



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


Juliana Henriques Costa Pereira

**Caracterização de filmes formados por dispersões aquosas de poli(uretano-uréia)s para aplicação em membranas para permeação de gases**

Rio de Janeiro  
2012

Juliana Henriques Costa Pereira

**Caracterização de filmes formados por dispersões aquosas de poli(uretano-uréia)s para aplicação em membranas para permeação de gases**



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

Orientador: Prof. Dr. Rodrigo Azevedo dos Reis

Coorientador: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Marcia Cerqueira Delpech  
Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Deborah Vargas Cesar

Rio de Janeiro  
2012

CATALOGAÇÃO NA FONTE  
UERJ/REDE SIRIUS/CTC/Q

P436 Pereira, Juliana Henriques Costa.  
Caracterização de filmes formados por dispersões aquosas de poli(uretano-urêia)s para aplicação em membranas para permeação de gases. / Juliana Henriques Costa Pereira. – 2012.  
91 f.

Orientador: Rodrigo Azevedo dos Reis.  
Orientador: Marcia Cerqueira Delpech.  
Dissertação (mestrado) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Instituto de Química.

1. Dispersões aquosas – Teses. 2. Polímeros – Teses. 3. Poliuretanos - Teses. I. Reis, Rodrigo Azevedo dos. II. Delpech, Márcia Cerqueira. III. Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Instituto de Química. IV. Título.

CDU 541.6

Autorizo, apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial desta tese.

---

Assinatura

---

Data

Juliana Henriques Costa Pereira

**Caracterização de filmes formados por dispersões aquosas de poli(uretano-uréia)s para aplicação em membranas para permeação de gases**

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

Aprovado em 28 de fevereiro de 2012.

Banca Examinadora:

---

Prof. Dr. Rodrigo Azevedo dos Reis  
Instituto de Química - UERJ

---

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup>. Marcia Cerqueira Delpech  
Instituto de Química - UERJ

---

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup>. Deborah Vargas Cesar  
Instituto de Química - UERJ

---

Prof. Dr. Ronaldo Nobrega  
PAM – Membranas Seletivas

---

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup>. Cecília Vilani  
Engenharia Química -PUC RIO

Rio de Janeiro  
2012

## **DEDICATÓRIA**

Dedico este trabalho a Deus por ser aquele que me conduziu até este grande momento, aos meus pais Emanuel e Monica, minha irmã Luiza e ao meu noivo Thiago por todo apoio e suporte que eles me deram para a conclusão de mais uma etapa em minha vida.

## AGRADECIMENTOS

A Deus por ter me dado força e sabedoria em minhas escolhas, e por ter me permitido chegar em lugares mais altos.

Aos meus pais Emanuel e Monica pelo carinho, incentivo e orações durante toda a minha vida.

A minha irmã Luiza por ter chegado em nossas vidas e tornado nossos dias mais divertidos.

Ao meu noivo Thiago, por todo amor, paciência e suporte durante os dias dedicados a este trabalho, por tornar os meus dias mais completos e me fazer mais feliz a cada dia.

Ao Rodrigo, pela orientação e apoio durante este trabalho, me incentivando cada vez mais a realizar um trabalho melhor.

A Marcia Delpech, pela orientação, correções e ensino.

A Deborah Vargas, pela orientação, correções e longas conversas que me ajudaram muito durante a realização deste trabalho.

A Maria Elizabeth, com o auxílio na COPPE com as caracterizações do meu material com o FTIR e DMTA.

Ao Prof. Karim, que desde a minha iniciação científica me orientou, e neste trabalho contribuiu com os ensaios de SAXS, realizados na UNICAMP.

Aos meus amigos doutorandos Jéssica Alves e Matheus Magioli com o auxílio na realização das análises com o TGA no IMA - UFRJ.

A Paula Perfeito, minha companheira de laboratório que muito me ajudou com os ensaios de permeação.

A minha amiga Yohandrina Ulloa que desde o primeiro dia de UERJ esteve ao meu lado me incentivando, ajudando e tornando as minhas horas de almoço e lanches muito melhores.

As minhas amigas da UERJ: Luana Barreto e Gisele Miranda pelas conversas, risadas e incentivos.

Sê forte e corajoso. Não pases, nem te espantes, porque o Senhor teu Deus é contigo por onde quer que andares.

*Josué 1:8-9*

## RESUMO

PEREIRA, Juliana H. C. *Caracterização de filmes formados por dispersões aquosas de poli(uretano-uréia)s para aplicação em membranas para permeação de gases*. 2012. 88f. Dissertação de Mestrado Engenharia Química) - Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2012.

Entre os polímeros considerados promissores para a remoção seletiva de CO<sub>2</sub>, destacam-se aqueles que contêm os grupos glicol etilênico (EG). Nesta dissertação, foram obtidos filmes a partir de dispersões aquosas de poliuretano (PU), sintetizadas em trabalho anterior, à base de poli(glicol propilênico) (PPG), copolímero em bloco à base de poli(glicol etilênico) (PEG) e PPG (EG-b-PG), ácido dimetilolpropiónico (DMPA), diisocianato de isoforona (IPDI) e etilenodiamina (EDA). PPG, EG-b-PG e DMPA formaram as regiões flexíveis nas proporções de: PPG 100% e 0% EG-b-PG, PPG 75% e 25% EG-b-PG, PPG 50% e 50% EG-b-PG e PPG 25% e 75% EG-b-PG em termos de equivalentes-gramas. A influência da quantidade dos segmentos de PEG foi avaliada por ensaios de permeação com os gases CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> e N<sub>2</sub>. Os filmes obtidos das dispersões foram caracterizados por espectrometria de infravermelho com transformadas de Fourier (FTIR), análise termogravimétrica (TGA), difração de raios x (DRX) e espalhamento de raios X a baixo ângulo (SAXS). Espectros de FTIR mostraram que os segmentos de EG influenciaram a frequência da banda de carbonila. Curvas de perda de massa (TG) mostraram perfis semelhantes de degradação, enquanto que as curvas derivadas apresentaram diferenças. DRX e SAXS mostraram que os segmentos de PEG promoveram uma maior ordenação na estrutura da membrana. Testes de permeação de gases mostraram que o aumento do teor de PEG aumentou o valor da permeabilidade para o CO<sub>2</sub>, indicando que os segmentos de PEG interagiram favoravelmente com este gás. Em relação ao CH<sub>4</sub> e N<sub>2</sub>, houve uma diminuição na permeabilidade quando comparados com os valores encontrados para o CO<sub>2</sub>, sendo atribuído a perda de mobilidade segmental. Em termos de seletividade, para o par CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> foi obtido um valor médio de 61,7 para a membrana contendo o maior teor de PEG, e o par CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> um valor médio de 121,5, sendo superior aos valores encontrados na literatura, tornando o material promissor.

Palavras-chave: Permeação de gases, Dispersões aquosas, Poliuretanos, Poli(uretano-uréia)s, Poli(glicol etilênico).



## ABSTRACT

Among the polymers considered promising for the selective removal of CO<sub>2</sub> from natural gas, those containing ethylene glycol groups (EG) are the most distinguished. In this study cast films were obtained from aqueous dispersions of polyurethane (PU), synthesized in a previous work with poly(propylene glycol) (PPG), block copolymer based on poly(ethylene glycol) (PEG) and PPG, dimethylolpropionic acid (DMPA), isophorone diisocyanate (IPDI) and ethylenediamine (EDA). Segments of PPG, EG-b-PG and DMPA formed the flexible domains in the proportions of: PPG 100% and 0% EG-b-PG, PPG 75% and 25% EG-b-PG, PPG 50% and 50% EG-b-PG and PPG 25% and 75% EG-b-PG, in terms of equivalent-grams. The influence of the amount of PEG segments in permeation properties of CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> and N<sub>2</sub> was verified by permeability essays. The membranes were obtained as cast films from the dispersions and was characterized by infrared spectrometry (FTIR), termogravimetric analysis (TGA), X ray diffractometry (XRD) and small angle X ray scattering (SAXS). FTIR spectra showed that PEG segments influenced carbonyl band frequency. Loss of mass curves with temperature (TG) showed similar profiles of degradation, whereas DTG curves presented more stages. PEG segments conferred higher thermal stability for the materials. XRD and SAXS analysis showed that PEG promoted ordination to the membranes. In gas permeation tests, it was verified that the increase in copolymer amount increased permeability value for CO<sub>2</sub>, being attributed to the fact that the segments of poly(ethylene glycol) interacted favorably with this gas. In relation to CH<sub>4</sub> and N<sub>2</sub>, there was a significant decrease in permeability when compared to the values found for CO<sub>2</sub>, being assigned to a loss of segmental mobility with increasing content of EG. In terms of selectivity, the pair CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> had a mean value of 61,7 for the membrane containing the highest amount of EG groups, and the pair CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> produced a mean value of 121,5 for the same one, being superior than those found in the literature, making a promising material.

Keywords: Gas permeation, Aqueous dispersion, Polyurethane, Poly(urethane-urea)s, Poly(ethylene glycol).

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Representação esquemática da sequência de reação de formação do prepolímero.....	21
Figura 2 -	Representação esquemática da reação de extensão de cadeia e formação da dispersão aquosa de poliuretano.....	22
Figura 3 -	Influência da variação do extensor de cadeia no perfil de degradação do PPG com copolímero EG-b-PG nas curvas de TG, onde EDA, EG e HYD significam respectivamente etileno diamina, glicol etilênico e hidrazina.....	27
Figura 4 -	Influência da variação do extensor de cadeia no perfil de degradação do PPG com copolímero EG-b-PG nas curvas de DTG.....	28
Figura 5 -	Fórmula estrutural do PPG.....	37
Figura 6 -	Fórmula estrutural do EG-b-PG.....	37
Figura 7 -	Fórmula estrutural do DMPA.....	38
Figura 8 -	Fórmula estrutural do IPDI.....	38
Figura 9 -	Fórmula estrutural da TEA.....	38
Figura 10 -	Fórmula estrutural do EDA.....	39
Figura 11 -	Tarugo de PEAD contendo a dispersão aquosa.....	40
Figura 12 -	Esquema do processo de permeação de gases.....	42
Figura 13 -	Equipamento de permeação de gases do laboratório.....	43
Figura 14 -	Curva típica de pressão versus tempo.....	44
Figura 15 -	Espectros de infravermelho dos filmes em todas as suas composições.....	47
Figura 16 -	Espectros de infravermelho das membranas em todas as suas composições evidenciando a região entre $2000 - 1550 \text{ cm}^{-1}$ , referente aos modos vibracionais característicos da carbonila.....	49
Figura 17 -	Influência da variação do teor de copolímero EG-b-PG nas curvas de TG.....	51
Figura 18 -	Perfil de degradação das curvas de DTG do PPO com variação do teor de copolímero EG-b-PG.....	52
Figura 19 -	Difratogramas de raios X das membranas em todas as suas composições.....	53
Figura 20 -	Espectros de SAXS das membranas em todas as suas composições em escala log-log.....	54
Figura 21 -	Espectros de SAXS das membranas em todas as suas composições em escala log-log com seus respectivos ajustes.....	56
Figura 22 -	Permeabilidade de $\text{N}_2$ em função do teor de copolímero no segmento flexível dos filmes de PU.....	58
Figura 24 -	Permeabilidade de $\text{CH}_4$ em função do teor de copolímero no segmento flexível dos filmes de PU.....	58
Figura 25 -	Permeabilidade de $\text{CO}_2$ em função do teor de copolímero no segmento flexível dos filmes de PU.....	59

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Principais bandas de absorção para os grupos funcionais identificados .....	26
Tabela 2 - Permeabilidades em barrer dos principais gases com diferentes membranas	33
Tabela 3 - Permeabilidades em barrer e seletividade dos principais gases com diferentes membranas .....	35
Tabela 4 - Codificação das válvulas do equipamento de permeação de gases .....	43
Tabela 5 - Espessura média e desvio padrão para os filmes de PUU1 a PUU4.....	46
Tabela 6 - Temperatura média em Kelvin e desvio padrão para todos os testes com os gases dos filmes PUU1 a PUU4.....	46
Tabela 7 - Principais bandas de absorção para os grupos funcionais identificados na Figura 15 .....	48
Tabela 8 - Dados obtidos através das curvas de TG .....	51
Tabela 9 - Parâmetros de estrutura das membranas em todas as suas composições .....	56
Tabela 10 - Permeabilidades e seletividades determinadas com CO <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> e N <sub>2</sub> puros ....	57
Tabela 11 - Melhor desempenho em termos de permeabilidade para o CO <sub>2</sub> e seletividade revisados na literatura em comparação com os resultados obtidos neste trabalho .....	60

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANP	Agencia Nacional do Petróleo
ATR	Reflectância total atenuada
CH <sub>4</sub>	Metano
CO <sub>2</sub>	Dióxido de carbono
DMA/DMT	
A	Análise dinâmico-mecânica ou Análise termodinâmico-mecânica
DMPA	Ácido dimetilolpropiônico
DTG	Termogravimetria derivativa
E'	Módulo de perda
EDA	Etilenodiamina
EG	Glicol etilênico
EG-b-PG	Copolímeros em bloco à base de poli(glicol etilênico) e poli(glicol propilênico)
FTIR	Caracterização por espectrometria de absorção na região do infravermelho por transformadas de Fourier
H <sub>2</sub> S	Sulfeto de hidrogênio
HPA	Heteropoliácido
HYD	Hidrazina
IPDI	Diisocianato de isoforona
N <sub>2</sub>	Nitrogênio
O <sub>2</sub>	Oxigênio
PBT	Poli(butileno tereftalato)
PEAD	Polietileno de alta densidade
PEG	Poli(glicol etilênico)
PEO	Poli(óxido de etileno)
PG	Glicol propilênico
PGTM	Poli(glicol tetrametilênico)
PPG	Poli(glicol propilênico)
PPO	Poli(óxido de propileno)
PFO	Poli(óxido fenileno)
PU	Poli(uretano)s
PUU	Poli(uretano-uréia)s
SAXS	Espalhamento de raios X a baixo ângulo
SPPO	Poli(óxido fenileno) sulfonado
TEA	Trietilamina
T <sub>g</sub>	Temperatura de transição vítrea
TGA	Análise termogravimétrica
T <sub>m</sub>	Temperatura de amolecimento

## SUMÁRIO

<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>14</b>
<b>1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>18</b>
1.1 <b>Dispersões aquosas de poliuretanos.....</b>	<b>18</b>
1.2 <b>Síntese das dispersões aquosas de poliuretanos.....</b>	<b>19</b>
1.3 <b>Caracterização por espectrometria de absorção na região do infravermelho por transformadas de Fourier (FTIR).....</b>	<b>22</b>
1.4 <b>Análise termogravimétrica (TGA) e termogravimetria derivativa (DTG). 26</b>	<b>26</b>
1.5 <b>Difração de Raios X (DRX).....</b>	<b>29</b>
1.6 <b>Espalhamento de Raios X a baixo ângulo (SAXS).....</b>	<b>30</b>
1.7 <b>Processo de permeação de gases.....</b>	<b>32</b>
<b>2. MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>36</b>
2.1 <b>Materiais dos filmes.....</b>	<b>36</b>
2.1.1 <u>Monômeros.....</u>	<u>37</u>
2.2 <b>Codificações adotadas.....</b>	<b>39</b>
2.3 <b>Gases utilizados nos testes de permeação.....</b>	<b>39</b>
2.4 <b>Procedimentos.....</b>	<b>39</b>
2.4.1 <u>Preparo dos filmes.....</u>	<u>39</u>
2.4.2 <u>Espectrometria de absorção na região do infravermelho por transformadas de Fourier (FTIR).....</u>	<u>41</u>
2.4.3 <u>Análise termogravimétrica (TGA) e termogravimetria derivativa (DTG).....</u>	<u>41</u>
2.4.4 <u>Difração de Raios X (DRX).....</u>	<u>41</u>
2.4.5 <u>Difração de Raios X em baixo ângulo (SAXS).....</u>	<u>42</u>
2.4.6 <u>Testes de permeação.....</u>	<u>42</u>
<b>3. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>47</b>
3.1 <b>Espectrometria de absorção na região do infravermelho por transformadas de Fourier (FTIR).....</b>	<b>47</b>
3.2 <b>Análise termogravimétrica (TGA).....</b>	<b>50</b>
3.3 <b>Termogravimetria derivativa (DTG).....</b>	<b>52</b>
3.4 <b>Difração de Raios X (DRX).....</b>	<b>53</b>
3.5 <b>Difração de Raios X em baixo ângulo (SAXS).....</b>	<b>54</b>
3.6 <b>Testes de permeação de gases.....</b>	<b>57</b>
<b>4. CONCLUSÕES.....</b>	<b>61</b>
<b>5. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>63</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>64</b>
<b>ANEXOS.....</b>	<b>69</b>

## INTRODUÇÃO

A conscientização com a mudança climática global vem crescendo significativamente nos últimos anos e com ela a preocupação com o aumento da temperatura média nas próximas décadas. Neste sentido, vários esforços têm sido realizados para mitigar essas mudanças climáticas. O aumento da concentração de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) na atmosfera é apontado como um das maiores razões para essa mudança, principalmente devido à dependência da economia mundial aos combustíveis fósseis (Reijerkerk *et al.* 2011). Dentre os combustíveis fósseis, destaca-se o gás natural, por suas grandes vantagens econômicas e ambientais, ocupando importante posição na matriz energética mundial.

O gás natural é formado por uma mistura de hidrocarbonetos parafínicos leves, contendo predominantemente metano, etano, propano e outros componentes de maiores massas moleculares. Esse é produzido a partir do processamento de gás extraído de reservatório e apresenta normalmente gases inertes, tais como nitrogênio ( $\text{N}_2$ ), bem como traços de outros constituintes. A etapa de processamento do gás natural permite reduzir concentrações de componentes potencialmente corrosivos como o sulfeto de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{S}$ ), dióxido de carbono, além de outros componentes como a água e hidrocarbonetos mais pesados, condensáveis no transporte e na distribuição do gás natural. Aliado a isso, as especificações do gás natural a ser comercializado no país devem atender à portaria nº 104 de 8 de julho de 2002, da Agência Nacional do Petróleo, ANP, a qual estabelece teores máximos de inertes ( $\text{CO}_2 + \text{N}_2$ ) de 5% v/v e teores máximos de  $\text{H}_2\text{S}$  de  $15 \text{ mg/m}^3$ .

A remoção de gases como o  $\text{CO}_2$  é necessária para aumentar o poder de queima do gás natural, diminuir o volume de gás transportado pelos gasodutos e reduzir a corrosão durante o transporte e a distribuição (Bhide *et al.* 1998).

Uma variedade de métodos de separação está sendo atualmente utilizada no tratamento do gás natural. Estes métodos incluem: a absorção de gás em solventes líquidos, a adsorção em adsorventes sólidos e a conversão química. Contudo, esses processos apresentam várias limitações: alto gasto de energia, especialmente quando a alimentação do gás natural possui alta concentração de gases ácidos; alto custo de operação, quando baixas vazões de gás são tratadas; e dificultam a sua instalação em plataformas *offshore* devido ao peso e espaço ocupado pelos equipamentos (Baker, 2004).

Nas últimas décadas, os processos de separação por membranas surgiram como uma alternativa promissora em substituição a alternativas convencionais de separação e oferecem grandes vantagens para a remoção de gases do gás natural, incluindo alta eficiência

energética, estrutura modular (o que facilita o aumento da escala de processo), flexibilidade em relação ao compromisso entre peso e espaço ocupado, o que é de grande importância para plataforma *offshore*, grande flexibilidade operacional e facilidade na gestão de cargas com composições e vazões variadas. Os processos com membranas geralmente operam a temperatura ambiente, evitando assim as perdas energéticas associadas à troca de calor, sendo também processos ambientalmente seguros (Hao *et al.* 2002, Bhide *et al.* 1998).

Neste contexto, os processos de permeação de gases por membranas se destacam como uma alternativa tecnológica mais econômica. Entretanto, a ausência de polímero com propriedades adequadas, tais como os altos índices de permeabilidade, seletividade, resistência mecânica e térmica, tem sido um fator limitante para a utilização desse processo em escala industrial (Baker, 2004).

Nos processos atualmente utilizados, as membranas poliméricas de acetato de celulose são utilizadas para a remoção de CO<sub>2</sub>, apresentando seletividade CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> em torno de 15. Estes valores são significativamente menores que os reportados para as seletividades calculadas a partir de medidas com gases puros, refletindo o efeito da plastificação da membrana devido à presença de CO<sub>2</sub> e hidrocarbonetos pesados. De acordo com Baker (2004), o desenvolvimento de membranas, com seletividade CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> de 40 durante a operação do processo, em escala comercial, pode levar o processo de separação por membranas a uma posição muito competitiva em relação às outras tecnologias.

Pesquisas recentes apontam para o poli(glicol etilênico) (PEG) como um dos polímeros mais promissores para a aplicação no processo de separação por membranas, devido à presença do oxigênio do tipo éter em sua cadeia que favorece a interação com as moléculas de CO<sub>2</sub> aumentando a seletividade em relação aos outros gases (CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>) (Arun *et al.* 2009, Basu *et al.* 2010, Yave *et al.* 2010, Li *et al.* 2011). Contudo, o PEG apresenta forte tendência à cristalização o que reduz o fluxo dos permeantes, diminuindo assim o seu desempenho (Li *et al.* 2011).

Sendo assim, diversos grupos (Arun *et al.* 2009, Basu *et al.* 2010, Yave *et al.* 2010, Li *et al.* 2011) vêm estudando formas de reduzir a cristalinidade do PEG visando aumentar sua eficiência e aplicação, sem que haja perda nas propriedades que o tornam promissor.

Os poliuretanos (PU) são uma família de polímeros que possuem a ligação uretânica como grupamento característico. Esse material é obtido a partir de uma reação de polimerização por adição entre um isocianato e um polioliol (Vilar, 2002). Eles podem ser produzidos com propriedades variadas, desde materiais elásticos e flexíveis até materiais rígidos com estrutura reticulada. Em geral são produzidos a partir da reação de um isocianato

(NCO), que seja no mínimo difuncional e um polioliol, que contenha duas ou mais hidroxilas (OH) livres (Gunatillake *et al.* 2003).

