas separation system. Journal of Membrane Science 275, p.151–165, 2006.

JOUANNEAU, J., MERCIER, R., GONON, L., GEBEL, G., Synthesis of Sulfonated Polybenzimidazoles from Functionalized Monomers: Preparation of Ionic Conducting Membranes. Macromolecules, v.40, p.983-990, 2007.

LAKSH KRUCZEK B., MATSUURA T., Development and characterization of homogeneous membranes from high molecular weight sulfonated polyphenylene oxide. Journal of Membrane Science v.146, p.263-275, 1998.

MI, R. T. P. S. M.; BHATTACHARYA, S.; VARMA, I. K., Effect of Sulfonation on Thermal Properties of Poly (ether imide). High Performance Polymers, 18, p.115–126, 2006.

LI, Y., CHUNG, T. S., Highly selective sulfonated polyethersulfone (SPES)-based membranes with transition metal counterions for hydrogen recovery and natural gas separation. Journal of Membrane Science v.308, p.128–135, 2008.

LOBATO, J., CAÑIZARES, P., RODRIGO, M.A., LINARES, J.J., MANJAVACAS, G. Synthesis and characterization of poly[2,2-(m-phenylene)-5,5-bibenzimidazole] as polymer electrolyte membrane for high temperature PEMFCs. Journal of Membrane Science, 280, p.351–362, 2006.

MONTGOMERY, D. C. Design and analysis of experiments. 3 ed. John Wiley & Sons, United States of América, 1991.

MONTGOMERY, D. C., RUNGER, G. C. EstatIstica aplicada e probabilidade para engenheiros. 2. ed. LTC, 2003.

MOREIRA, G. F. Membranas tipo fibras ocas de carbono a partir da pirolise de fibras poliméricas de PEI/PVP para separaçao de gases em escala molecular e altas temperaturas; Tese de Doutorado, COPPE/UFRJ, 2008.

MULDER, M., Basic Principles of Membrane Technology. Editora Kluwer Academic Publishers, 2 ed., 2003.

NAGARALE, R.K., GOHIL, G.S., SHAHI, V. K. Recent developments on ion-exchange membranes electro-membrane processes. Advances in Colloid and Interface Science, 119, p. 97–130, 2006.

ORLANDO, A. E.; QUEIPO, C.A.; SANTOS, J. S.; RAMOS, R. M. S. Avaliaçao de membranas poliméricas nos processos de separaçao de gases de refinaria. Monografia do Curso de Especializaçao em Engenharia de Processamento de Petróleo – Universidade Estadual do Rio de Janeiro, RJ, 2008.

PATURZO, L., BASILE, A., IULIANELLI, A., JANSEN, J. C., GATTO, I., PASSALACQUA, E., High temperature proton exchange membrane fuel cell using a sulfonated membrane obtained via H_2SO_4 treatment of PEEK-WC. Catalysis Today, 104, 213–218, 2005.

PEISINO, A. L., Membranas Anisotrópicas Densas para a Remoçao de CO_2 e H_2S do Gas Natural – UFRJ/COPPE, RJ, 2009.

PIROUX, F., ESPUCHE, E., MERCIER, R., PINERI, M., GEBEL, G. Gas transport mechanism in sulfonated polyimides - Consequences on gas selectivity. Journal Membrane Science, 209, p. 241-253, 2002.

PORTARIA ANP Nº 41, DE 15.4.1998 - DOU 17.4.1998. DisponIvel em: http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/leg/folder_portarias_anp/portarias_anp_tec/1998/abril/panp%2041%20-%201998.xml. Acesso em Novembro de 2009.

SA, A. C. T. Purificaçao de gas natural a baixas pressöes através de permeaçao gasosa em fibras ocas poliméricas. Dissertação de Mestrado – COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, RJ, 2007.

Sales, J.A. de, PatrIcio, P.S.O., Machado, J.C., Silva, G.G., Windmöller, D., Systematic investigation of the effects of temperature and pressureon gas transport through polyurethane/poly(methylmethacrylate)phase-separated blends, Journal of Membrane Science, 310, 129–140, 2008

SCHOLES, C. A., KENTISH, S. E. STEVENS, G. W., Carbon Dioxide Separation through Polymeric Membrane Systems for Flue Gas Applications. Recent Patents on Chemical Engineering, 1, 52-66, 2008.

SHEN, L.Q., XU, Z.K., YANG, Q., SUN, H.L., WANG, S.Y., XU, Y.Y., Preparation and characterization of sulfonated polyetherimide/ polyetherimide blend membranes. Journal of Applied Polymer Science, v. 92, p.1709-1715, 2004.

SHU, S.; Engineering the performance of mixed matrix membranes for gas separations, Tese de doutorado – Georgia Institute of Technology, Georgia, 2007.

SILVA, D.E.S.L.; Desenvolvimento de Membranas Sulfonadas a partir da Poli(Eter-Imida) aplicadas em Processo de Separaçao de Protons; Tese de Mestrado, UERJ/IQ, Rio de Janeiro, Brasil, 2006.

SILVERSTEIN, R. M., WEBSTER, F. X.; Identificaçao Espectrométrica de Compostos Orgânicos. Editora LTC, 6 ed, 2000.

SRIDHAR, S., SMITHA B., RAMAKRISHNA, M., AMINABHAVI T. J., Modified poly(phenylene oxide) membranes for the separation of carbon dioxide from methane. Journal of Membrane Science, 280 202–209, 2006.

STERN, S.A., Polymer for gas separation: the next decade, *Journal of Membrane Science*, v. 94, p. 1-65, 1994.

TAKAHASHI, S., PAUL D. R., Gas permeation in poly(ether imide) nanocomposite membranes based on surface-treated silica. Part 1: Without chemical coupling to matrix. Polymer 47, 7519-7534, 2006.

ULBRICHT, M., Advanced functional polymer membranes. Polymer, 47, 2217–2262, 2006.

WIND, J. D.; PAUL, D. R.; KOROS, W. J., Natural gas permeation in polyimide membranes, Journal of Membrane Science 228, 227–236, 2004.

XIAO, Y., LOW, B. T., HOSSEINI, S. S., CHUNG, T. S., PAUL, D. R., The strategies of molecular architecture and modification of polyimide-based membranes for CO_2 removal from natural gas - A review, Progress in Polymer Science, 34, p. 561-580, 2009.

ZAIDI, S. M. J.; Polymer Sulfonation – A versatile to prepare proton-conducting membrane material for advanced technologies. The Arabian Journal for Science and Engineering, 28, p. 183-194, 2003.