Poliuretanos encontram aplicações comerciais em praticamente todas as áreas de aplicação de materiais poliméricos, como nas indústrias aero-espacial, têxtil, moveleira, biomédica, de revestimentos, de elastômeros, dentre outras (Madbouly *et al.* 2009).

Devido à possibilidade de diversificação na escolha de seus monômeros, pesquisadores vêm estudando formulações de poliuretanos para aplicações em membranas para pervaporação e separação de gases, pois esses materiais possuem uma estrutura e morfologia peculiar, propiciada pelas combinações entre os segmentos flexíveis e rígidos. Dessa forma, a afinidade por compostos orgânicos pode ser aumentada através da seleção adequada do polioliol nas formulações (Gupta *et al.* 2003).

Diferentes estudos sobre membranas de PU para separação de gases têm sido realizados com o objetivo de encontrar uma correlação entre a estrutura dos PUs e suas propriedades de transporte. Considera-se que a permeação do gás ocorre predominantemente pela fase flexível, com os segmentos rígidos agindo como enchimentos impermeáveis (Gomes *et al.* 2006).

As dispersões aquosas de poliuretanos têm se apresentado como uma alternativa para a aplicação como membranas, devido às dispersões serem compostas por poliuretanos ou poli(uretano-uréia)s que contém na sua estrutura química segmentos flexíveis à base de polióis e segmentos rígidos à base de grupos uretânicos e ureicos, oriundos das reações entre os compostos, cujo processo de preparação é favorável para a síntese de membranas. Acredita-se que a miscibilidade entre os domínios rígidos e flexíveis possa reduzir a formação de regiões cristalinas típicas de filmes de PEG puro, além de permitir melhor controle sobre as propriedades térmicas e mecânicas da membrana (Cakic *et al.* 2009).

A proposta do presente trabalho se insere na linha de pesquisa iniciada por Coutinho *et al.* (2000) que ao estudarem a evolução da permeabilidade dos gases em membranas obtidas por dispersões aquosas de poli(uretano-uréia)s à base de poli(butadieno) hidroxilados e poli(glicol propilênico) (PPG), verificaram que a permeabilidade dos gases em membranas poliuretânicas aumentou com a diminuição de segmentos rígidos e com o aumento dos segmentos flexíveis presentes na estrutura da membrana. A natureza química dos polióis e dos extensores de cadeia também afetaram as propriedades de transporte das membranas poliuretânicas. Outros fatores que também alteraram tais propriedades são a morfologia dos domínios que promoveram a separação de fases, as ligações cruzadas, o grau de cristalinidade, a densidade e a temperatura de transição vítrea dos segmentos flexíveis.



Posteriormente (Coutinho *et al.* 2001, 2003, 2006, 2008; Santos *et al.* 2009), o grupo seguiu para o desenvolvimento de dispersões aquosas de poli(uretano-uréia)s à base de PPG, um polímero com segmentos flexíveis, com a adição de diferentes teores de copolímeros em bloco à base de poli(glicol etilênico) (PEG) e PPG (EG-b-PG) motivados pela pesquisa e desenvolvimento de materiais no uso de resinas aquosas, adesivos, entre outros.

Portanto, o objetivo do presente trabalho é a caracterização química, estrutural e térmica de filmes obtidos por dispersões aquosas de poli(uretano-uréia)s contendo quatro diferentes proporções de poli(glicol propilênico)/poli(glicol etilênico) na composição dos segmentos flexíveis (Barboza 2011), assim como analisar o desempenho dos mesmos na permeação de CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> e N<sub>2</sub> como gases puros.

O conteúdo desta dissertação está exposto conforme descrito a seguir.

No Capítulo 1, é apresentada uma revisão bibliográfica de dispersões aquosas de poliuretanos e a rota de síntese adotada no trabalho de Barboza 2011, além dos principais resultados da literatura para as caracterizações usadas e para o processo de permeação de gases. O capítulo 2 descreve os principais procedimentos experimentais realizados no desenvolvimento do trabalho, como a metodologia de preparo e caracterização dos filmes, bem como os testes de permeabilidade de gases. O capítulo 3 apresenta os resultados e as discussões obtidas na caracterização dos filmes e nos ensaios de permeação de CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> e N<sub>2</sub> como gases puros. O capítulo 4 apresenta as conclusões gerais do trabalho desenvolvido e o capítulo 5 apresenta as sugestões para trabalhos futuros.

## 1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo, serão apresentados os principais aspectos envolvidos no preparo das dispersões aquosa de poli(uretano-uréia)s estudados e nas técnicas de caracterizações adotadas. São apresentados também uma revisão de alguns estudos relevantes envolvendo a de permeação de gases na separação CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>.

### 1.1 Dispersões aquosas de poliuretanos

As dispersões aquosas de poliuretanos têm sido alvo de pesquisas desde 1960, devido à preocupação com o meio ambiente e os altos preços dos solventes orgânicos. Os filmes preparados a partir de dispersões aquosas de poliuretanos podem ser preparados pela simples evaporação de água em temperatura ambiente, e apresentam diversas composições são possíveis de serem formadas com boas propriedades de aderência e resistência à abrasão (Kim *et al.* 1991), sendo portanto promissores como revestimento.

As dispersões são comumente sintetizadas pela incorporação de grupos iônicos na estrutura do polímero que apresentam forte interação pela água. Primeiramente, pré-polímeros com terminações NCO são sintetizados por uma reação com excesso de diisocianatos, polióis, e segmentos iônicos. Posteriormente, os pré-polímeros são neutralizados por uma base, geralmente a trietilamina, e tem as suas cadeias extendidas por diaminas ou dióis, em água para formarem a dispersão aquosa de poliuretanos (Li *et al.* 2005).

Os polióis usados na síntese das dispersões são os poliésteres, os poliéteres, policaprolactona, polibutadieno líquido hidroxilado, entre outros. Os poliésteres têm algumas vantagens em relação aos poliéteres no que se diz respeito à força, resistência estrutural a óleo, solventes e oxigênio, entre outros. Os polióis se apresentam com estrutura linear ou ligeiramente ramificada. Cadeias pequenas resultam em um grande número de ligações uretânicas e propriedades físicas diferentes, além de uma baixa massa molecular (Cakic *et al.* 2009).

Diversos tipos de isocianatos ( diisocianato de isoforona, 2,4'- diisocianato de difenilmetano, 1,5 - naftaleno diisocianato, entre outros) podem ser usados nas sínteses. Contudo, ele deve fornecer estabilidade suficiente para a água durante a reação para que ligações uretânicas sejam formadas em vez de ligações ureicas, nesta etapa (Cakic *et al.* 2009).

Os poliuretanos com grupos NCO terminais, oriundos do diisocianato, podem ter suas cadeias estendidas. Os extensores de cadeia podem ser divididos em duas classes gerais: dióis e diaminas. Grupos amina reagem rápida e vigorosamente com grupos isocianato produzindo grupos uréia, o que promove uma maior rigidez ao segmento. Grupos hidroxila produzem, com os isocianatos, ligações uretânicas, promovendo, por sua vez, maior flexibilidade ao material (Lamba *et al.* 1998). A vantagem da utilização das aminas como extensores de cadeia é que a presença das ligações uréia aumenta a força das ligações intermoleculares presumivelmente devido ao aumento da ocorrência das ligações de hidrogênio, o que tende a melhorar a resistência mecânica e à fadiga do material (Pinchuk, 1996).

As propriedades das dispersões são derivadas da separação entre as regiões rígidas e flexíveis dos segmentos dos copolímeros usados. As regiões flexíveis geralmente estão no estado borrachoso ou viscoso e conferem ao material um caráter elastomérico, sendo formadas pelos polióis presentes. As regiões rígidas, geralmente estão no estado vítreo ou semicristalino e promovem a estabilidade dimensional do material e são formadas pelos grupos uretânicos derivados dos diisocianatos e podem conter também grupos ureicos (Coutinho *et al.* 2000).

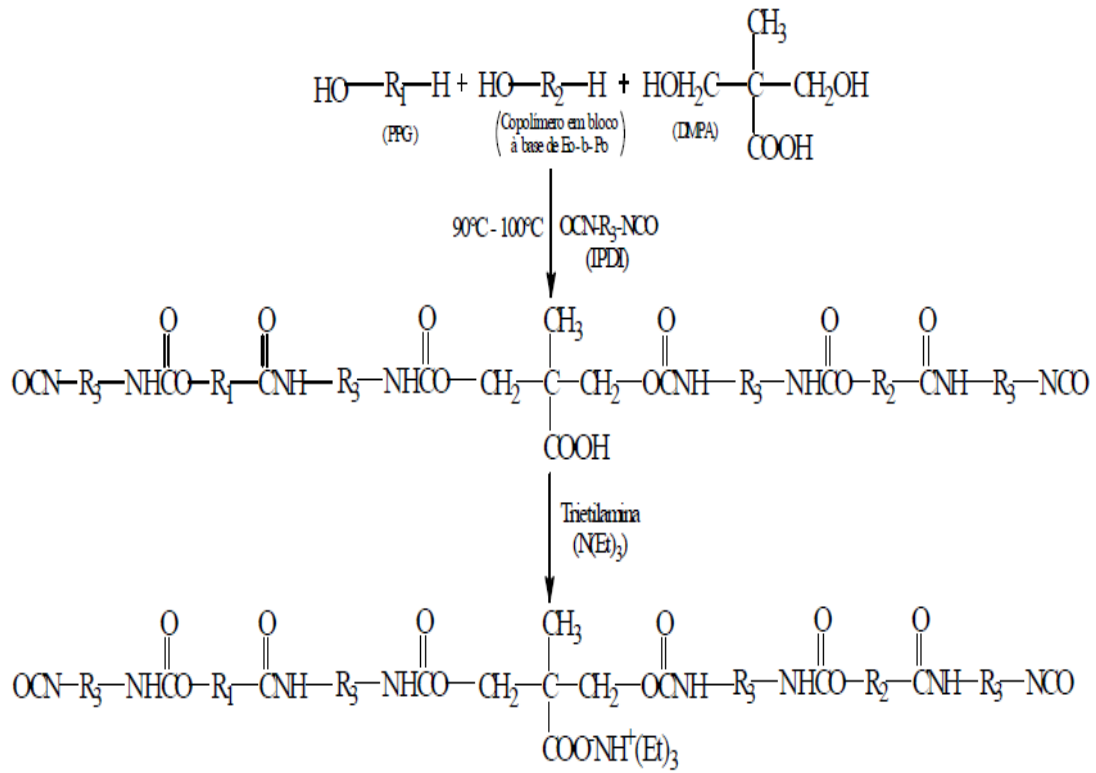
Com base nas aplicações e vantagens das dispersões aquosas, grupos de pesquisa apontam para a utilização da dispersão aquosa de poli(uretano)s (PU) e poli(uretano-uréia)s (PUU) como uma alternativa para o preparo de filmes contendo grupos glicol etilênicos em sua composição, visando minimizar os efeitos causados pela presença deste material puro nas membranas (Coutinho *et al.* 2002, Li *et al.* 2005 e Cakic *et al.* 2009). Desta forma, Barboza (2011), em sua dissertação de mestrado, estudou a síntese e algumas caracterizações de filmes formados por formulações à base de poliuretanos em dispersão aquosa, com e sem a incorporação de argila montmorilonita do tipo sódica hidrofílica, com a finalidade de produzir filmes que funcionem como barreira a gases.

## 1.2 Síntese das dispersões aquosas de poliuretanos

As dispersões utilizadas neste trabalho seguiram quatro etapas principais descritas a seguir (Barboza, 2011):

- Formação do pré-polímero em massa: secagem do PPG, do copolímero EG-b-PG e do DMPA. Reação com PPG, EG-b-PG, ácido dimetilolpropiónico (DMPA) e diisocianato de isoforona (IPDI);
- Neutralização com trietilamina (TEA): ocorre a neutralização dos grupamentos carboxílicos provenientes do DMPA com o TEA após a síntese do prepolímero;
- Formação da dispersão aquosa: ocorre a adição de água deionizada ou bi-destilada no prepolímero para a formação da dispersão aquosa;
- Extensão da cadeia: após a dispersão em água, é adicionado o etilenodiamina (EDA) para a formação das ligações ureicas e aumento da massa molar da cadeia.

As reações de formação do prepolímero são mostradas na Figura 1:



Onde:

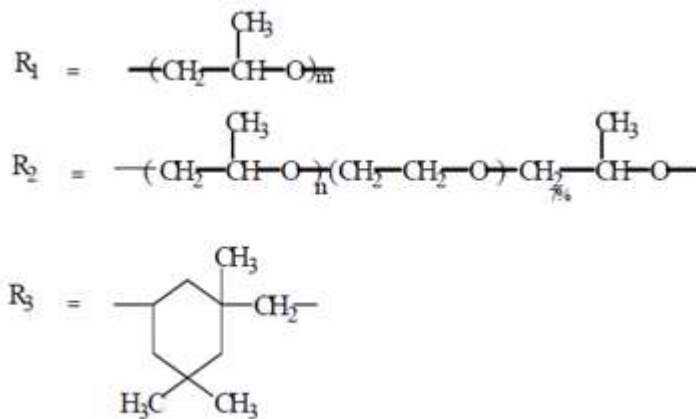


Figura 1: Representação esquemática da sequência de reação de formação do prepolímero, onde R<sub>1</sub> é o PPG, R<sub>2</sub> o copolímero EG-b-PG e R<sub>3</sub> o IPDI (Coutinho *et al.* 2008)

A reação de extensão de cadeia é representada na Figura 2.

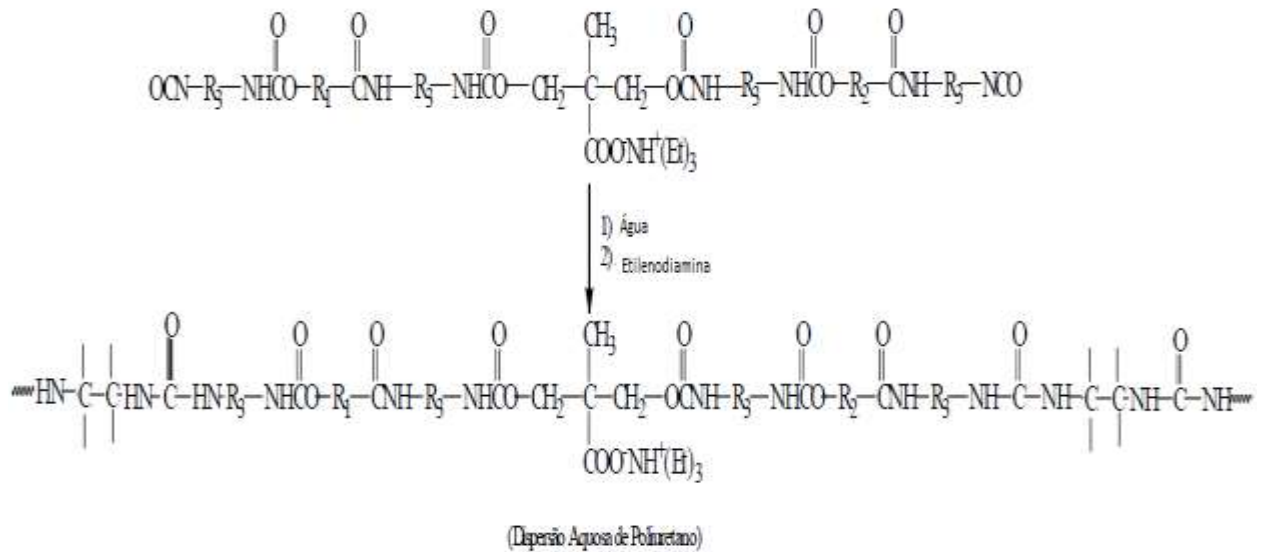


Figura 2: Representação esquemática da reação de extensão de cadeia e formação da dispersão aquosa de poliuretano (Coutinho *et al.* 2008)

As dispersões apresentavam variação nas proporções de polioliol em termos de equivalente grama. A quantidade de ácido dimetilolpropiônico (DMPA) foi fixada em 50% em equivalentes-grama em relação ao total de compostos di-hidroxilados, ou seja, 50% DMPA + 50% polioliol. A proporção entre os polióis variou entre o PPG [poli(glicol propilênico)] e o copolímero em bloco de glicol etilênico e glicol propilênico (EG-b-PG), de forma que a amostra 1 contém as proporções de 100% de PPG, em termos de equivalente-grama, dentro da porção flexível do material. A amostra 2 contém 75% de PPG e 25% de EG-b-PG, em termos de equivalente-grama, dentro da porção flexível do material. A amostra 3 contém 50% de PPG e 50% de EG-b-PG, em termos de equivalente-grama, dentro da porção flexível do material e a amostra 4 contém 25% de PPG e 75% de EG-b-PG, em termos de equivalente-grama, dentro da porção flexível do material.

A razão NCO/OH (terminações NCO resultantes do IPDI/hidroxilas) utilizada foi fixada em 1,5. O percentual teórico de sólidos totais foi fixado em 30% (Barboza, 2011).

### 1.3 Caracterização por espectrometria de absorção na região do infravermelho por transformadas de Fourier (FTIR)

A aplicação do FTIR com acessório de ATR (refletância total acentuada) na caracterização de polímeros tem sido usada por muitos anos. A técnica é uma ferramenta

importante na caracterização da estrutura química e das interações entre grupos formadores dos polímeros, através da análise das variações de intensidade, largura e posição das bandas do espectro de IR (Wu *et al.* 2007).

Ning *et al.* (1996), ao estudarem a cristalinidade e a ligação de hidrogênio presente nos segmentos rígidos do copolímero em bloco de poli(uretano uréia), verificaram que, para compreender as propriedades da ligação de hidrogênio nos copolímeros formadores da poli(uretano uréia), é necessário correlacionar o estiramento das bandas às modificações morfológicas que foram realizadas no copolímero. O grupo estudou a região de absorção das carbonilas (1850–1650  $\text{cm}^{-1}$ ). As bandas de absorção em 1643  $\text{cm}^{-1}$  são relacionadas diretamente às ligações de hidrogênio presentes na carbonila uretânica que estão ordenadas na região cristalina, enquanto as absorções em 1662  $\text{cm}^{-1}$  correspondem aos grupos uréia das carbonilas desordenados.

Teo *et al.* (1997) ao estudarem a aplicação do FTIR no estudo da ligação de hidrogênio em poli(uretano uréias), identificaram a presença das bandas das carbonilas e modos vibracionais simétricos e assimétricos. O estiramento assimétrico da ligação C-O da carbonila presente nos segmentos flexíveis do poli(glicol etilênico) tem absorção em 2905  $\text{cm}^{-1}$  e o modo simétrico em 2870  $\text{cm}^{-1}$ . A região de estiramento da ligação NH tem modo de vibração entre 3150 e 3500  $\text{cm}^{-1}$ , uma forte absorção aparece em 3315  $\text{cm}^{-1}$  e é atribuída a ligação de hidrogênio da ligação NH da carbonila, enquanto o estiramento da ligação NH livre aparece como um ombro leve em 3445  $\text{cm}^{-1}$ . A região de estiramento da carbonila ocorre entre 1600 e 1800  $\text{cm}^{-1}$ , a banda de 1729  $\text{cm}^{-1}$  é atribuída ao estiramento da carbonila uretânica livre, enquanto a banda em 1710  $\text{cm}^{-1}$  é atribuída a ligação de hidrogênio da carbonila uretânica. Em 1643  $\text{cm}^{-1}$  ocorre a absorção da ligação de hidrogênio da carbonila ureica. Para as ligações de hidrogênio em regiões ordenadas, a absorção ocorre em uma frequência de 1684 a 1702  $\text{cm}^{-1}$ .

Coutinho *et al.* (2001 e 2008) no estudo com membranas poliuretânicas a base de poli(glicol propilênico) (PPG) e poli(glicol etilênico) (PEG) observaram que a carbonila uretânica livre absorve na faixa de 1696 a 1702  $\text{cm}^{-1}$  e a carbonila ureica em frequências mais baixas, na faixa de 1636 a 1684  $\text{cm}^{-1}$ . Além disso, apontam para o fato de que carbonilas ureicas associadas por ligações de hidrogênio podem ser relacionadas a absorções na faixa de 1640 a 1660  $\text{cm}^{-1}$ ; enquanto que carbonilas ureicas não associadas por ligações de hidrogênio podem ser relacionadas a absorções em 1695  $\text{cm}^{-1}$ , em 1532  $\text{cm}^{-1}$  ocorre a C-N-H uretânica, em 1450 a C-H da metila e dos grupos metilênicos do PPG, em 1110  $\text{cm}^{-1}$  ocorre a absorção da C-O uretânica e do grupo éter.

Su *et al.* (2002), na pesquisa com copolímeros em bloco de PEG-PPG-PEG em soluções aquosas por FTIR verificaram que a banda relativa ao estiramento da banda de ligação C-O (éter) em aproximadamente  $1100\text{ cm}^{-1}$  se torna mais intenso à medida que a quantidade de PEG aumenta nas soluções aquosas. A mesma banda também foi estudada por Li H. *et al.* (2011) que atribuíram o estiramento da banda de C-O ao grupo éter dos poliéteres.

Ayres *et al.* (2005) ao estudarem materiais poliméricos à base de membranas de poli(propileno óxido) verificaram que o desaparecimento da banda de NCO livre, caracterizada pela banda de  $2265\text{ cm}^{-1}$  e o aparecimento da banda de estiramento da ligação –NH em aproximadamente  $3300\text{ cm}^{-1}$ , são indicativos de uma reação completa e formação do poliuretano. A presença de grupos uretânicos é verificada pelo aparecimento das bandas em  $\sim 1538\text{ cm}^{-1}$  (Amida II: amida secundária  $(\text{R-CO})_2\text{NH}$ ) e  $1724\text{ cm}^{-1}$  (Amida I: amida primária  $(\text{R-CO})\text{NH}_2$ ) o que caracteriza o material estudado sendo portanto bandas utilizadas para a caracterização da formação de membranas poliméricas poliuretânicas.

Jena *et al.* (2007) no estudo da síntese e a caracterização de revestimentos à base de poliuretano-uréia, identificaram as características das principais bandas tais como a ligação C-N em  $1377\text{ cm}^{-1}$ , Amida III e estiramento não simétrico da ligação N-CO-O em torno de  $1224\text{ cm}^{-1}$ .

Wu e Chang (2007), ao estudarem as interações presentes nos poliésteres e eletrólitos pela técnica de FTIR, verificaram que a absorção da carbonila ocorre de  $1800$  a  $1650\text{ cm}^{-1}$ , sendo altamente sensível as interações presentes na estrutura do material, como as ligações de hidrogênio. A absorção da carbonila no FTIR pode ser separada em duas bandas: a carbonila não associada e a carbonila associada por ligações de hidrogênio, quando a carbonila interage com outro próton que contém grupos doadores, tais como NH, OH, entre outros. A banda correspondente a absorção da carbonila associada a ligações de hidrogênio aparece em números de onda menores do que para a carbonila não associada.

Shi *et al.* (2008) ao estudarem a caracterização dos grupos uréia em dispersões aquosas de poliuretanos por FTIR, verificaram que na região de estiramento da ligação C=O são observadas múltiplas bandas na região da amida I: carbonila uretânica livre, ligação de hidrogênio associado a carbonila uretânica, uréia livre e uréia associada a ligação de hidrogênio e a carbonila uretânica, onde a vibração da uréia se encontra em  $1648\text{ cm}^{-1}$ , concluindo que as dispersões aquosas de poliuretanos apresentam diferentes tipos de amida e carbonilas uretânicas livres e associadas por ligações de hidrogênio.



Arun e Gaymans (2009) ao caracterizarem copolímeros à base de poli(etileno óxido) e poli(propileno óxido) verificaram também que o número de onda da banda da carbonila das amidas é sensível a quantidade de ligações de hidrogênio presentes no copolímero.

Li *et al.* (2011) ao estudarem materiais a base de poli(glicol etilênico) e Terathane para a formação de membranas para permeação de gases, os quais verificaram que a ligação C-N-H (Amida II) das ligações uretânicas pode ser observada na frequência de  $1545\text{ cm}^{-1}$ . A membrana de PEG puro é semi-cristalina à temperatura ambiente e a cristalinidade diminui a permeabilidade. A membrana de PEG com Terathane, é praticamente amorfa, o que fez com que a permeabilidade aumentasse significativamente.

Portanto, através da revisão da literatura foram identificadas as principais bandas características da estrutura do material, como mostrado na Tabela 1:

Tabela 1: Principais bandas de absorção para os grupos funcionais identificados

Número de onda	Atribuição	Referência
3050-3750 cm <sup>-1</sup>	Estiramento νN-H	Teo <i>et al.</i> (1997), Ayres <i>et al.</i> (2005)
2800-3000 cm <sup>-1</sup>	CH <sub>2</sub> simétrico e assimétrico	Teo <i>et al.</i> (1997)
1600-1800 cm <sup>-1</sup>	Amida I, estiramento νC=O	Ning <i>et al.</i> (1996), Teo <i>et al.</i> (1997), Coutinho <i>et al.</i> (2001 e 2008), Ayres <i>et al.</i> (2005)
1500-1589 cm <sup>-1</sup>	Amida II, estiramento νC-N, ligação característica N-H (νC-N + δN-H)	Coutinho <i>et al.</i> (2001 e 2008), Ayres <i>et al.</i> (2005), Li <i>et al.</i> (2011)
1453-1461 cm <sup>-1</sup>	Deformação CH <sub>3</sub> , δCH <sub>2</sub>	Coutinho <i>et al.</i> (2001 e 2008)
1371-1388 cm <sup>-1</sup>	νC-N	Jena <i>et al.</i> (2007)
1342 cm <sup>-1</sup>	Deformação C-H	Jena <i>et al.</i> (2007)
1200-1292 cm <sup>-1</sup>	Amida III, deformação N-H	Jena <i>et al.</i> (2007)
1100 cm <sup>-1</sup>	Estiramento da ligação – C-O-C (éter)	Coutinho <i>et al.</i> (2001 e 2008), Su <i>et al.</i> (2002), Li <i>et al.</i> (2011)

#### 1.4 Análise termogravimétrica (TGA) e termogravimetria derivativa (DTG)

A análise termogravimétrica fornece informações relativas à estabilidade térmica de substâncias e é uma importante técnica de caracterização de polímeros, determinante na

identificação das melhores condições de processamento bem como de aplicação adequada do material em condições de alta temperatura.

Coutinho *et al.* (2000, 2001 e 2003) e Santos *et al.* (2009), todos do mesmo grupo de pesquisa, estudaram o processo de degradação de filmes vazados a partir de dispersões aquosas à base de poliuretanos, contendo PPG e diferentes proporções de copolímero em bloco a base de poli(glicol etilênico) e poli(glicol propilênico) (EG-b-PG). As curvas de perda de massa (TG) apresentaram perfis semelhantes de degradação em dois estágios, independente das variações na formulação.

O estágio inicial de degradação discreto iniciou-se em aproximadamente 220°C, e correspondeu aos segmentos rígidos compostos pelas ligações uretânicas e ureicas, essas últimas obtidas a partir do extensor de cadeia etilendiamina (EDA). O segundo estágio de degradação, relacionado aos segmentos flexíveis, teve início em 310° C. A Figura 3 mostra a influência da variação do extensor de cadeia no perfil de degradação do PPG com copolímero EG-b-PG.

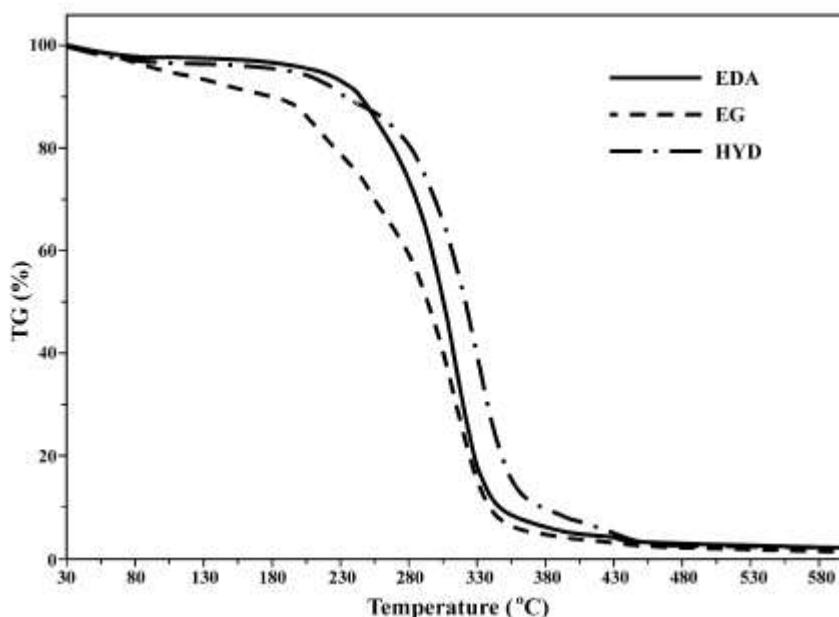


Figura 3: Influência da variação do extensor de cadeia no perfil de degradação do PPG com copolímero EG-b-PG nas curvas de TG, onde EDA, EG e HYD significam respectivamente etileno diamina, glicol etilênico e hidrazina [adaptado de Coutinho *et al.* (2003)]

A Figura 4 mostra as curvas de DTG, com a influência da variação do extensor de cadeia no perfil de degradação do PPG com copolímero EG-b-PG. As curvas de DTG mostraram que a degradação apresentou outros estágios, imperceptíveis nas curvas de TG. O

primeiro grupo de picos, com máximos entre 230° e 250°C, corresponde às velocidades máximas de degradação dos segmentos rígidos formados pelas ligações uretânicas e ureicas. O segundo grupo de picos, entre 310° e 360° C, foi relacionado à evolução da degradação dos segmentos flexíveis. Assim, o grupo concluiu que o perfil de degradação das dispersões aquosas é influenciado pela composição, bem como pelo tipo de extensor de cadeia e pela quantidade de ligações uretânicas e ureicas formadas (Coutinho *et al.* 2000, 2001 e 2003).

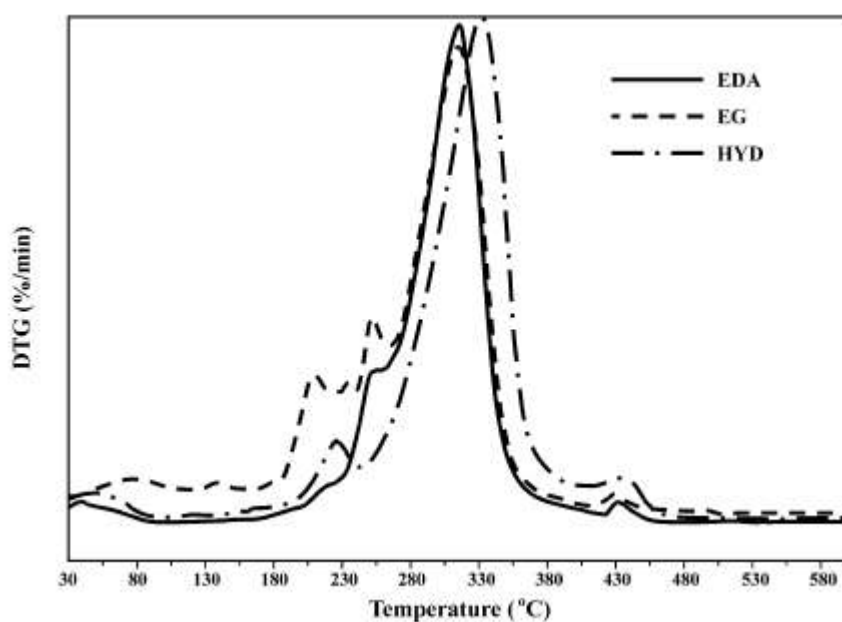


Figura 4: Influência da variação do extensor de cadeia no perfil de degradação do PPG com copolímero EG-b-PG nas curvas de DTG [Coutinho *et al.* (2003)]

Li *et al.* (2005), ao estudarem dispersões à base de poli(glicol propilênico) (PPG) com variações na concentração de diisocianato de isoforona (IPDI), obtidos por polimerização em emulsão, mostraram que a estabilidade térmica dos filmes à base de PU diminuem com o aumento da concentração de IPDI, pois possibilita a formação de ligações cruzadas, diminuindo a massa molecular do poliuretano formado.

Jena *et al.* (2007), no estudo da síntese e caracterização de poliésteres alifáticos ramificados, mostram que o aumento da estabilidade térmica dos filmes é atribuída ao aumento da massa molecular e das interações intramolecular devido ao aumento das ligações de hidrogênio e dos grupos –OH presentes na macromolécula.

Cakic *et al.* (2009), ao estudarem dispersões aquosas à base de poli(glicol propilênico) (PPG) com etileno glicol (EG) e propileno glicol (PG) como extensores de cadeia, verificaram que a estabilidade térmica é influenciada pela tipo de extensor de cadeia usado. A estabilidade

térmica é maior quando o etileno glicol é usado, provavelmente devido à alta reatividade das hidroxilas primárias. Em relação à estrutura formada, o grupo verificou que o EG e o PG formam ligações uretânicas pela reação os grupos NCO. O perfil das curvas de DTG mostraram que existem diferentes estágios de degradação que não são perceptíveis nas curvas de TG, mostrando assim, a estreita relação e influência entre a degradação dos segmentos rígidos e flexíveis.

Li *et al.* (2011), ao estudarem poli(uretano-uréia)s à base de poli(glicol etilênico) (PEG), poli(glicol propilênico) (PPG) e poli(glicol tetrametilênico) (PGTM), verificaram que as curvas de TGA mostraram o mesmo perfil de degradação dos polímeros, começando entre 200 e 250°C, indicando a temperatura inicial de degradação. A perda de massa entre 250° e 440° C foi associada à decomposição dos seguimentos flexíveis dos poliuretanos.

### 1.5 Difração de raios X (DRX)

A técnica de difração por raios X (DRX) é muito utilizada para caracterizar polímeros. A análise de materiais poliméricos por esta técnica permite obter informações sobre a cristalinidade do material formado.

Shanmukaraj e Murugan (2005), ao estudarem a caracterização do poli(glicol etilênico) (PEG) com nanocompósitos à base de polímeros eletrólitos de lítio, verificaram que na caracterização por difração de raios X, um único pico intenso e estreito em  $2\theta = 24^\circ$  é verificado para o PEG puro, quando o polímero eletrólito é acrescentado, são observados diversos picos intensos e estreitos, relacionados ao lítio incorporado na estrutura.

Sridhar *et al.* (2006), no estudo com membranas modificadas de poli(propileno óxido) (PPO) para separação de CO<sub>2</sub> do metano, verificaram que em  $2\theta = 10^\circ$  e  $20^\circ$  o PPO puro apresenta um halo amorfo característico do material com a presença de picos não muito intensos, indicando apenas um ordenamento, mas não presença de regiões cristalinas.

Li *et al.* (2011) na avaliação das propriedades dos poliuretanos contendo diferentes quantidades de PPG e PEG aplicadas para a permeação de gases, apontam para a caracterização da estrutura dos poliuretanos, sendo observada a presença de um halo amorfo em  $2\theta = 19.5^\circ$  para a amostra de PPG e para a amostra de PEG, são observados dois picos agudos em  $2\theta = 19.2^\circ$  e  $2\theta = 23.3^\circ$ , respectivamente, sendo atribuídos às estruturas cristalinas presentes no PEG.

## 1.6 Espalhamento de raios X a baixo ângulo (SAXS)

A técnica de espalhamento de raios X a baixo ângulo (SAXS = Small-Angle X-Ray Scattering) é uma técnica particularmente adequada para investigar a estrutura de nanocompósitos poliméricos ou blends de polímeros.

A intensidade espalhada  $I(q)$ , com  $q = (4\pi \cdot \sin(\theta)/\lambda)$ , onde  $2\theta$  é o ângulo de espalhamento e  $\lambda$  o comprimento de onda do feixe de raios X utilizado, necessita da existência de uma diferença de densidade eletrônica entre as fases presentes no material, cujo pelo menos uma tem que estar na escala nanométrica (Guinier, 1955).

A intensidade espalhada  $I(q)$  por uma partícula nanométrica (ou domínio nanométrico) presente no material é proporcional ao fator de forma,  $P(q)$ , dessa partícula. Para um sistema diluído de  $n$  partículas, ou seja, em que as partículas não apresentam correlação espacial entre si, a intensidade espalhada,  $I(q)$ , é igual ao fator de forma total,  $F(q)$ , que é proveniente apenas do fator de forma,  $P(q)$ , das diferentes partículas individuais que estão presentes no sistema. No caso de partículas aproximadamente idênticas,  $F(q) = n \cdot P(q)$  (Guinier, 1955).

Para um sistema no qual as partículas apresentam correlação espacial entre si (caso dos sistemas concentrados de partículas entre outros) a intensidade espalhada depende, além do fator de forma,  $P(q)$ , da posição relativa de cada partícula em relação as outras, ou seja de um fator de estrutura,  $S(q)$ . Deste modo, a intensidade total espalhada pelas  $n$  partículas neste caso é:  $I(q) = F(q) \cdot S(q)$ . No caso de partículas aproximadamente idênticas  $F(q) = n \cdot P(q)$  (Kawaguti *et al.* 2011).

Para cada geometria de partículas (esferas, cilindros, tubos ocos, tubos cheios, placas ou lamelas, cadeias lineares ou ramificadas etc...) existem diferentes fatores de forma e para cada arranjo dessas partículas no material, existem diferentes fatores de estrutura.

Considerando um sistema diluído de partículas idênticas, com centro de simetria e com uma densidade eletrônica  $\rho_1$ , dispersas numa matriz de densidade  $\rho_2$ . Neste caso, prova-se que quando  $q \rightarrow 0$ ,  $I(q) = F(q)$  depende apenas do tamanho das partículas, sendo dado por seguinte equação lei de Guinier (Guinier, 1955):

$$I(q) = G \cdot e^{-\frac{q^2 R_g^2}{3}} \quad (1)$$

com  $G=N(\rho_1-\rho_2)^2V_p^2$ , sendo  $V_p$  o volume das partículas e  $N$  o seu número, no volume considerado. O tamanho das partículas é descrito pelo raio de giro,  $R_g$ . Este é definido de forma análoga ao raio de inércia mecânico:

$$R_g = \frac{1}{V} \int r^2 dV \quad (2)$$

onde  $r$  é a distância do elemento de volume ao centro de massa. Para uma esfera:  $R^2=(5/3)R_g^2$ . Embora a lei de Guinier seja útil na determinação do tamanho das partículas em vários sistemas, é necessário ter dados experimentais numa zona tal que  $qR_g \ll 1$ . A aplicação da lei de Guinier está restrita a sistemas diluídos, sem interação entre as partículas.

Por outro lado, na região na qual  $qR_g > 1$  a curva de espalhamento fornece informações sobre a interface entre as partículas e a matriz onde elas estão dispersas.

$$\lim_{q \rightarrow \infty} I(q) = 2\pi(\rho_1 - \rho_2)^2 S \cdot \frac{1}{q^P} \quad (3)$$

onde  $S$  é a superfície de separação das fases, no volume a que corresponde a intensidade espalhada. No caso de sistemas bifásicos, apresentando interface lisa e bem definida,  $P = 4$  e a equação 3 é conhecida como Lei de Porod (Porod, 1982). Pode definir-se a constante de Porod  $A_p$ , como  $A_p=2\pi(\rho_1 - \rho_2)^2 S$ .

Beaucage (Beaucage, 1995) propôs uma expressão unificada para o fator de forma de partículas que apresentam centro de simetria (como esferas) valida simultaneamente em baixos valores de  $q$  (região de Guinier) e altos valores de  $q$  (região de Porod):

$$F(q) = G \cdot e^{\frac{-q^2 R_g^2}{3}} + A_p \cdot \left[ \frac{[erf(qR_g / \sqrt{6})]^3}{q} \right]^P \quad (4)$$

Como já especificado, para um sistema diluído  $I(q) = F(q)$ . Para sistemas que apresentam uma correlação espacial entre partículas (atestado pela presença de um pico de interferência nas curvas experimentais)

$$I(q) = F(q) \cdot S(q) \quad (5)$$

Beaucage (1995) propôs uma função semi-empírica para o fator de estrutura  $S(q)$ :

$$S(q) = (1 + k\theta)^{-1} \quad (6)$$

Onde  $k$  é definido como um fator de compacidade e  $\theta$  um termo associado às correlações espaciais que ocorrem a uma distância média  $d$ . Para partículas esféricas  $\theta$  é dado por:

$$\theta = 3 \frac{\text{sen}(qd) - qd \cos(qd)}{(qd)^3} \quad (7)$$

Na prática, esta relação pode ser usada para descrever um conjunto mais vasto de partículas, sempre que  $k$  e, conseqüentemente,  $k\theta$ , sejam pequenos. O fator de compacidade  $k$  descreve o grau de correlação em termos geométricos, sendo igual a 8 vezes a fração de volume ocupado pelas partículas do material. Para uma estrutura com empacotamento compacto cúbico,  $k=5,95$  (limite teórico). Na prática,  $k$  é menor que 4 na grande maioria dos materiais. A distância média entre partículas,  $d$ , corresponde, em primeira aproximação, a  $2\pi/q_{max}$ , sendo  $q_{max}$  o valor de  $q$  correspondente ao máximo do pico de interferência da função  $S(q)$  visível nas curvas experimentais (Beaucage, 1995).

Zaioncz *et al.* (2010) e Kawaguti *et al.* (2011), aplicam a modelagem proposta por Guinier, Porod e Beaucage no estudo da estrutura dos polímeros com nanocompósitos, visando compreender como estes estão distribuídos dentro da matriz, seu tamanho, diferença de densidades eletrônicas com a matriz, entre outros fatores, que levam a uma melhor compreensão do material formado.

### 1.7 Processo de permeação de gases

Os processos de separação com membranas surgiram na década de 70, fornecendo mais uma técnica de separação em adição aos processos de separação clássicos, como destilação, filtração, absorção, troca iônica, centrifugação, extração por solvente, cristalização dentre outros. (Habert *et al.* 2006).

A Tabela 2 apresenta os valores das permeabilidades, em barrer, dos principais gases com diferentes membranas (Baker, 2004). A Tabela 2 mostra que as membranas de borracha de silicone e de borracha natural apresentam valores de permeabilidade altos devido a elas



serem formadas por cadeias com mobilidade segmental e em relação às outras membranas que são vítreas.

Tabela 2: Permeabilidades em barrer<sup>#</sup> dos principais gases com diferentes membranas (Baker, 2004)

<b>Gás</b>	<b>Borracha de silicone a 25°C</b>	<b>Borracha natural a 30°C</b>	<b>Acetato de celulose A 25°C</b>	<b>Polisulfona a 35°C</b>	<b>Poliimida a 60°C</b>
<b>CO<sub>2</sub></b>	2700	153	10	5,6	13
<b>N<sub>2</sub></b>	250	9,4	0,33	0,25	0,6
<b>CH<sub>4</sub></b>	800	30	0,36	0,25	0,4

<sup>#</sup>1 barrer = 10<sup>-10</sup> cm<sup>3</sup>(STP)/cm<sup>2</sup>.s.cmHg

Nos processos atualmente utilizados as membranas poliméricas de acetato de celulose são utilizadas para a remoção de CO<sub>2</sub>, apresentando seletividade CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> em torno de 27. Estes valores são significativamente menores que os reportados para as seletividades calculadas a partir de medidas com gases puros, refletindo o efeito da plastificação da membrana devido à presença de CO<sub>2</sub> e hidrocarbonetos pesados (Baker, 2004).

Lin *et al.* (2005), ao avaliarem a influência de estruturas químicas na separação de CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>, verificaram que o grupo óxido de etileno (EO) é identificado como o grupo químico mais promissor para a aplicação como membranas devido a presença do oxigênio polar do tipo éter que interage favoravelmente com o CO<sub>2</sub>, resultando em alta solubilidade para este gás. Polímeros contendo o grupo EO podem ser flexíveis e apresentam alto coeficiente de difusão. Estes fatores contribuem diretamente para uma alta permeabilidade ao CO<sub>2</sub> e alta seletividade aos gases ácidos. Entretanto, o grupo verificou que a permeabilidade para o CO<sub>2</sub> com o poli(óxido de etileno) (PEO) puro a 35°C se encontra na faixa de 12 barrer, devido à presença de regiões cristalinas que reduzem a mobilidade segmental das cadeias, diminuindo também a seletividade. Sendo necessária a incorporação de estruturas que reduzam a cristalinidade do PEO para que suas características promissoras venham a se destacar.

Shidhar *et al.* (2006), estudaram a modificação física do poli(óxido fenileno) (PPO) com a incorporação de heteropoliácido (HPA) (PPO-HPA) e a modificação química do PPO com sulfonação usando ácido clorosulfônico (SPPO) na aplicação como membranas para separação do dióxido de carbono do metano. O grupo verificou que a permeabilidade do CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> no PPO puro foi de 43,7 e 3,6 barrer respectivamente, no PPO-HPA a permeabilidade

do CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> foi de 28,2 e 1,36 barrer respectivamente e no SPPO a permeabilidade do CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> foi de 18,4 e 0,67 barrer respectivamente. O grupo concluiu que em termos de permeabilidade, em relação ao PPO-HPA, o grande número de sítios polares na membrana favorece a sorção do CO<sub>2</sub>, pois este interage com as partículas polares do HPA e o CH<sub>4</sub> tem pouca afinidade com o HPA. Já em relação ao SPPO, ocorre uma diminuição do volume livre devido à sulfonação do polímero. Contudo, em termos de seletividade com medidas feitas com misturas, o SPPO (27,2) apresenta o maior valor, seguido pelo PPO-HPA (20,6) e PPO puro (12,1).

Arun e Gaymans (2009), ao estudarem copolímeros em bloco contendo poli(óxido de etileno) (PEO) e poli(óxido de propileno) (PPO) dispersos em segmentos de aramida, verificaram que os segmentos de PEO são capazes de se cristalizar e esta cristalinidade reduz a flexibilidade do material. A cristalinidade do PEO pode ser fortemente reduzida com a presença do PPO no material, pois estes têm a presença do grupo metila que reduz a cristalização do PEO. A fim de reduzir a cristalinidade do material, o grupo sintetizou copolímeros em bloco contendo PEO e PPO.

Cong *et al.* (2010), no desenvolvimento de membranas com ligações cruzadas de PEG e PPG para separação de CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>, verificaram que a síntese do material pelo processo sol gel somado ao processo de formação de ligações cruzadas, contribuíram para a formação de uma membrana com nanocompósitos flexíveis que conferiram uma permeabilidade ao CO<sub>2</sub> de 274 barrer devido a forte afinidade do PEG com moléculas de CO<sub>2</sub> e uma seletividade CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> por volta de 30 com a medida feita com os gases puros.

Yave *et al.* (2010), ao desenvolverem um método para preparação de membranas nanoestruturadas para separação de CO<sub>2</sub>, utilizaram um copolímero de poli(óxido de etileno) (PEO) e poli(butileno tereftalato) (PBT), com polietileno glicol dibutil éter sendo usado como aditivo produzindo ou preenchendo espaços no material gerando as nanoestruturas. Este aditivo produziu uma membrana com permeabilidade em torno de 750 barrer para o CO<sub>2</sub> e uma seletividade CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> por volta de 40 e CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> por volta de 10 com a medida feita com mistura. O alto valor de permeabilidade é atribuído a presença do grupo óxido de etileno que interage favoravelmente com o CO<sub>2</sub> e ao aumento do volume livre na membrana tornando atrativa a aplicação da membrana para o processo de separação de gases.

Li *et al.* (2011), no estudo das propriedades da permeação de gases com poli(uretano-ureia)s contendo diferentes poliéteres: poli(glicol etilênico), poli(glicol propilênico), poli(glicol éter tetrametileno) - Terathane e uma mistura de PEG com Terathane), verificaram que o PPG e o Terathane têm estruturas similares ao PEG e que podem interagir com o CO<sub>2</sub>

aumentando a solubilidade deste no polímero. Em relação à permeabilidade do CO<sub>2</sub> a 35°C, o PUU/PPG apresentou o maior valor (190 barrer) em relação às outras membranas e o PUU/PEG apresentou o menor valor (69 barrer), sendo atribuído à cristalinidade do PEG. A membrana de Terathane pura apresentou permeabilidade por volta de 170 barrer e a mistura de PEG e Terathane conferiram uma permeabilidade por volta de 150 barrer, sendo positiva a mistura haja vista que aumentou a permeabilidade do PUU/PEG sem reduzir significativamente o valor da membrana de Terathane pura. Em termos de permeabilidade relativa CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> com os gases puros, o PUU/PEG, PUU/PPG, Terathane e PEG-Terathane apresentaram os seguintes valores 7,6, 5,5, 6,7 e 6,8, respectivamente.

A Tabela 3 mostra os valores de permeabilidade para o CO<sub>2</sub> e a seletividade CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> da literatura revisada.

Tabela 3: Permeabilidades em barrer<sup>#</sup> e seletividade dos principais gases com diferentes membranas

Membranas	CO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub> / CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub> / N <sub>2</sub>	Referência
Acetato de celulose comercial (25°C)	10	27	30	Baker (2004)
<b>PEO puro (35°C)</b>	<b>12</b>	-	-	Lin <i>et al.</i> (2005)
<b>PPO-HPA</b>	28,2	20,6	-	Shidhar <i>et al.</i> (2006)
<b>SPPO</b>	18,4	27,2	-	Shidhar <i>et al.</i> (2006)
<b>PPO</b>	43,7	12,1	-	Shidhar <i>et al.</i> (2006)
<b>PEO-PBT</b>	750	-	40	Yave <i>et al.</i> (2010)
<b>PEG/PPG</b>	<b>274</b>	-	<b>30</b>	Cong <i>et al.</i> (2010)
<b>PUU/PEG (35°C)</b>	<b>69</b>	<b>7,6</b>	-	Li <i>et al.</i> (2011)
<b>PUU/PPG (35°C)</b>	<b>190</b>	<b>5,5</b>	-	Li <i>et al.</i> (2011)
<b>Terathane</b>	<b>170</b>	<b>6,7</b>	-	Li <i>et al.</i> (2011)
<b>PEG-Terathane</b>	<b>150</b>	<b>6,8</b>	-	Li <i>et al.</i> (2011)

<sup>#</sup>1 barrer = 10<sup>-10</sup> cm<sup>3</sup>(STP)/cm<sup>2</sup>.s.cmHg, os valores destacados em negrito e itálico são referentes às medidas realizadas com os gases puros (permeabilidade relativa)

Com a análise da Tabela 3, o melhor resultado em termos de seletividade CO<sub>2</sub>/ CH<sub>4</sub> foi encontrado por Shidhar *et al.* (2006) com misturas de gases. Com os gases puros, o melhor resultado em termos de permeabilidade relativa CO<sub>2</sub>/ CH<sub>4</sub> foi encontrado por Li *et al.* (2011).

De acordo com Baker, o desenvolvimento de membranas, com seletividade  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  ideal de 40 com mistura de gases, durante a operação do processo, em escala comercial, pode levar o processo de separação por membranas a uma posição muito competitiva em relação às outras tecnologias (Baker, 2004).

Tanto a permeabilidade quanto a permeabilidade relativa 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 conseqüentemente menor será o custo do sistema. Quanto maior a permeabilidade relativa maior será a pureza da corrente de permeado para uma mesma área de membrana (Dortmundt *et al.* 1999).

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo, serão descritos os detalhes dos principais materiais utilizados neste trabalho e das técnicas analíticas adotadas para a caracterização dos filmes. Além disso, serão descritos o método de preparo dos filmes e a metodologia utilizada na realização dos ensaios de permeação.

### 2.1 Materiais dos filmes

Os filmes foram obtidos a partir das dispersões aquosas de poli(uretano-uréia)s previamente sintetizadas por Barboza (2011), em sua dissertação de Mestrado, na qual os seguintes monômeros foram utilizados:

- **Polióis:** Poli(glicol propilênico) (PPG) com massa molar numérica média ( $M_n$ ) = 1000  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$  e copolímero em bloco de poli(glicol propilênico) e poli(glicol etilênico) (EG-b-PG) – (7% em equivalente-grama de glicol etilênico) com  $M_n$  = 1850  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ;
- **Isocianato:** Diisocianato de isoforona (IPDI);
- **Diol portador de sítios aninônicos:** Ácido dimetilolpropiónico (DMPA);
- **Agente neutralizante dos sítios aniônicos:** Trietilamina (TEA);
- **Extensor de cadeia:** Etilenodiamina (EDA).

### 2.1.1 Monômeros

#### **Poli(glicol propilênico) (PPG)**

O poli(glicol propilênico) é um polímero com grupos hidroxila terminais, chamado genericamente de polioli. É um dos monômeros que formará os domínios flexíveis das cadeias poliuretânicas. A Figura 5 mostra a fórmula estrutural do PPG.

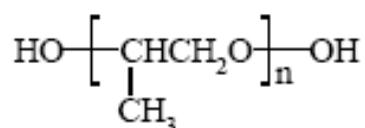


Figura 5: Fórmula do PPG (Vilar, 2002)

#### **Copolímero EG-b-PG**

O copolímero EG-b-PG juntamente com o PPG, é responsável pelas porções elastoméricas da membrana, o copolímero apresenta 7% dos grupos glicol etilênico e massa molar numérica média de 1850g/mol.

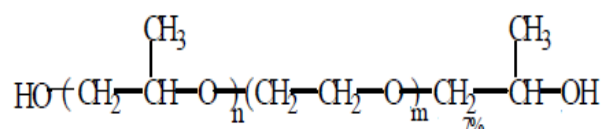


Figura 6: Fórmula do EG-b-PG (Vilar, 2002)

#### **Ácido dimetilolpropilênico (DMPA)**

O DMPA é o monômero responsável pela formação dos sítios iônicos, que irão permitir a dispersão em água, além de ser um emulsificante interno.

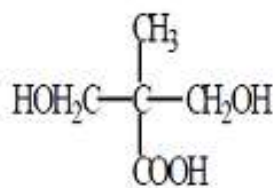


Figura 7: Fórmula do DMPA (Vilar, 2002)

### Diisocianato de isoforona (IPDI)

O diisocianato reage com os monômeros di-hidroxilados (polióis e DMPA) para formar as ligações uretânicas.

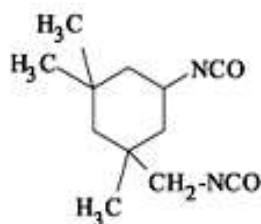


Figura 8: Fórmula do IPDI (Vilar, 2002)

### Trietilamina (TEA)

A função da trietilamina é ser um neutralizante dos sítios carboxílicos após a síntese do prepolímero.

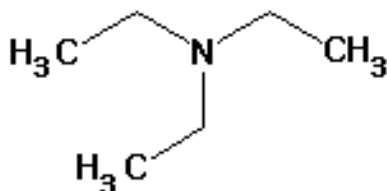
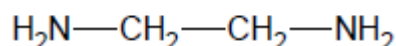


Figura 9: Fórmula da TEA (Vilar, 2002)

## **Etilenodiamina (EDA)**

A etilenodiamina é empregada com extensor de cadeia, reagindo com os grupos diisocianato terminais do prepolímero, após a dispersão da massa reacional em água, para a formação das ligações ureicas e aumento da massa molar da cadeia.



*Figura 10:* Fórmula do EDA (Vilar, 2002)

## **2.2 Codificações adotadas**

As proporções usadas pelo grupo na composição dos segmentos flexíveis dos poli(uretano uréia)s conforme descrito na revisão bibliográfica desta dissertação e as codificações adotadas neste trabalho são:

- 100% PPG e 0% EG-b-PG (doravante denotado por PUU1);
- 75% PPG e 25% EG-b-PG (doravante denotado por PUU2);
- 50% PPG e 50% EG-b-PG (doravante denotado por PUU3);
- 25% PPG e 75% EG-b-PG (doravante denotado por PUU4).

## **2.3 Gases utilizados nos testes de permeação**

Foram usados os gases fornecidos pela Linde do Brasil: nitrogênio (N<sub>2</sub>) com 99,9% de pureza, gás carbônico (CO<sub>2</sub>) com 99,9% de pureza e metano (CH<sub>4</sub>) com 99,9 % de pureza.

## **2.4 Procedimentos**

### **2.4.1 Preparo dos filmes**

As dispersões foram vazadas em placas de petri de polietileno de alta densidade (PEAD) desenvolvidos neste trabalho para promover a secagem dos filmes e permitir que os mesmos tivessem uma maior uniformidade durante a secagem. O PEAD foi adotado pois os filmes são altamente aderentes em outras superfícies, o que causava danos os mesmos durante

o desmolde. As dimensões da placa de petri foram específicas para a célula de permeação com 4 cm de diâmetro, como mostrados na Figura 11. Após o vazamento, as placas de petri de PEAD contendo as dispersões foram mantidas em temperatura ambiente por sete dias em uma superfície lisa e nivelada. O filme nesta etapa já se apresentava na forma de um filme seco.



*Figura 11:* Placa de petri de PEAD contendo a dispersão aquosa

Posteriormente, os filmes foram colocados em uma estufa a vácuo (40°C) por no mínimo sete dias para evaporar a água residual. Os filmes foram mantidos nas placas de petri de PEAD e conservados na estufa a vácuo até sua utilização nos testes de permeação. Após o teste, os filmes eram individualmente guardados em sacos plásticos de PEAD e mantidos na estufa.



#### 2.4.2 Espectrometria de absorção na região do infravermelho por transformadas de Fourier (FTIR)

Os filmes foram analisados em espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier modelo Spectrum One (Perkin Elmer), com acessório de reflectância total atenuada (ATR). Os testes foram realizados pela Dra. Maria Elizabeth Ferreira Garcia (PAM/PEQ/COPPE/UFRJ), com resolução de  $4\text{ cm}^{-1}$  e 8 varreduras. O espectro do acessório para amostras utilizado como referência (background) foi o ar (atmosfera do ambiente). As análises foram realizadas em triplicata para cada filme.

#### 2.4.3 Análise termogravimétrica (TGA) e termogravimetria derivativa (DTG)

A estabilidade térmica das membranas poliméricas foi realizada em um Analisador Termogravimétrico (TA Q50) do laboratório de responsabilidade da professora Dra. Bluma Guenther Soares do Instituto de Macromoléculas (IMA) UFRJ. As análises foram realizadas na faixa de temperatura entre 25 a  $600^{\circ}\text{C}$ , velocidade de aquecimento de  $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , atmosfera de  $\text{N}_2$  (fluxo de  $20\text{mL}/\text{min}$ ). A massa das amostras variou de 9 a 13 mg.

As temperaturas iniciais e intermediárias de degradação foram calculadas a partir das curvas de TGA, onde as temperaturas foram determinadas a partir do desvio da reta tangente traçada a partir da linha base.

As curvas de DTG foram obtidas utilizando o software do Analisador Termogravimétrico (TA Q50) sob as mesmas condições nas quais as curvas de TGA foram feitas.

#### 2.4.4 Difração de raios X (DRX)

As análises foram realizadas no equipamento RIGAKU do Laptec do Instituto de Macromoléculas (IMA) - UFRJ, à temperatura ambiente, elemento Cu com radiação  $\text{K}\alpha$ , com comprimento de onda de  $1,54\text{ \AA}$  e aquisição de dados com passo de  $1^{\circ}$ . A faixa de ângulo  $2\theta$  investigada foi  $5^{\circ}$  à  $60^{\circ}$ .

#### 2.4.5 Difração de raios X em baixo ângulo (SAXS)

As amostras foram estudadas em temperatura ambiente, sob vácuo usando o equipamento Nanostar da BRUKER, localizado no Instituto de Física da USP – São Paulo, com a colaboração do Pr. Dr Karim Dahmouche (IMA-UFRJ). O comprimento de onda utilizado foi  $\lambda = 0.15418 \text{ nm}$  e a distância amostra-detector (que define a faixa de  $q$  – intensidade espalhada investigada) foi 650 mm, permitindo uma varredura entre  $q = 0,13 \text{ nm}^{-1}$  e  $q = 3,3 \text{ nm}^{-1}$ . As amostras são macroscopicamente isotrópicas, logo, as intensidades dependem somente do módulo do vetor de espalhamento  $q$  e não da direção de espalhamento. A intensidade de espalhamento foi normalizada pela subtração do espalhamento de fundo e pela espessura da amostra. Para cada espectro de SAXS um tempo de coleta de duas horas foi escolhido.

#### 2.4.7 Testes de permeação

A permeabilidade de gases puros em filmes poliméricos foi obtida experimentalmente a partir de ensaios de permeação dos gases em regime transiente. As Figuras 12 e 13 apresentam o esquema da unidade de testes e a foto do equipamento localizado no Laboratório de Físico Química do Instituto de Química - UERJ.

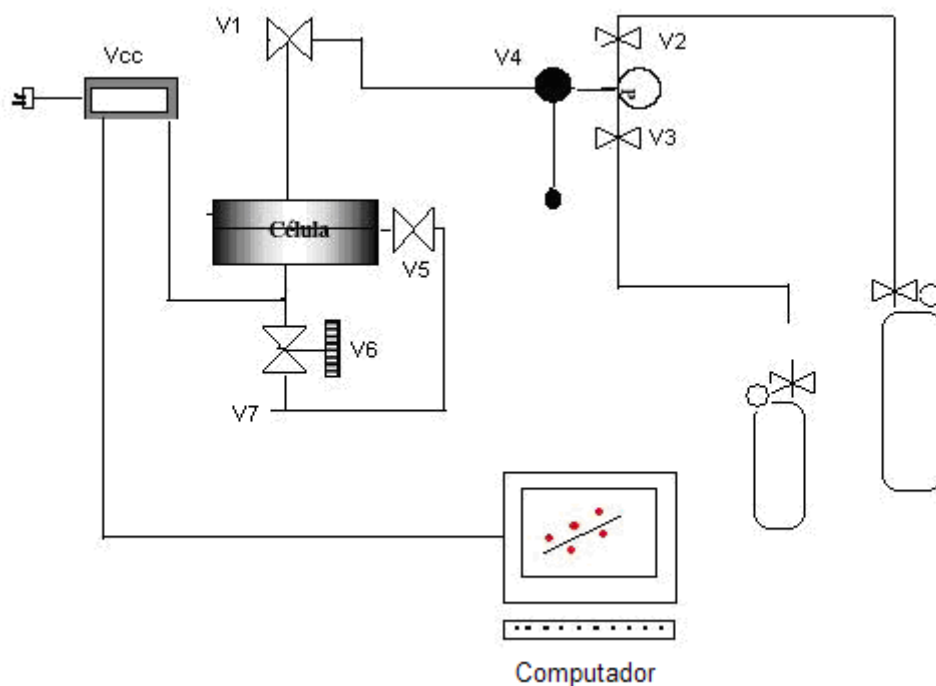


Figura 12: Esquema do processo de permeação de gases

Na Tabela 4 mostra os significados das codificações adotadas no equipamento:

Tabela 4: Codificação das válvulas do equipamento de permeação de gases

<b>Válvula</b>	<b>Função</b>
<b>V1</b>	Válvula esfera do tipo ON/OFF de controle da pressão de alimentação na câmara de permeação
<b>V2</b>	Válvula esfera do tipo ON/OFF de entrada de gás
<b>V3</b>	Válvula esfera do tipo ON/OFF de entrada de gás
<b>V4</b>	Válvula reguladora de pressão acoplada à manômetro
<b>V5</b>	Válvula de vácuo ou alívio da pressão de alimentação
<b>V6</b>	Válvula agulha reguladora de vazão da câmara de Permeado
<b>V7</b>	Saída dos gases para alívio de pressão
<b>Vcc</b>	Sistema de aquisição de dados (transmissor de pressão, voltímetro, registrador da saída do voltímetro com interface para computador)



Figura 13: Equipamento de permeação de gases do laboratório

O filme preparado foi desmoldado e mantido na estufa a vácuo, conforme descrito anteriormente, as bordas foram cortadas no tamanho adequado para o filme ser introduzido na célula. As bordas foram descartadas, pois apresentavam espessura maior que o centro do filme. Após medir a espessura através de um micrômetro digital (Micrometer, z modelo IP65 da Mitutoyo) no centro e em no mínimo mais quatro outros pontos do filme (adotando-se a média destes valores como a espessura reportada, associada a um desvio padrão em cada filme), este foi colocado no sistema, que foi montado de modo a garantir sua total vedação, evitando assim vazamentos de gases entre as câmaras de alimentação e permeado e para a atmosfera.

O sistema não possui um controle de temperatura integrado, assim durante os ensaios, a temperatura do sistema foi monitorada e flutuações eram mitigadas interferindo na temperatura do laboratório. A temperatura reportada para cada ensaio com um padrão de medição de temperatura de 30 em 30 minutos trata-se da média obtida ao longo deste monitoramento, associada a um desvio padrão.

Os valores obtidos experimentalmente foram registrados em um gráfico de pressão na câmara de permeado versus tempo, formando uma curva típica que é utilizada para o cálculo da permeabilidade, conforme mostrado na Figura 14. A região destacada é utilizada para o cálculo da permeabilidade, a partir dessa região é calculada a inclinação da curva.

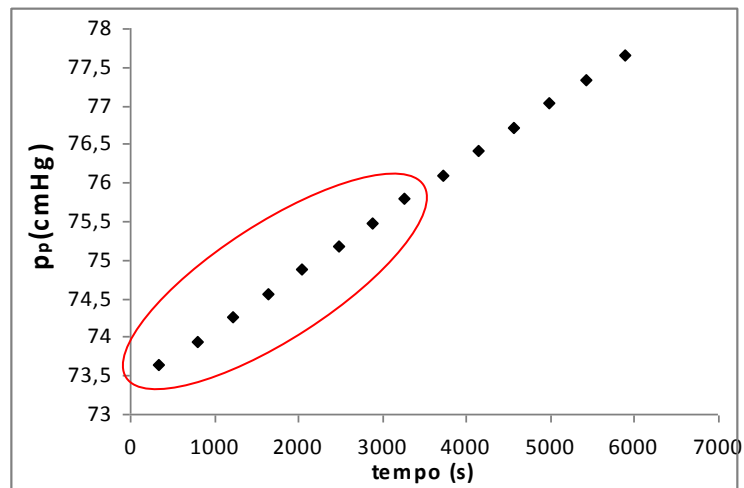


Figura 14: Curva típica de pressão versus tempo.

Os detalhes do tratamento dos dados de permeação para obtenção das permeabilidades encontram-se nos Anexos 1 e 2 desta dissertação. A equação base para o cálculo da permeabilidade obtida pelo tratamento de dados:

$$P = IP \cdot \bar{V}(CNTP) = \frac{dP_p}{dt} \left[ \frac{cmHg}{s} \right] \cdot \frac{V_p [cm^3]}{T[K]} \cdot \frac{273,15(K)}{76cmHg} \cdot \frac{\delta [cm]}{A [cm^2]} \cdot \frac{1}{\Delta P [cmHg]} \quad (8)$$

Onde,  $dP_p/dt$  = a variação inicial da pressão do permeado com o tempo (inclinação inicial das curvas),  $V_p$  é o volume da câmara de permeado,  $T$  é a temperatura do experimento,  $\delta$  é a espessura do filme,  $A$  é a área efetiva de membrana e  $\Delta P$  é a diferença entre pressão na alimentação e a pressão parcial no permeado no início do experimento.

Para a obtenção dos resultados de permeabilidade, foram fixados os valores de volume da câmara de permeado ( $7 \text{ cm}^3$ ), área efetiva de membrana ( $4,9 \text{ cm}^2$ ) e pressão manométrica de alimentação ( $150 \text{ cmHg}$ ), previamente calibrados.

A partir destes dados, e com os valores de temperatura medidos com um termômetro ao lado do equipamento, espessura de membrana e variação do tempo, foram obtidos os valores de permeabilidade. A Tabela 5 mostra a espessura média e desvio padrão medida para todos os filmes.

Tabela 5: Espessura média e desvio padrão para os filmes de PUU1 a PUU4

	<b>Espessura (cm)</b>	<b>Desvio padrão</b>
<b>PUU 1</b>	0,0793	0,001
<b>PUU 2</b>	0,0437	0,004
<b>PUU 3</b>	0,0534	0,002
<b>PUU 4</b>	0,0478	0,004

A Tabela 6 mostra a temperatura média e desvio padrão medida para todos os filmes.

Tabela 6: Temperatura média em Kelvin e desvio padrão para todos os testes com os gases dos filmes PUU1 a PUU4

	<b>PUU 1</b>	<b>PUU 2</b>	<b>PUU 3</b>	<b>PUU 4</b>
<b>CO<sub>2</sub> 1</b>	298,6	299,1	296,6	298,1
<b>Desvio padrão CO<sub>2</sub> 1</b>	0,1	0,2	0,4	0,3
<b>CO<sub>2</sub> 2</b>	299,1	301,4	296,1	297,2
<b>Desvio padrão CO<sub>2</sub> 2</b>	0,3	0,1	0,2	0,2
<b>N<sub>2</sub> 1</b>	298,6	295,7	298,1	297,1
<b>Desvio padrão N<sub>2</sub> 1</b>	0,4	0,3	0,1	0,3
<b>N<sub>2</sub> 2</b>	298,6	296,1	298,1	297,4
<b>Desvio padrão N<sub>2</sub> 2</b>	0,4	0,4	0,2	0,1
<b>CH<sub>4</sub> 1</b>	298,6	298,9	295,3	296,1
<b>Desvio padrão CH<sub>4</sub> 1</b>	0,2	0,3	0,1	0,3
<b>CH<sub>4</sub> 2</b>	298,6	297,4	298,1	297,1
<b>Desvio padrão CH<sub>4</sub> 2</b>	0,4	0,2	0,2	0,4

Outro fator importante no estudo de membranas é a permeabilidade relativa ( $\alpha_{i,j}^{id}$ ), 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 infere o quanto melhor uma membrana separa um componente em relação ao outro.

$$\alpha_{i,j}^{id} = \frac{P_{im}}{P_{jm}} \quad (9)$$

Os testes de permeabilidade para os gases foram realizados em duplicatas para garantir maior confiabilidade aos dados obtidos.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Este capítulo foi organizado de forma a discutir os resultados referentes às caracterizações e testes de permeação realizados durante este trabalho e suas principais conclusões.

#### 3.1 Espectrometria de absorção na região do infravermelho por transformadas de Fourier (FTIR)

A análise permite obter informações sobre a cadeia poliuretânica do filme formado através da identificação dos grupamentos químicos presentes na molécula. A Figura 15 apresenta os espectros de infravermelho dos filmes nas diferentes composições preparadas.

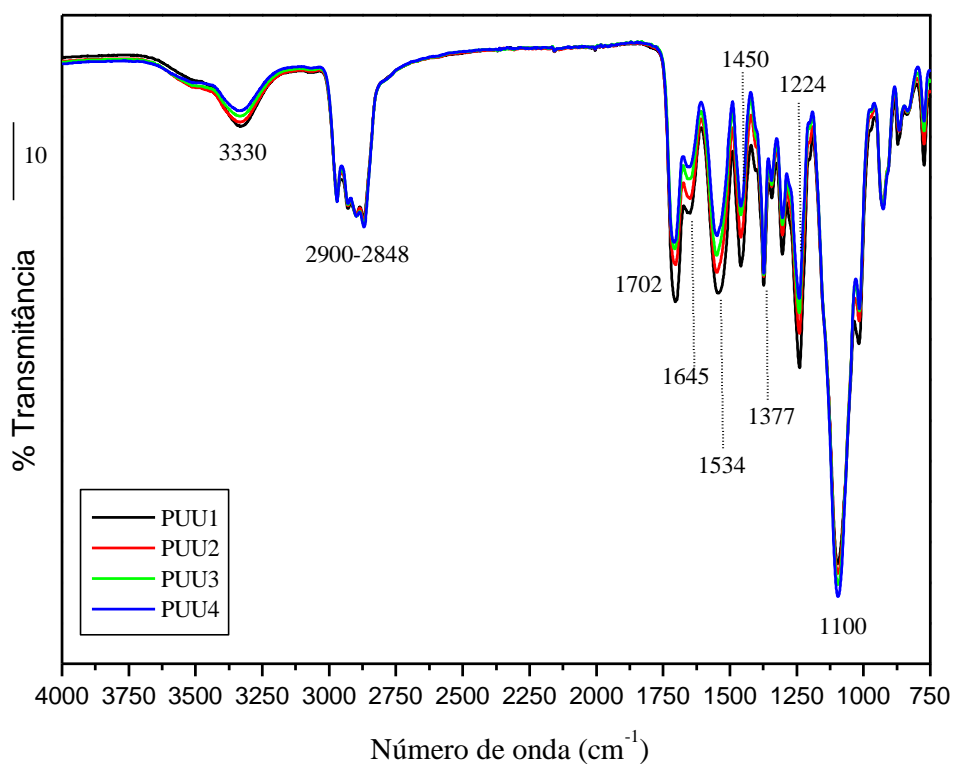


Figura 15: Espectros de infravermelho dos filmes de PUU estudados.

A Tabela 7 apresenta as principais bandas de absorção para os grupos funcionais identificados a partir dos espectros das membranas em suas diferentes composições.

Tabela 7: Principais bandas de absorção para os grupos funcionais identificados na Figura 15.

<b>Número de onda</b>	<b>Atribuição</b>	<b>Referências</b>
3330 cm <sup>-1</sup>	Estiramento ν-N-H	Teo <i>et al.</i> (1997), Ayres <i>et al.</i> (2005)
2990-2848 cm <sup>-1</sup>	Estiramento ν C-H	Teo <i>et al.</i> (1997)
1702-1710 cm <sup>-1</sup>	Estiramento ν C=O (ligação uretânica), Amida I	Teo <i>et al.</i> (1997), Coutinho <i>et al.</i> (2001 e 2008)
1636-1684 cm <sup>-1</sup>	Estiramento ν C=O (Carbonila das amidas e das ligações ureicas e uretânicas), Uréia desordenada	Coutinho <i>et al.</i> (2001 e 2008), Shi <i>et al.</i> (2008), Ning <i>et al.</i> (1996)
1640 cm <sup>-1</sup>	Estiramento C=O, Uréia ordenada	Teo <i>et al.</i> (1997), Coutinho <i>et al.</i> (2001 e 2008), Ning <i>et al.</i> (1996), Wu <i>et al.</i> (2007)
1534 cm <sup>-1</sup>	Estiramento C-N, N-H, Amida II	Ayres <i>et al.</i> (2005), Coutinho <i>et al.</i> (2001 e 2008)
1470-1430 cm <sup>-1</sup>	CH <sub>3</sub> não simétrico	Coutinho <i>et al.</i> (2001 e 2008)
1377 cm <sup>-1</sup>	C-N	Jena <i>et al.</i> (2007)
1224 cm <sup>-1</sup>	Estiramento não simétrico N-CO-O, estiramento C-O-C, Amida III	Jena <i>et al.</i> (2007)
1244-1100 cm <sup>-1</sup>	Estiramento ν -C-O-C (Éter)	Coutinho <i>et al.</i> (2001 e 2008), Su <i>et al.</i> (2002), Li <i>et al.</i> (2011)

É possível observar que ocorre um aumento na intensidade da banda de 1100 cm<sup>-1</sup>, que como identificado na literatura (Su *et al.*, 2002), corresponde ao grupo funcional éter. Com o



aumento do copolímero EG-b-PG, a quantidade de grupos etilênicos aumentaram, logo a formação de ligações do tipo éter foi favorecida.

A Figura 16 apresenta os espectros de absorção dos filmes para todas as composições evidenciando a região entre  $2000 - 1550 \text{ cm}^{-1}$ , referente aos modos vibracionais característicos da carbonila.

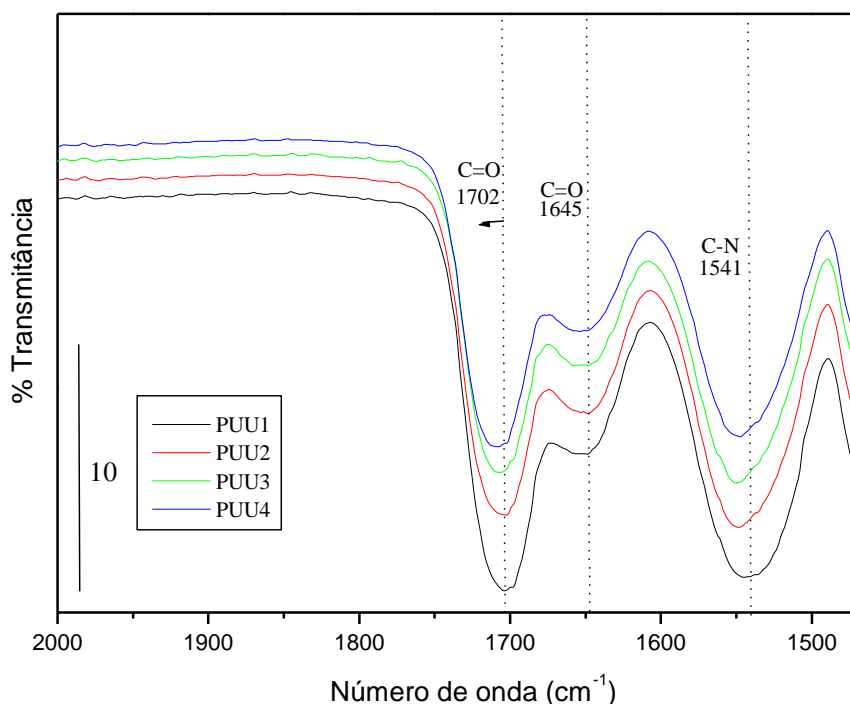


Figura 16: Espectros de infravermelho dos filmes de PUU estudados evidenciando a região entre  $2000 - 1550 \text{ cm}^{-1}$ , referente aos modos vibracionais característicos da carbonila.

A análise da Figura 16 permite observar um ligeiro deslocamento das bandas na região de  $1702 \text{ cm}^{-1}$  para valores maiores ( $1710 \text{ cm}^{-1}$ ) e uma diminuição de intensidade conforme o aumento da quantidade de grupos etilênicos na composição do filme. O aumento do copolímero EG-b-PG, sugere um deslocamento dos grupos uretânicos não associados por ligações de hidrogênio, conforme observado por Coutinho *et al.* (2008) e Wu e Chang (2007). O mesmo ocorre para a banda em  $1541 \text{ cm}^{-1}$ , correspondente ao estiramento da ligação C-N, N-H, e amida II, mostrando deslocamento para números de onda maiores, conforme o aumento do copolímero EG-b-PG.

Conforme registrado na literatura, as estruturas cristalinas possuem um maior ordenamento das cadeias e, conseqüentemente a banda da carbonila uretânica absorve em aproximadamente  $1645\text{ cm}^{-1}$  devido a este ordenamento (Arun *et. al* 2009). Com isso podemos sugerir também que o aumento dos grupos etilênicos confere um maior ordenamento ao material, tornando-o mais cristalino conforme observado na banda da carbonila uretânica absorvendo em aproximadamente  $1645\text{ cm}^{-1}$ .

### 3.2 Análise termogravimétrica (TGA)

As curvas de perda de massa (TG) mostraram um perfil de degradação semelhante para todas as variações do teor de copolímero. Uma pequena perda de massa inicial pode ser atribuída à perda de umidade.

As curvas de TG apresentaram dois estágios discretos de degradação. O primeiro estágio apresentou temperaturas na faixa de  $200^{\circ}$  e  $250^{\circ}$  C, correspondente à degradação das ligações uretânicas e ureicas, presentes nos segmentos rígidos. O segundo estágio apresentou temperaturas de degradação entre  $300^{\circ}\text{C}$  e  $360^{\circ}\text{C}$ , relacionadas aos segmentos flexíveis formados pelos polióis. O final da degradação das membranas ocorreu entre  $400^{\circ}$  e  $425^{\circ}$  C. Verificou-se que a adição do copolímero levou a um aumento nas temperaturas de degradação.

A Figura 17 mostra as curvas de perda de massa (TG) com a influência da variação do teor do copolímero EG-b-PG.

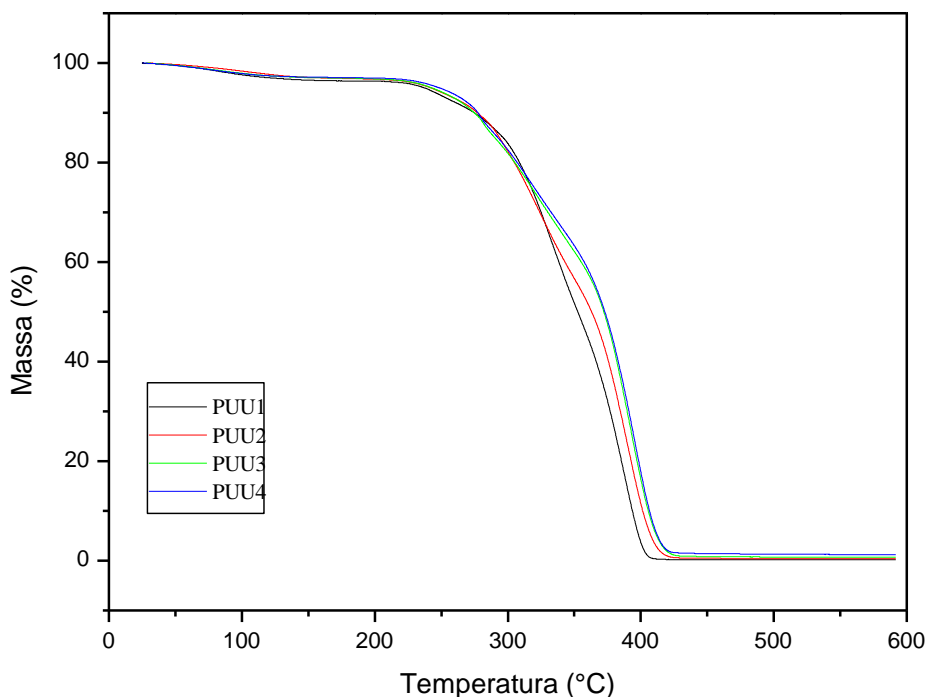


Figura 17: Influência da variação do teor de copolímero EG-b-PG nas curvas de TG

A Tabela 8 apresenta os dados obtidos a partir das curvas da Figura 17, segundo a metodologia proposta no item 2.4.3 desta dissertação, onde as temperaturas iniciais e intermediárias de degradação foram calculadas a partir das curvas de TGA, onde as temperaturas foram determinadas a partir do desvio da reta tangente traçada a partir da linha base.

Tabela 8: Dados obtidos através das curvas de TG

Formulações	$T_{onset}$	$T_{onset2}$
<b>PUU1</b>	200°	310°
<b>PUU2</b>	210°	322°
<b>PUU3</b>	215°	327°
<b>PUU4</b>	220°	338°

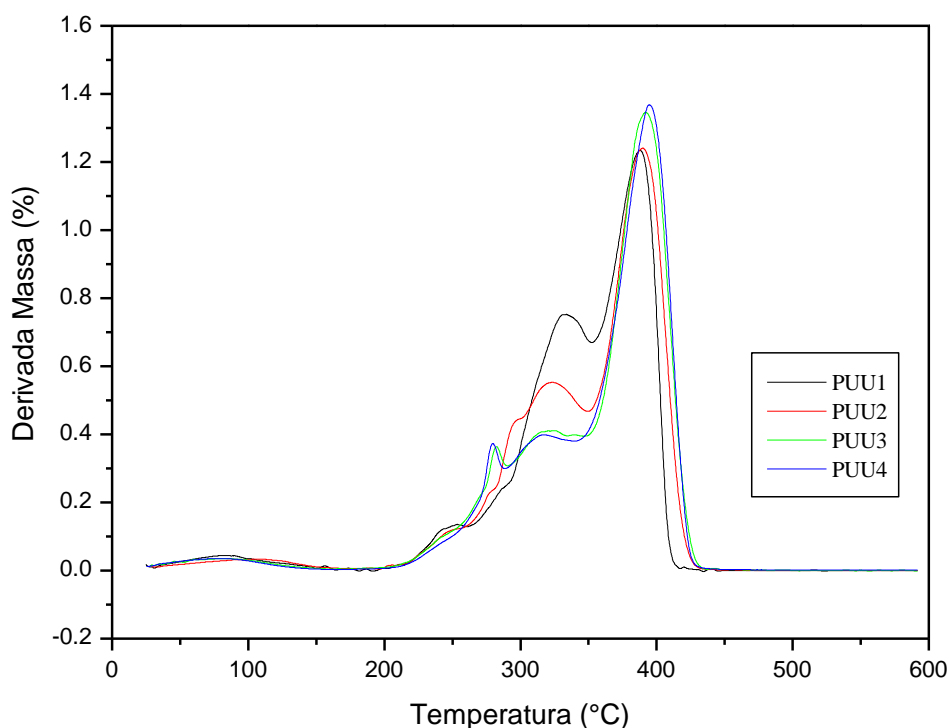
$T_{onset}$ : Temperatura inicial de degradação e  $T_{onset2}$ : temperatura do estágio intermediário.

Como observado na Tabela 8, tanto a decomposição dos grupo rígidos como dos segmentos flexíveis foram deslocados para temperaturas ligeiramente mais elevadas a medida

que se aumenta o teor de grupo EG no material. Esta maior estabilidade pode ser atribuída à intensificação das interações entre esses grupos por interações de hidrogênio entre o oxigênio éter dos segmentos flexíveis e os grupos ureicos rígidos.

### 3.3 Termogravimetria derivativa (DTG)

A Figura 18 mostra o perfil de degradação das curvas de DTG do PPG com a variação do teor de copolímero EG-b-PG:



*Figura 18:* Perfil de degradação das curvas de DTG do PPO com variação do teor de copolímero EG-b-PG

As curvas de DTG mostraram que ocorreu a presença de outros estágios de degradação, bem definidos, que não apareceram nas curvas de TG. O primeiro grupo de picos está relacionado às velocidades máximas de degradação dos segmentos rígidos formados pelas ligações uretânicas e ureicas, com temperaturas na faixa de 230°C e 270°C. O segundo grupo de picos está relacionado com a degradação dos segmentos flexíveis obtidos a partir

dos polióis, com temperaturas entre 310°C e 360°C, como também observado por Coutinho *et al.* (2000, 2001 e 2003) e Santos *et al.* (2009).

É possível observar um ombro na amostra PUU1 (310°C) que pode ser atribuído ao grupo metila presente no PPG e conforme o aumento do teor do copolímero este ombro diminui e se subdivide em outros ombros menores. O aumento do teor do copolímero contribuiu para um aumento de estabilidade térmica, devido ao PEG ser mais estável termicamente que o PPG, como observado pelo deslocamento das temperaturas máximas de decomposição das amostras.

### 3.4 Difração de raios X (DRX)

A Figura 19 mostra os gráficos dos difratogramas dos filmes para todas as composições preparadas:

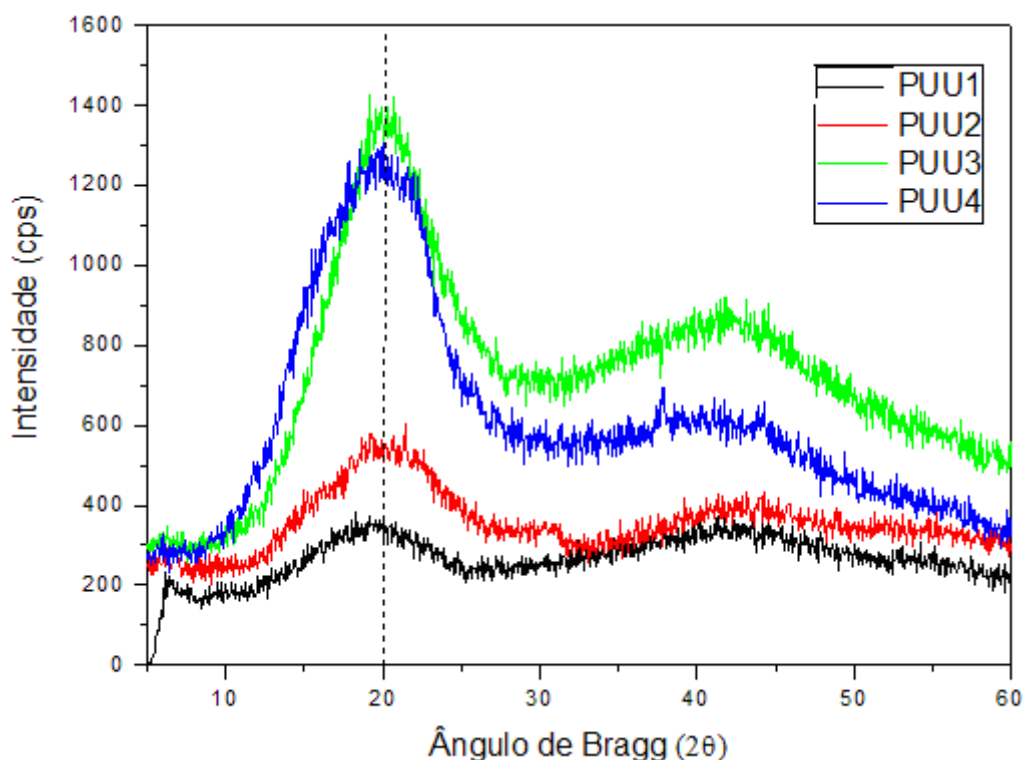


Figura 19: Difratogramas de raios X dos filmes de PUU estudados

Os difratogramas presentes na Figura 19 mostram o halo amorfo característico do poli(glicol propilênico) em  $2\theta = 20^\circ$  e na região de  $2\theta = 30^\circ$  a  $55^\circ$  (Sridhar *et. al* 2006). É possível observar que com o aumento da concentração do copolímero EG-b-PG no filme, ou seja, com o aumento dos grupos glicol etilênico, um ligeiro aumento no grau de ordenamento

da estrutura do material em  $2\theta = 20^\circ$ , devido ao estreitamento (quanto mais fino o pico, maior é o ordenamento) e aumento na intensidade do pico (quanto mais intenso o pico, maior é o volume de fases cristalinas e maior é o ordenamento das fases cristalinas) deste, sugerindo um aumento dos domínios que se ordenaram devido aos grupos etilênicos presentes no PEG conforme referido por Takahashi *et. al* (1996), Canevarolo (1999), Ravi *et. al* (2002), Shanmukaraj *et. al* (2005), Yave *et. al* (2010), Li *et. al* (2011).

### 3.5 Difração de raios X em baixo ângulo (SAXS)

A Figura 20 mostra os espectros SAXS dos filmes para todas as composições preparadas:

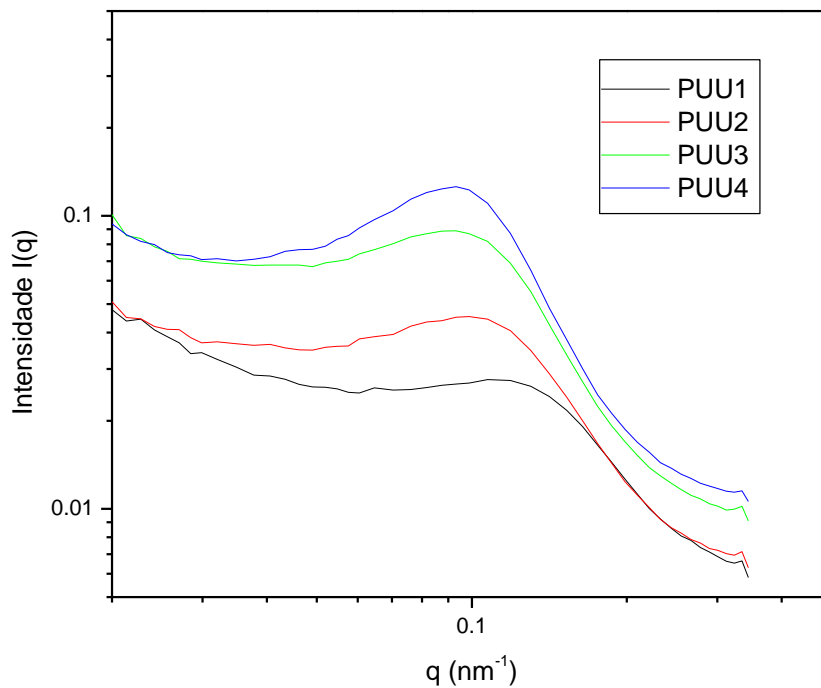


Figura 20: Espectros de SAXS dos filmes de PUU estudados em escala log-log

Para todas as composições os espectros mostram a presença de um pico de interferência cuja posição se desloca para menores valores de  $q$  e cuja largura diminui com o aumento da quantidade do copolímero.

Para a amostra isenta de copolímero (amostra PUU1) a presença do pico de interferência no material revela a existência de uma correlação espacial entre domínios de

tamanho nanométrico, de densidade eletrônica diferente da matriz de PPG. Pode-se sugerir que esses nanodomínios são constituídos de cadeias de polímero contendo grupos uretânicos e ureicos, que apresentam um grau de ordenamento maior (e portanto uma maior densidade) que a matriz de PPG.

Yave *et al.* (2010) ao estudarem membranas à base de copolímero de PEG-PBT para separação de gases, apontam para a caracterização da macroestrutura da membrana por SAXS, observando que não existem domínios cristalinos identificados a baixo ângulo.

À medida que se aumenta o teor de copolímero no material, observa-se uma diminuição da largura do pico e um aumento da sua intensidade (amostras PUU2, PUU3 e PUU4), que sugere um aumento do número de domínios espacialmente correlacionados. Isso pode ser atribuído a maior propensão do PEG ao ordenamento, o que facilita a formação de um maior número de nanodomínios “híbridos”, contendo o copolímero e os grupos uretânicos e ureicos. Além disso, observa-se um deslocamento da posição do pico para menores valores de  $q$  com o aumento do teor do copolímero, que pode ser atribuído ao maior caráter hidrofílico dos domínios “híbridos” imersos na matriz de PPG hidrofóbica devido a presença de PEG nesses domínios. Essa característica levaria a repulsão com a matriz, o que resultaria num aumento da distância entre domínios e, portanto ao deslocamento do pico para ângulos menores. Esse tipo de comportamento já foi observado por SAXS em sistemas poliméricos contendo simultaneamente uma parte hidrofílica e hidrofóbica (Kawaguti *et al.* 2011).

Essas interpretações são consistentes com os resultados de difração de raios X que mostram a ausência de domínios cristalinos no filme.

A fim de obter informações quantitativas sobre o tamanho dos nanodomínios, o grau de correlação espacial entre eles, o modelo de Beaucage foi empregado. A Figura 21 apresenta os ajustes das curvas experimentais às equações (4-7) pelo método dos mínimos quadrados. Pode-se observar um bom ajuste dos difratogramas à equação teórica proposta por Beaucage (equações 4-7). Os parâmetros estruturais ajustados estão apresentados na Tabela 9.

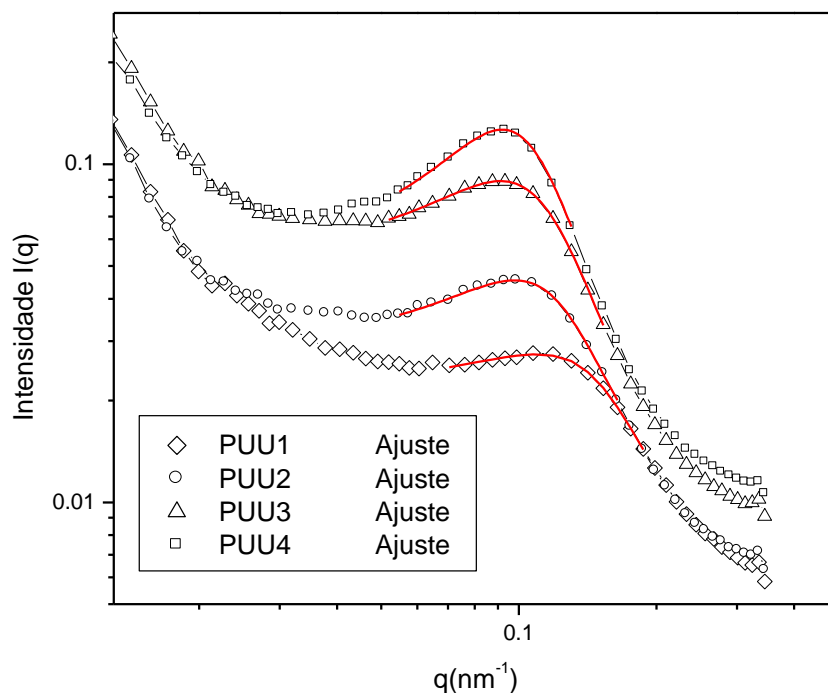


Figura 21: Espectros de SAXS dos filmes em todas as suas composições em escala log-log com seus respectivos ajustes.

Tabela 9: Parâmetros de estrutura dos filmes em todas as suas composições

	$G$	$R_g$	$Ap$	$P$	$K$	$d$
<b>PUU1</b>	0,05	1,4	0,008	4	1,5	3,7
<b>PUU2</b>	0,07	1,6	0,115	4	1,8	4,7
<b>PUU3</b>	0,15	1,5	0,008	4	1,9	5,1
<b>PUU4</b>	0,19	1,5	0,004	4	2,6	5,5

Pode-se verificar que o raio de giro  $R_g$  dos nanodomínios está em torno de 1,5 nm e não sofre modificação significativa de tamanho com o aumento do teor de copolímero. O aumento do valor do fator de compacidade  $k$  (que mede o “grau de correlação” entre nanodomínios) e do valor da constante  $G$  com o teor de copolímero é consistente com o maior número de nanodomínios com o aumento do copolímero, como discutido anteriormente. O aumento da distância  $d$  à medida que o sistema se torna mais rico em grupos EG é também consistente com o deslocamento observado do pico. O valor de  $P$  foi fixado em 4 durante o ajuste, impondo a hipótese de uma interface nítida (lisa) entre os nanodomínios presentes na



estrutura e a matriz de PPG, com uma queda brusca de densidade eletrônica entre o nanodomínio e a matriz (Porod, 1982).

### 3.6 Testes de permeação de gases

A partir de cada filme estudado neste trabalho (PUU1-PUU4), foram preparadas duas membranas isotrópicas densas para ensaios de permeação com CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> e N<sub>2</sub> puros, utilizando o aparato esquematizado na Figura 12 e apresentado na Figura 13. As curvas de pressão no permeado em função do tempo obtidas em cada ensaio são apresentadas no Anexo 2 desta dissertação. As permeabilidades foram calculadas pela Eq. (8), utilizando a inclinação da etapa pseudo-permanente da curva de pressão no permeado em função do tempo (Anexo 2). A metodologia de tratamento das curvas de permeação estão detalhadamente descritas no Anexo 2. As permeabilidades obtidas em cada ensaio encontram-se listadas na Tabela 10.

Tabela 10: Permeabilidades e permeabilidades relativas determinadas com CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> e N<sub>2</sub>

Membrana ( <i>m</i> )	Permeabilidade (Barrer <sup>#</sup> )			Permeabilidade Relativa (Eq. 9)		
	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	N <sub>2</sub>	$\frac{P_{CO_2,m}}{P_{CH_4,m}}$	$\frac{P_{CO_2,m}}{P_{N_2,m}}$	$\frac{P_{CH_4,m}}{P_{N_2,m}}$
<b>PUU1a</b>	86,3	5,7	3,3	15,1	26,1	1,7
<b>PUU1b</b>	88,3	5,8	3,6	15,2	24,5	1,6
<b>PUU2a</b>	96,4	4,7	2,5	20,5	38,6	1,8
<b>PUU2b</b>	91,5	5,0	2,6	18,3	35,2	1,9
<b>PUU3a</b>	144,8	4,4	2,3	32,9	62,9	1,9
<b>PUU3b</b>	138,8	4,2	1,9	33,1	73,1	2,1
<b>PUU4a</b>	174,4	2,9	1,5	60,1	116,2	1,9
<b>PUU4b</b>	177,6	2,8	1,4	63,4	126,8	2,0

<sup>#</sup>1 barrer = 10<sup>-10</sup> cm<sup>3</sup>(STP)/cm<sup>2</sup>.s.cmHg, a e b representam experimentos realizados nas mesmas condições.

As Figuras 22, 23 e 24 mostram a evolução da permeabilidade de N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub> nos quatro filmes estudados, em função da codificação adotada relacionadas com o teor de copolímero no segmento flexível do PU, os pontos mostrados nas figuras, representam a média entre os dois testes realizados.

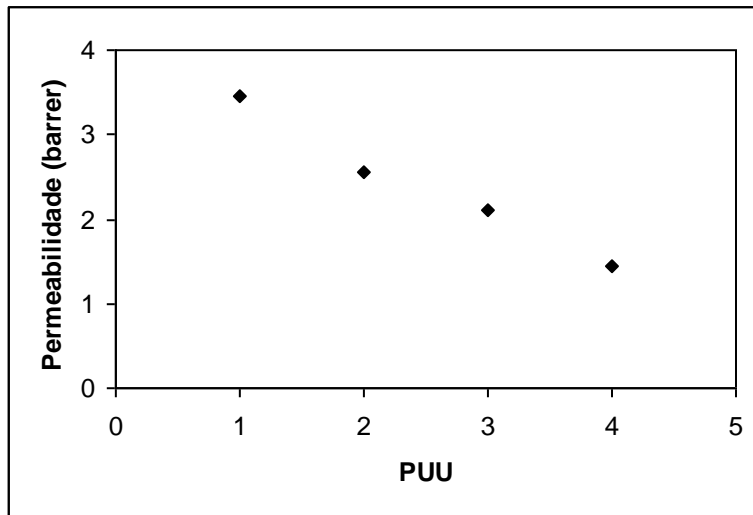


Figura 22: Evolução da permeabilidade de  $N_2$  em função da codificação adotada para as membranas

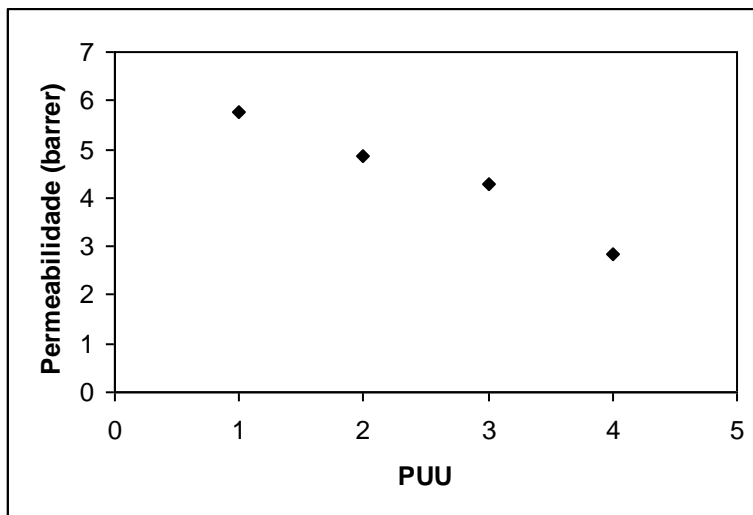


Figura 23: Evolução da permeabilidade de  $CH_4$  em função da codificação adotada para as membranas

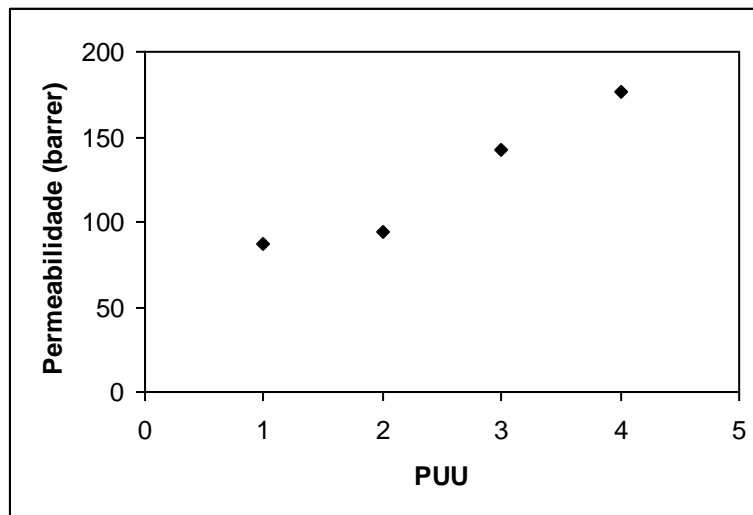


Figura 24: Evolução da permeabilidade de CO<sub>2</sub> em função da codificação adotada para as membranas

A partir da análise das caracterizações discutidas previamente, observou-se que as interações dos grupos EG com os grupos uretânicos e ureicos aumentaram (FTIR), gerando maior ordenamento na estrutura do material como observado por DRX e SAXS. Todos esses efeitos sugerem uma diminuição do coeficiente de difusão e, conseqüentemente, da permeabilidade de todos os gases à medida que se aumenta o teor de EG no filme permeado. Contudo, essa queda na permeabilidade só foi observada para o CH<sub>4</sub> e N<sub>2</sub> (Figuras 22 e 23). Analisando os dados da Tabela 9 e da Figura 24, verifica-se que à medida que o teor de grupos glicol etilênico aumenta, houve um aumento significativo nos valores de permeabilidade para o CO<sub>2</sub>, que alcançou valores da ordem de 170 barrer no filme contendo o maior teor de PEG. Este valor é considerado elevado mesmo para polímeros elastoméricos. Isso se deve provavelmente pela forte interação intermolecular que os grupos EG promovem com as moléculas de CO<sub>2</sub>. O aumento do teor desses grupos na matriz polimérica favorece significativamente a sorção desse gás ácido na matriz, que é a etapa que governa a separação de gases em polímeros elastoméricos.

Em termos de permeabilidade relativa do par CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>, observou-se um aumento significativo dos valores com o aumento do teor de EG, obtendo um valor médio de 61,7 para a membrana PUU4. Em termos de permeabilidade relativa do par CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, também observou-se um aumento significativo dos valores com o aumento do teor de EG, obtendo um valor médio de 121,5 para a membrana PUU4.

A Tabela 11 apresenta uma comparação dos melhores resultados em termo de permeabilidade de CO<sub>2</sub> e permeabilidade relativa levantados na revisão deste trabalho (Tabela 3) e aqueles que se destacaram dentre os resultados obtidos.

Tabela 11: Comparação dos valores de permeabilidade para o CO<sub>2</sub> ( $P_{CO_2}$ ) e permeabilidade relativa revisados na literatura e aqueles considerados mais promissores obtidos neste trabalho

<b>Membranas</b>	<b><math>P_{CO_2}</math> (Barrer)</b>	<b><math>P_{CO_2}/P_{CH_4}</math></b>	<b><math>P_{CO_2}/P_{N_2}</math></b>	<b>Referência</b>
<b>PPU/PEG</b>	69	7,6	-	Li <i>et al.</i> 2011
<b>PEG/PPG</b>	274	-	30	Cong <i>et al.</i> (2010)
<b>PUU4</b>	<b>176</b>	<b>61,7</b>	<b>121,5</b>	Presente trabalho

#1 barrer = 10<sup>-10</sup> cm<sup>3</sup>(STP)/cm<sup>2</sup>.s.cmHg, a e b representam experimentos realizados nas mesmas condições.

O melhor desempenho encontrado na literatura revisada neste trabalho para a permeabilidade relativa CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> foi obtida por Li *et al.* (2011), com valor igual a 7,6 com uma membrana de PPU/PEG. Contudo, o resultado obtido neste trabalho para a permeabilidade relativa CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> foi oito vezes maior que o melhor resultado encontrado.

Em relação à permeabilidade relativa CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, o melhor desempenho encontrado foi obtido por Cong *et al.* (2010), com valor igual a 30 com uma membrana a base de PEG/PPG. Contudo, o resultado obtido nesta dissertação para a permeabilidade relativa CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> foi cerca de quatro vezes maior que o melhor resultado encontrado.

Assim, o filme contendo 25% de PPG e 75% de EG-b-PG, em termos de equivalente-grama, dentro da porção flexível do material (PUU4) mostrou-se promissor no estudo da permeabilidade para o CO<sub>2</sub> devido à forte interação intermolecular que os grupos EG promovem com as moléculas de CO<sub>2</sub> e na separação de CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>.

#### 4. CONCLUSÕES

Dispersões aquosas de poliuretanos, à base de diisocianato de isoforona (IPDI), poli(glicol propilênico) (PPG) e copolímero em bloco à base de PPG e poli(glicol etilênico) (PEG), sintetizadas em trabalho anterior, foram caracterizadas e utilizadas como membranas isotrópicas densas para separação de gases. Os resultados de caracterização dos filmes por FTIR mostraram que ocorreu um ligeiro deslocamento das bandas na região de  $1702\text{ cm}^{-1}$  para valores maiores ( $1710\text{ cm}^{-1}$ ), sugerindo um deslocamento dos grupos uretânicos não-associados por ligações de hidrogênio. Por análise termogravimétrica (TGA) verificou-se que as curvas de perda de massa (TG) mostraram um perfil semelhante, apresentando dois estágios discretos, sendo o primeiro relacionado com a degradação das ligações uretânicas e ureicas, presentes nos segmentos rígidos e o segundo, relacionado à evolução da degradação dos segmentos flexíveis formados pelos polióis. Nas curvas das derivadas (DTG), foi possível identificar a presença de mais estágios de degradação imperceptíveis nas curvas de TG e que o aumento do teor dos segmentos de PEG deslocou a evolução da degradação para temperaturas mais altas. Por difração de raios X (DRX) foi possível identificar que o aumento no teor de segmentos provenientes do PEG nas formulações elevou a proporção dos domínios cristalinos, devido ao aumento na intensidade e estreitamento nos picos correspondentes. Nas análises em baixo ângulo (SAXS), os espectros mostraram a presença de um pico de interferência, cuja posição se deslocou para menores valores e cuja largura diminuiu com o aumento da quantidade do copolímero, revelando uma correlação espacial entre domínios de tamanho nanométrico, de densidade eletrônica diferente da matriz de PPG. À medida que se aumentou o teor de copolímero ocorreu uma diminuição da largura do pico e um aumento da sua intensidade o que sugere um aumento do número de domínios espacialmente correlacionados.

Os resultados de permeabilidade dos filmes para o  $\text{CO}_2$  mostraram que o aumento da quantidade de copolímero elevou o valor da permeabilidade, sendo atribuído ao fato do grupo glicol etilênico interagir favoravelmente com as moléculas de  $\text{CO}_2$ . Em relação aos gases  $\text{CH}_4$  e  $\text{N}_2$ , ocorreu uma diminuição dos valores de permeabilidade, sendo atribuído à redução do coeficiente de difusão à medida que se aumenta o ordenamento das cadeias com o aumento do teor de segmentos de EG. Em termos de permeabilidade relativa, o par  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  apresentou um valor médio de 61,7 para a membrana contendo o maior teor de segmentos de PEG e, em termos de permeabilidade relativa do par  $\text{CO}_2/\text{N}_2$ , obteve-se um valor médio de 121,5 também

para a mesma amostra, sendo valores superiores aos encontrados na literatura para os testes realizados com gases puros.

As dispersões aquosas de poliuretanos à base de PPG e PEG mostraram-se promissoras no estudo da permeabilidade para o CO<sub>2</sub>, devido à forte interação intermolecular que os grupos EG promovem com as moléculas de CO<sub>2</sub>, e na separação de CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> e de CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> com a obtenção de valores superiores aos encontrados na literatura estudada. Assim, um aumento do teor de grupos EG, sem a formação de domínios cristalinos no filme formado torna o material um potencial no estudo de membranas para a separação de gases, como apontado por esta dissertação.

## 5. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Estudar a síntese da dispersão aquosa com diferentes teores mais elevados de poli(glicol etilênico);

Estudar utilizar precursores de líquidos iônicos como agente de neutralização, visando aumentar a estabilidade da suspensão poliuretânica, aumentar a solubilidade de CO<sub>2</sub> e reduzir a formação de domínios cristalinos e problemas de plastificação;

Propor a introdução de nanocargas no filme visando reforçar as propriedades mecânicas para a aplicação em permeação de gases sem prejuízo na permeabilidade do CO<sub>2</sub>;

Caracterização destes materiais tanto morfológica como mecânica, estrutural e térmica;

Estudo da aplicação do material na permeação de misturas envolvendo CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> e outros hidrocarbonetos leves);

Avaliar a influência da temperatura e das pressões sobre os resultados de permeação de gases nos filmes estudados;

Estudo da modelagem dos dados no campo da termodinâmica e da transferência de massa, visando o aprimoramento da técnica e o refino dos resultados.

## REFERÊNCIAS

- ALMEIDA, A. E. F. S., FERREIRA, O. P., Poliuretana derivada de óleos vegetais exposta ao intemperismo artificial, *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v.16, n.3, p. 252-256, 2006.
- ARUN, A. ; GAYMANS, R. J. Hydrophilic poly(ethylene oxide) – aramide segmented block copolymers. *European Polymer Journal*, v.45 , p 2858-2866, 2009.
- AYRES, E. ; ORÉFICE, R. L.; MANSUR, H. S. Anais do 8º Congresso Brasileiro de Polímeros, São Paulo, Brasil, 2005.
- BAKER, R. W., *Membrane Technology and Applications*, 2 ed., John Wiley & Sons, 2004.
- BARA, J. E., CAMPER, D. L., GIN, R. D., Room temperature ionic liquids and composite materials: platform technologies for CO<sub>2</sub> capture, *Acc. Chem. Res.*, v. 43, p. 152-159, 2010.
- BARBOZA, E., M., Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós Graduação em Química – UERJ, Avaliação das propriedades de barreira a gases de membranas obtidas a partir de dispersões aquosas à base de poliuretanos e argila, 2011.
- BEAUCAGE G. *J Appl Crystallography*, 28: 717, 1995.
- BEAUCAGE, G., ULIBARRI, T. A., BLACK, E. P., SCHAEFER, D. W., *Hybrid Organic–Inorganic Composites*, ed. J. E. Mark, C. Y.-C. Lee and P. A. Bianconi, Am. Chem. Soc. Symp. Proc., ACS, Washington, 1995, vol. 585, p. 97.
- BHIDE, B. D., VOSKERICYAN, A., STERN, S. A., et al., “Hybrid Processes from the Removal of Acid Gases from Natural Gas”, *Journal of Membrane Science*, v. 140, p. 27-49, 1998.
- BASU, S., CANO-ODENA, A., VANKELECOM, IVO., Asymmetric membrane based on Matrimid and polysulphone blends for enhanced permeance and stability in binary gás (CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>) mixture separations, *Separation and Purification Technology*, 75, p.15 – 21, 2010.
- CAKIC, S.,M., STAMNKOVIC, J., V., DJORDJEVIC, D., M., RISTIC, I., Synthesis and degradation profile of cast films of PPG-DMPA-IPDI aqueous polyurethane dispersions based on selective catalysts, *Polymer Degradation and Stability* 94, p. 2015-2022, 2009.
- CANEVAROLO, Jr. S. V., *Técnicas de caracterização de polímeros*, Editora Artliber, 1999.
- CARVALHO, P.J., ALVAREZ, B. S., COUTINHO, J. A. P., Specific solvation interactions of CO<sub>2</sub> on acetate and trifluoroacetate imidazolium based ionic liquids at high pressures, *Journal Phys. Chem.*, v. 113, p. 6803-6812, 2009.
- CASSU, S., N., FELISBERTI, M., I., Comportamento Dinâmico-Mecânico e relaxações em polímeros e blendas poliméricas, *Química Nova*, vol. 28, n.2, p. 255-263, 2005.



CONG, H., YU, B., Aminosilane cross-linked PEG/PEPEG/PPEPG membranes for CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> separation, *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 49, n.19, p. 9363-9369, 2010.

COUTINHO, F.,M.,B., DELPECH, M., C., Degradation profile of films cast from aqueous polyurethane dispersions, *Polymer Degradation and Stability* 70, p. 49-57, 2000.

COUTINHO, F. M. B. ,DELPECH, M. C., ALVES, L., S., Anionic waterborne polyurethane dispersions based on hydroxyl-terminated polybutadiene and poly(propylene glycol): Synthesis and characterization. *Journal of Applied Polymer Science*, 80, p. 566-572, 2001.

COUTINHO, F.,M.,B., DELPECH, M., C., ALVES, T., L., FERREIRA, A., A., Degradation profile of cast films of polyurethane and poly(urethane-urea) aqueous dispersions based on hydroxyl-terminated polybutadiene and different diisocyanates, *Polymer Degradation and Stability* 81, p. 19-27, 2003.

COUTINHO, F.M.C.; DELPECH, M.C., SANTOS, C.C., ALMEIDA, R.B.L. Dispersões aquosas poliuretânicas à base de copolímeros em bloco de poli(glicol etilênico) e poli(glicol propilênico) para aplicação como revestimentos. 17<sup>o</sup> CBECImat – Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2006.

COUTINHO, F. M. B. ; DELPECH, M. C.; SANTOS, C. C.; ALMEIDA, R. B. L. Síntese e caracterização de dispersões aquosas de poliuretanos à base de copolímeros em bloco de poli(glicol etilênico) e poli(glicol propilênico). *Química Nova*, v. 31, n<sup>o</sup> 6, p. 1437-1443, 2008.

DORTMUNDT, D., DOSHI, K., Recent Developments in CO<sub>2</sub> Removal Membrane Technology, UOP LLC, 1999.

GOMES, D., PEINEMANN, K. V., NUNES, S. P., KUJAWSKI, W., KOZAKIEWICZ, J., Gas transport properties of segmented poly(ether siloxane urethane urea) membranes, *Journal of Membrane Science*, v.281, p.747–753, 2006.

GUINIER A., Fournet G. Small angle scattering of X-rays, New York, John Wiley & Sons, p. 268, 1955.

GUNATILLAKE, A. P., MARTIN,D. J., MEIJS, G. F., MCCARTHY, S. J., ADHIKARI R., Designing biostable polyurethane elastomers for biomedical implants, *Australian Journal of Chemistry*, v.56, p.545-557, 2003.

GUPTA, T., PRADHAN N. C., ADHIKARI, B., Separation of phenol from aqueous solution by pervaporation using HTPB-based polyurethaneurea membrane, *Journal of Membrane Science*, v.217, p. 43–53, 2003.

HABERT, A. C., BORGES, C. P., NOBREGA, R., Processos de Separação por Membranas, 1 ed. Rio de Janeiro, Editora E-papers, 2006.

HAO, J., RICE, P. A., STERN, S.A., et al., “Upgrading Low-Quality natural Gas With H<sub>2</sub>S and CO<sub>2</sub> Selective Membranes. Part I. Process Design and Economics of Membrane Stages without Recycle Streams”, *Journal of Membrane Science*, v. 209, p. 177-206, 2002.

- HEIJBOER, J., *Journal of Polymer Material*, 6, 11, 1977
- JENA, K., K., CHATTOPADHYAY, D., K., RAJU, K.,V.,S.,N., Synthesis and characterization of hyperbranched polyurethane-urea coatings. *European Polymer Journal*, 43, p. 1825-1837, 2007.
- KAWAGUTI, C. A., DAHMOUCHE, K., GOMES, A.S., Nanostructure and properties of proton-conducting sulfonated poly(ether ether ketone) (SPEEK) and zirconia–SPEEK hybrid membranes for direct alcohol fuel cells: effect of the nature of swelling solvent and incorporation of heteropolyacid, *Society of Chemical Industry*, v. 61, p. 82-92, 2011.
- KIM, C. K., KIM, B. K., *Journal of Applied Polymer Science*, v. 43, p. 2295-2266, 1991.
- LAMBA, N.M.K.; WOODHOUSE, K.A.; COOPER S.L. *Polyurethanes in Biomedical applications*. CRC Press, p. 277, 1998.
- LI, C., Y., CHIU, W., Y., DON, T., M., Preparation of polyurethane dispersions by miniemulsion polymerization. *Journal of Polymer Science*, 43, p. 4870-4881, 2005.
- LI, H.; FREEMAN, B. D.; EKINER, O. M. Gas permeation properties of polyurethane-urea)s containing different polyethers. *Journal of Membrane Science*, v. 369, p. 49-58, 2011.
- LUCAS, E. F., SOARES, B., MONTEIRO, B., *Caracterização de polímeros*, Editora e-papers, série Instituto de Macromoléculas, 2001.
- MADBOULY, S. A., OTAIGBE J. U., Recent advances in synthesis, characterization and rheological properties of polyurethanes and POSS/polyurethane nanocomposites dispersions and films, *Progress in Polymer Science*, v.34, p.1283–1332, 2009.
- NING, L., WANG, D., N., KANG, Crystallinity and hydrogen bonding of hard segments in segmented poly(urethane urea) copolymers. *Polymer* vol 37, No 16, p 3577-3583, 1996.
- PINCHUK, L. A review of the biostability and carcinogenicity of polyurethanes in medicine and the new generation of “biostable” polyurethanes, *Journal of Biomaterials Science Polymer Edition*, v.6, p.225-267, 1996.
- POROD G., *General theory in small angle X-ray scattering*. London: Academic Press; 1982.
- RAVI, N., MITRA, A., HAMILTON, P., HORKAY, F., Characterization of the network properties of poly(ethylene glycol)-acrylate hydrogels prepared by variations in the ethanol – water solvent composition during crosslinking copolymerization, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 40, p. 2677-2684, 2002.
- REIJERKERK, S., JORDANA, R., NIJMEIJER, K., WESSLING, M., Highly hydrophilic, rubbery membranes for CO<sub>2</sub> capture and dehydration of flue gas, *International Journal of Greenhouse Gas Control* 5, p. 26-36, 2011.

SANTOS, C., C., DELPECH, M., C., COUTINHO, F., M., B., Thermal and mechanical profile of cast films from waterborne polyurethanes based on polyether block copolymers, *Journal Material Science* 44, p. 1317-1323, 2009.

SHANMUKARAJ, D., MURUGAN, R., Characterization of PEG: LiClO<sub>4</sub> + SrBi<sub>4</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>15</sub> nanocomposite polymer electrolytes for lithium secondary batteries. *Journal of Power Sources*, 149, p. 90-95, 2005.

SHI, Y., ZHAN, X., LUO, Z., ZHANG, Q., CHEN, F., Quantitative IR characterization of urea groups in waterborne polyurethanes. *Journal of Polymer Science*, 46, p. 2433-2444, 2008.

SILVERSTEIN, R. M.; BASSIER, G. C.; MORRIL, T.C. *Spectrometric Identification of Organic Compounds*. John Wiley & Sons, 5<sup>a</sup> ed, 2007.

SPERLING, L., H., *Interpenetrating Polymer Network*; ACS: Washington, DC, 1994.

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

SU, Y.; LIU, H.; WANG, J.; CHEN, J. Study of salt effects on the micellization of PEO-PPO-PEO block copolymer in aqueous solution by FTIR spectroscopy. *Langmuir* 18, p. 865-971, 2002.

TAKAHASHI, T., HAYASHI, N., HAYASHI, S., Structure and properties of shape-memory polyurethane block copolymers, *Journal of Applied Polymer Science* 60, p. 1061-1069, 1996.

TEO, L., S., CHEN, C., Y., KUO, J., F., Fourier Transform Infrared Spectroscopy study on effects of temperature on hydrogen bonding in amine-containing polyurethanes and poly(urethane-urea)s. *Macromolecules*, 30, p. 1793-1799, 1997.

UCHYTIL, P., SCHAUER, J., PETRYCHOVYCH, K., SETNICKOVA, S. Y., Ionic liquid membranes for carbon dioxide – methane separation, *Journal of Membrane Science*, v. 383, p.262-271, 2011.

VILAR, Walter D.; *Química e tecnologia dos poliuretanos*. Rio de Janeiro: Vilar Consultoria Técnica, 3<sup>a</sup> Ed, 400p, 2002.

WETTON, R. E. *Developments in Polymer Characterization*; Elsevier Applied Sci. Publishers: London, p. 179, 1986.

WU, I.D; CHANG, F. C. Determination of the interaction within polyester-based solid polymer electrolyte using FTIR spectroscopy. *Polymer* 48, p. 989-996, 2007.

WUNDERLICH, B., *Thermal Characterization of Polymer Materials*; Academic Press Inc.: New York, vol. 1, p. 305, 1997.

YAVE, W., CAR, A., FUNARI, S., NUNES, S. e PEINEMANN, K., CO<sub>2</sub> – Philic Polymer Membrane with Extremely High Separation Performance, *Macromolecules* 43, p. 326-333, 2010.

ZAIONCZ, S., DAHMOUCHE, K., SOARES, B. G., SAXS Characterization of new nanocomposites based on epoxy resin/ siloxane/ MMA/ acrylic acid hybrid materials, *Macromolecular Materials and Engineering* 295, p. 243-255, 2010.

## ANEXO 1

### Tratamento dos dados de permeação para o cálculo do coeficiente de permeabilidade

A medida experimental do procedimento se resume no acompanhamento da elevação da pressão na câmara de permeado ao longo do tempo. O procedimento, portanto, é baseado na modelagem de transferência de massa de moléculas do gás que se encontram nas condições 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, à 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. Adotado esta região da célula de permeação 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 à quantidade de matéria de gás  $i$  que atravessa a membrana por unidade de tempo:

$$\frac{dn_i}{dt} = N_i^m \cdot A \quad (\text{a1})$$

Onde,  $n_i$  = a quantidade de matéria de gás  $i$  presente no volume de permeado " $V_p$ ",  $A$  é a área de membrana e  $N_i^m$  é o fluxo total de quantidade de matéria de gás  $i$  que passa pela membrana.

No contexto do experimento de permeação desenvolvido neste trabalho, foram feitas as seguintes considerações:

- Consideração 1 : fase gasosa formada apenas pelo componente " $i$ ".
- Consideração 2: Nas condições do permeado, o gás " $i$ " comporta-se como um gás ideal, logo:

$$n_i = \frac{P_p \cdot V_p}{RT} \quad (\text{a2})$$

Onde,  $P_p$  = a pressão na câmara de permeado.

Como o problema é isotérmico e o volume da câmara ( $V_p$ ) é constante, tem-se:

$$\frac{V_p}{RT} \frac{dP_p}{dt} = N_i^m \cdot A \quad (\text{a3})$$

Utilizando o filme polimérico que forma a membrana como volume de controle e realizando um balanço de quantidade de matéria ao longo da espessura da membrana para um componente “i”, obtém-se:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + \nabla \cdot N_i^m = R_i \quad (\text{a4})$$

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. Novamente no contexto do experimento de permeação desenvolvido neste trabalho, podendo assumir as seguintes considerações adicionais:

- Consideração 3: Não ocorre reação química ao longo do volume de controle.
- Consideração 4: Fluxo unidirecional → espessura da membrana muito menor que as demais dimensões do filme.
- Consideração 5: Durante a parte linear da curva de permeação de gases (tempos curtos) as variações de pressão no permeado afetam muito pouco o fluxo transmembrana → Regime pseudo permanente:

$$\nabla N_i^m = \frac{\partial N_i^m}{\partial z} \approx 0 \rightarrow N_i^m \approx cte \quad (\text{a5})$$

$$N_i^m = -D_{im} \frac{\partial C_i}{\partial z} + x_i (N_i^m + N_p^m) \quad (\text{a6})$$

Onde,  $D_{im}$  = o coeficiente de difusão do gás no polímero,  $N_p^m$  = fluxo total de quantidade de matéria de polímero i que passa pela membrana e  $D_{im}$  = a fração molar de gás i em uma dada posição da espessura do filme ( $\delta$ ).

- Consideração 6: Como a solubilidade de gases em polímeros é baixa, o termo convectivo é bem menor do que o termo difusivo em toda espessura da membrana, isto é:

$$x_i(N_i^m + N_p^m) \ll -D_{im} \frac{\partial C_i}{\partial z}$$

$$N_i^m = -D_{im} \frac{\partial C_i}{\partial z} \quad (a7)$$

- Consideração 7: Coeficiente de difusão ( $D_{im}$ ) constante ao longo da membrana;

Integrando a equação (a4) ao longo da espessura da membrana tem-se:

$$N_{im} = \frac{D_{im}}{\delta} (C_i^a - C_i^p) \quad (a8)$$

Onde,  $C_i^a$  e  $C_i^p$  são concentrações do componente “i” na membrana pelo lado da alimentação e do permeado, respectivamente.

Pelo equilíbrio termodinâmico, tem-se:

$$C_i^a = S^a \cdot P_i^a \quad (a9)$$

$$C_i^p = S^p \cdot P_i^p \quad (a10)$$

Onde, S = o coeficiente de solubilidade e  $P_i$  = pressão parcial do componente “i”. Os sobrescritos a e p referem-se ao lado da alimentação e do permeado, respectivamente. Como os gases estão puros em ambos os lados da membrana  $P_i = P$ .

- Consideração 8: O coeficiente de solubilidade é aproximadamente igual em ambos os lados da membrana.

Substituindo as equações (a9) e (a10) na equação (a8) tem-se:

$$N_i^m = \frac{D_{im}}{\delta} \cdot S(P^a - P^p) \quad (a11)$$

Onde,  $\delta$  = a espessura da membrana.

Substituindo (a11) na equação (a3), tem-se:

$$\frac{V_p}{RT} \frac{dP_p}{dt} = \frac{SD_{im}}{\delta} A(P^a - P^p) \quad (a12)$$

Definindo  $(P^a - P^p)$  como  $\Delta P$  e  $S \cdot D_{im}$  como a permeabilidade (IP) do gás no polímero puro, pode-se reescrever a eq. (a12) da seguinte forma:

$$IP = \frac{dP_p}{dt} \frac{V_p}{RT} \frac{\delta}{A} \frac{1}{\Delta P} \quad (a13)$$

Normalizando a permeabilidade para que este valor seja independente das condições operatórias, define-se como estado de referência a CNTP. Assim, utilizando a permeabilidade normalizada, deve-se utilizar  $\Delta P$  em cmHg e o fluxo é dado em  $\text{cm}^3$  (CNTP)/ $\text{cm}^2 \cdot \text{S}$ . Para recuperar o fluxo em termos nobres deve-se dividir o valor encontrado pelo volume na CNTP, então:

$$P = IP \cdot \bar{V}(CNTP) = \frac{dP_p}{dt} \left[ \frac{\text{cmHg}}{\text{s}} \right] \cdot \frac{V_p [\text{cm}^3]}{T[\text{K}]} \cdot \frac{273,15(\text{K})}{76\text{cmHg}} \cdot \frac{\delta[\text{cm}]}{A[\text{cm}^2]} \cdot \frac{1}{\Delta P[\text{cmHg}]} \quad (a14)$$

Onde,  $dP_p/dt$  é a variação inicial da pressão do permeado com o tempo (inclinação inicial das curvas),  $V_p$  é o volume da câmara de permeado,  $T$  é a temperatura do experimento,  $\delta$  é a espessura do filme,  $A$  é a área efetiva de membrana e  $\Delta P$  é a pressão parcial na alimentação menos a pressão parcial no permeado.



## ANEXO 2

### Tratamento das curvas de permeabilidade

Os dados obtidos através dos testes de permeação são plotados em um gráfico de  $\Delta P$  (final menos inicial) versus tempo. A Figura a1 mostra a representação deste gráfico:

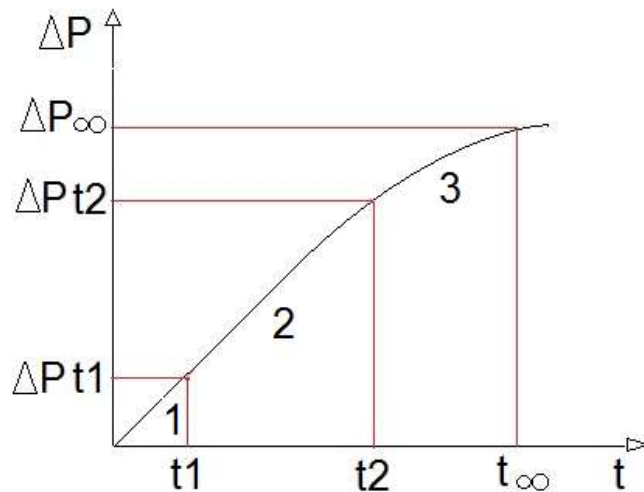


Figura a1: Representação esquemática da curva típica  $\Delta P$  em função do tempo

A curva é então dividida em três partes:

- Primeira etapa (1), partindo de um tempo  $t$  igual a zero até um tempo  $t_1$  qualquer, representa a primeira frente de difusão atravessando o filme não plastificado (etapa fundamentalmente transiente);
- Segunda etapa (2), partindo do tempo  $t_1$  até um tempo  $t_2$  qualquer, caracteriza o fluxo pseudo-permanente. A frente de difusão de gás já atravessou toda a espessura do filme plastificando-o, entretanto os níveis de pressão no vaso permeado, que crescem linearmente com o tempo, ainda não afetam significativamente o fluxo do gás;
- Terceira etapa (3), partindo do tempo  $t_2$  em diante, apresenta um comportamento exponencial, indicando que a pressão no vaso de permeado alcançou valores elevados o suficiente para alterar continuamente o fluxo do gás até que seja atingido o equilíbrio entre os vasos.

Para a reta (1):  $t \leq t_1$ ,  $\Delta P = k_1 \cdot t$  (a15)

Para a reta (2):  $t_1 \leq t \leq t_2$ ,  $\Delta P = \alpha + \beta t$  (a16)

Contudo, para garantir que as curvas das etapas (1) e (2) se encontrem em  $t_1$ , igualamos as Eqs. (a15) e (a16) em  $t_1$ , isto é:

$$k_1 \cdot t_1 = \alpha + \beta t_1 \therefore k_1 = \frac{\alpha}{t_1} + \beta \quad (a17)$$

Logo, a Eq. (a15) pode ser reescrita como:

$$\Delta P = \left( \frac{\alpha}{t_1} + \beta \right) \cdot t \quad (a18)$$

Para a exponencial (3)  $t \geq t_2$ ,

$$\Delta P = \Delta P^\infty - (\Delta P^\infty - \Delta P_{t_2}) \cdot \exp[-k(t - t_2)] \quad (a19)$$

Contudo, para garantir que as curvas das etapas 2 e 3 se encontrem em  $t_2$ , substituímos  $\Delta P_{t_2}$  na Eq. (a19) por  $\alpha + \beta t_2$  (Eq. a16).

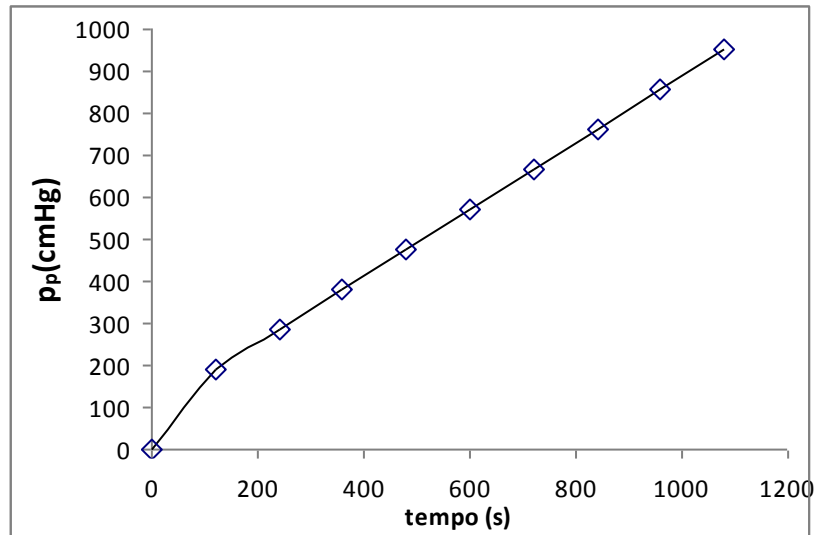
Assim, os parâmetros a serem ajustados em cada curva obtida são:  $\Delta P^\infty, k, t_2, \alpha, \beta$ .

Onde o parâmetro  $\beta$  está associado à derivada representada na equação (a14):

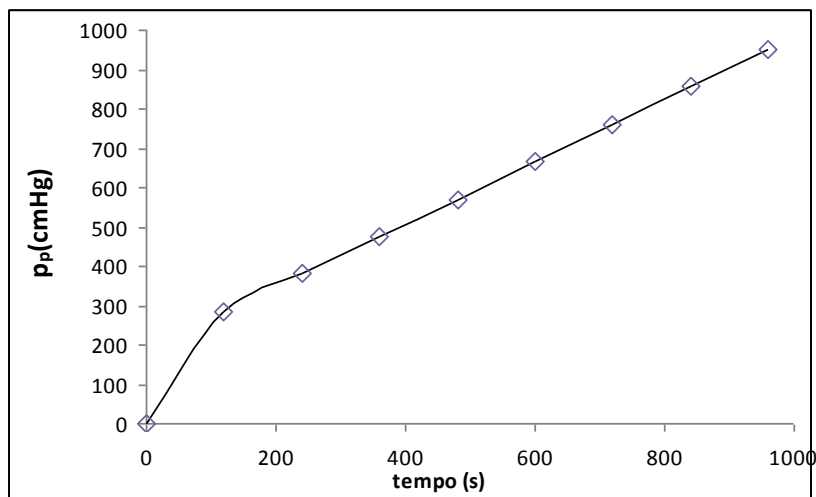
$$P = IP \cdot \bar{V}(CNTP) = \frac{dP_p}{dt} \left[ \frac{cmHg}{s} \right] \cdot \frac{V_p [cm^3]}{T[K]} \cdot \frac{273,15(K)}{76cmHg} \cdot \frac{\delta [cm]}{A [cm^2]} \cdot \frac{1}{\Delta P [cmHg]} \quad (a14)$$

### A3.1 Membrana PUU1

As Figuras de a2 a a7, representam as curvas de pressão da câmara do permeado em função do tempo obtido nos ensaios com CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> e N<sub>2</sub>, para o filme PUU1:



*Figura a2:* Pressão da câmara de permeado em função do tempo obtido no ensaio de permeação de CO<sub>2</sub> na membrana PUU1 a 298,6 K. Símbolos referem-se aos dados experimentais e a linha sólida refere-se aos valores calculados pelo modelo ajustado (Eqs. a15-a19)



*Figura a3:* Pressão da câmara de permeado em função do tempo obtido no ensaio de permeação de CO<sub>2</sub> na membrana PUU1 a 299,1 K. Símbolos referem-se aos dados experimentais e a linha sólida refere-se aos valores calculados pelo modelo ajustado (Eqs. a15-a19)

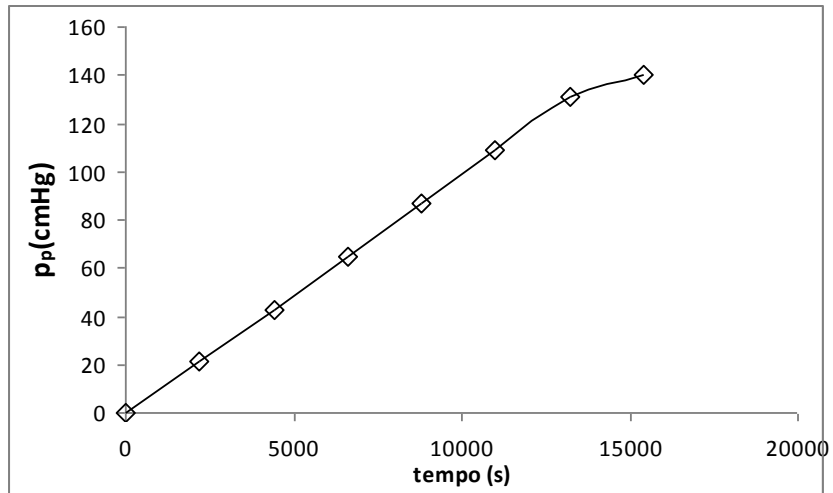


Figura a4: Pressão da câmara de permeado em função do tempo obtido no ensaio de permeação de N<sub>2</sub> na membrana PUU1 a 298,6 K. Símbolos referem-se aos dados experimentais e a linha sólida refere-se aos valores calculados pelo modelo ajustado (Eqs. a15-a19)

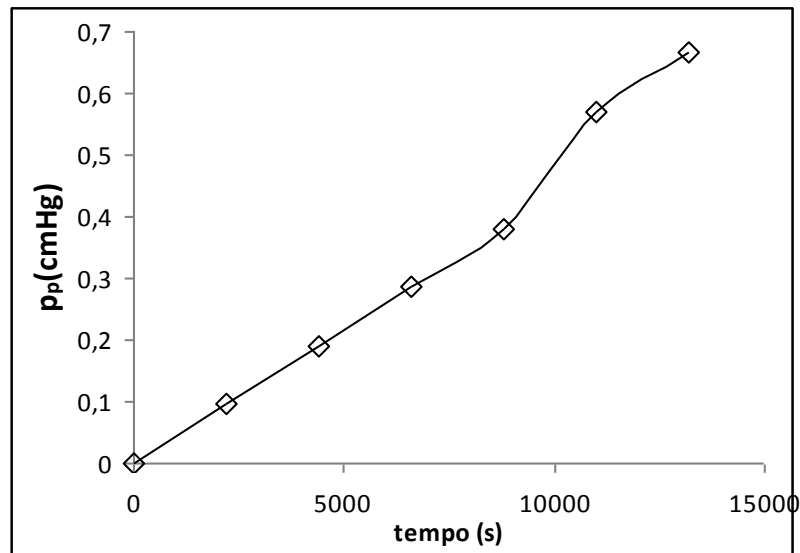
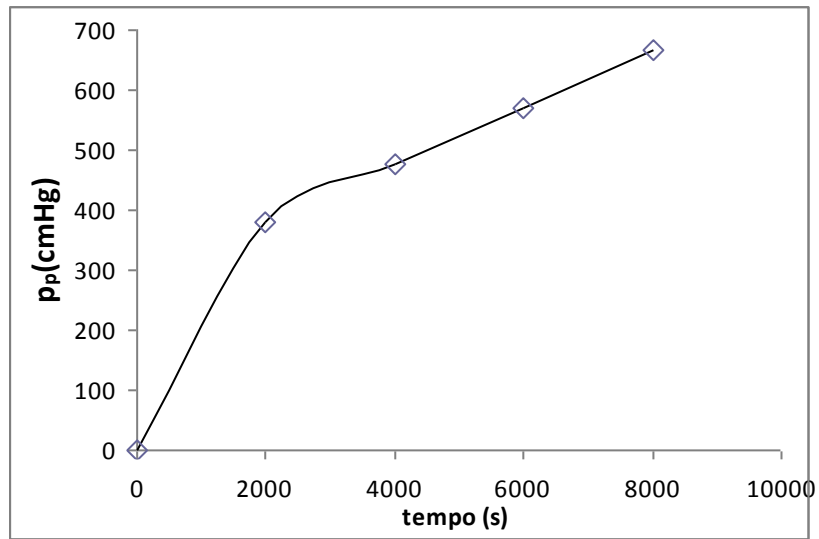
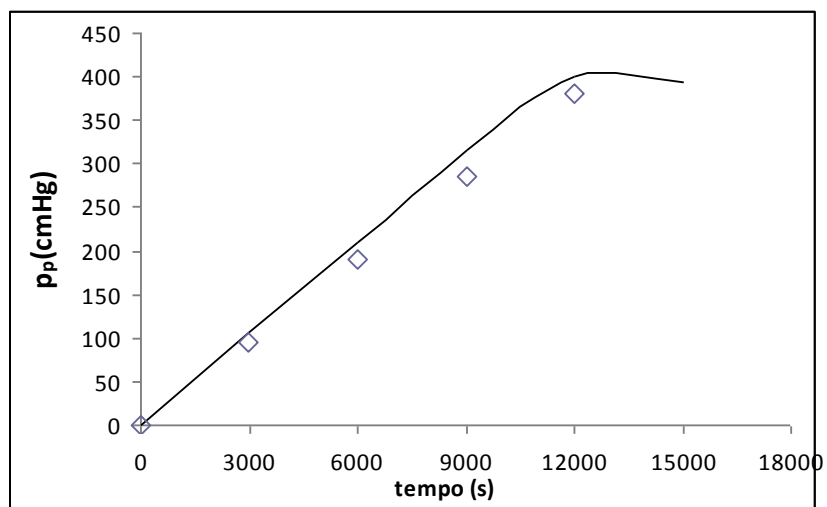


Figura a5: Pressão da câmara de permeado em função do tempo obtido no ensaio de permeação de N<sub>2</sub> na membrana PUU1 a 298,6 K. Símbolos referem-se aos dados experimentais e a linha sólida refere-se aos valores calculados pelo modelo ajustado (Eqs. a15-a19)



*Figura a6:* Pressão da câmara de permeado em função do tempo obtido no ensaio de permeação de CH<sub>4</sub> na membrana PUU1 a 298,6 K. Símbolos referem-se aos dados experimentais e a linha sólida refere-se aos valores calculados pelo modelo ajustado (Eqs. a15-a19)



*Figura a7:* Pressão da câmara de permeado em função do tempo obtido no ensaio de permeação de CH<sub>4</sub> na membrana PUU1 a 298,6 K. Símbolos referem-se aos dados experimentais e a linha sólida refere-se aos valores calculados pelo modelo ajustado (Eqs. a15-a19)

A tabela a6 representa os valores obtidos para os parâmetros ajustados e a permeabilidade de obtida com todos os gases para a membrana PUU1:

Tabela a6: Parâmetros das Eqs (a15-a19) ajustados aos valores obtidos experimentalmente (Figuras a2-a7) e permeabilidades em barrer obtidas em cada ensaio

PUU1	t1	t2	Alfa	Beta	K	DeltaPinf	Permeabilidade
CO <sub>2</sub> (1)	239	960	-0,01	0,003	9,81E-05	11081	86,3
CO <sub>2</sub> (2)	259	899	-0,10	0,003	3,06E-05	4846	88,3
N <sub>2</sub> (1)	1000	14898	-0,10	0,010	5,00E-05	1000	3,3
N <sub>2</sub> (2)	3000	13000	-0,10	0,009	5,81E-05	1245	3,6
CH <sub>4</sub> (1)	200	7499	-0,01	0,198	1,67E-05	2286	5,7
CH <sub>4</sub> (2)	2015	11500	-0,01	0,035	1,00E-05	1200	5,8

#1 barrer =  $10^{-10}$  cm<sup>3</sup>(STP)/cm<sup>2</sup>.s.cmHg

### 7.3.2 Membrana PUU2

As Figuras de a8 a a13, representam as curvas de pressão da câmara do permeado em função do tempo obtido nos ensaios com CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> e N<sub>2</sub>, para o filme PUU2:

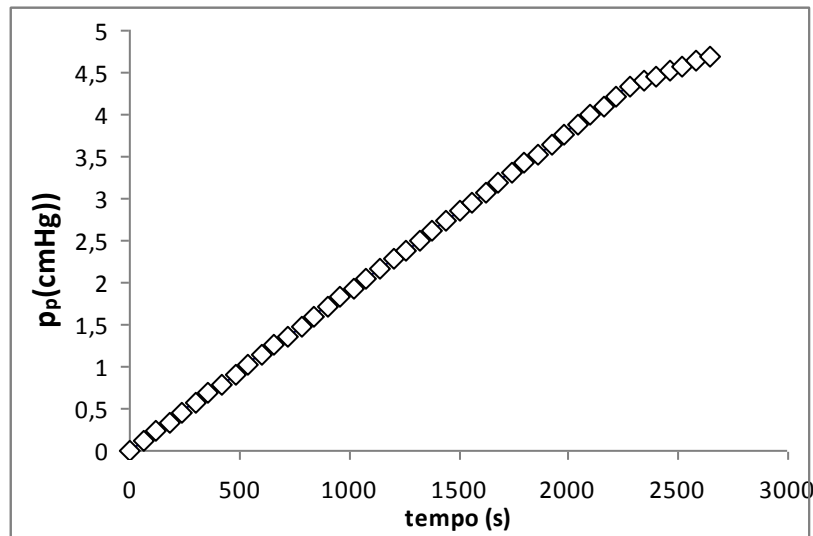
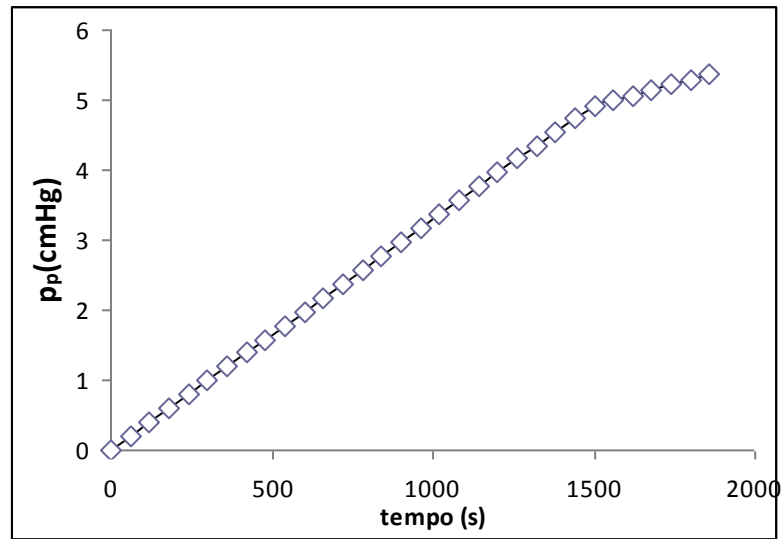
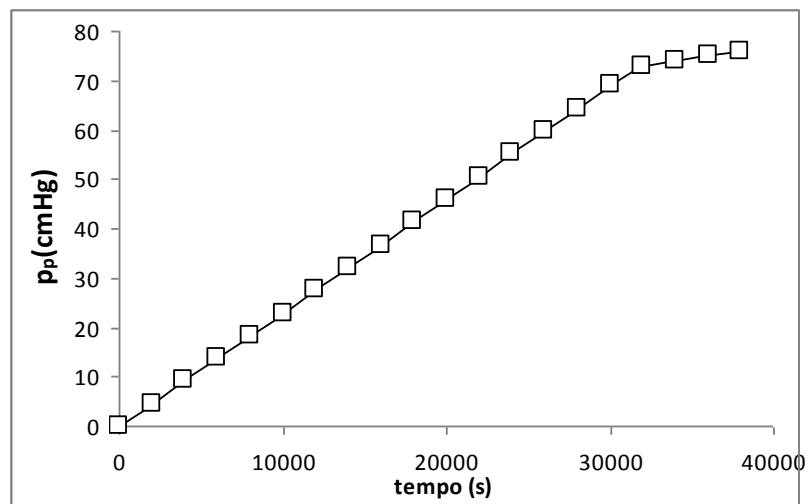


Figura a8: Pressão da câmara de permeado em função do tempo obtido no ensaio de permeação de CO<sub>2</sub> na membrana PUU2 a 299,1 K. Símbolos referem-se aos dados experimentais e a linha sólida refere-se aos valores calculados pelo modelo ajustado (Eqs. a15-a19)



*Figura a9:* Pressão da câmara de permeado em função do tempo obtido no ensaio de permeação de  $\text{CO}_2$  na membrana PUU2 a 301,4 K. Símbolos referem-se aos dados experimentais e a linha sólida refere-se aos valores calculados pelo modelo ajustado (Eqs. a15-a19)



*Figura a10:* Pressão da câmara de permeado em função do tempo obtido no ensaio de permeação de  $\text{N}_2$  na membrana PUU1 a 295,7 K. Símbolos referem-se aos dados experimentais e a linha sólida refere-se aos valores calculados pelo modelo ajustado (Eqs. a15-a19)

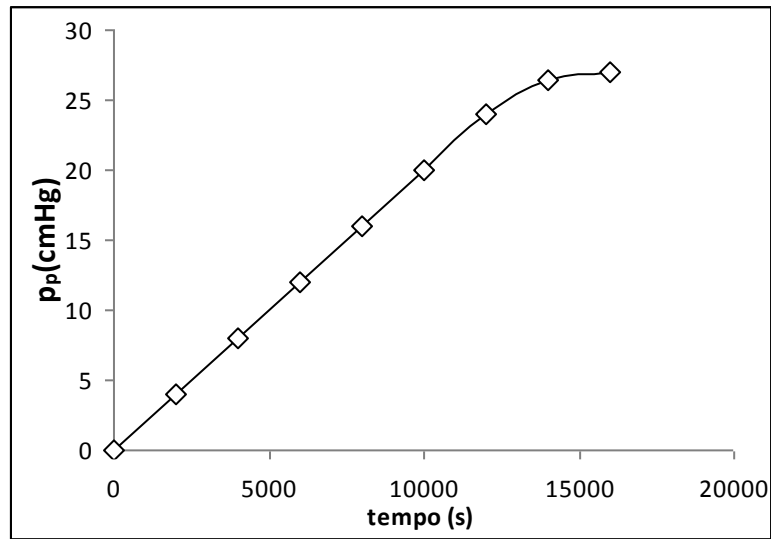


Figura a11: Pressão da câmara de permeado em função do tempo obtido no ensaio de permeação de  $N_2$  na membrana PUU1 a 296,1 K. Símbolos referem-se aos dados experimentais e a linha sólida refere-se aos valores calculados pelo modelo ajustado (Eqs. a15-a19)

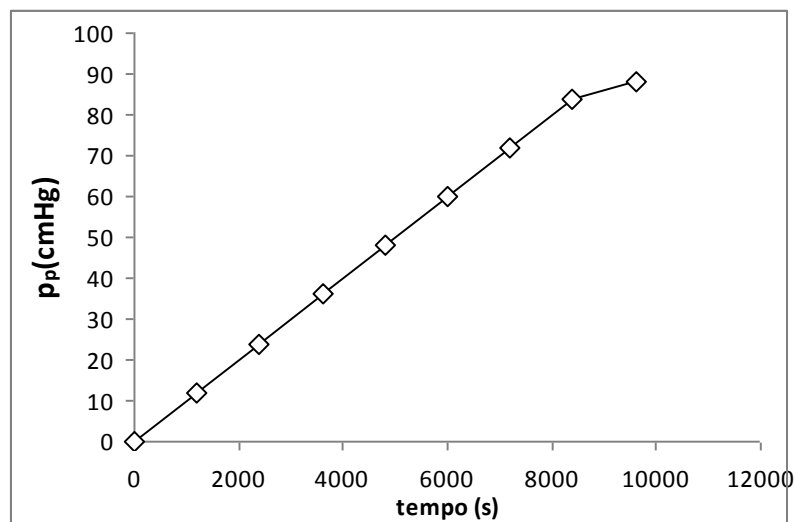


Figura a12: Pressão da câmara de permeado em função do tempo obtido no ensaio de permeação de  $CH_4$  na membrana PUU1 a 298,9 K. Símbolos referem-se aos dados experimentais e a linha sólida refere-se aos valores calculados pelo modelo ajustado (Eqs. a15-a19)



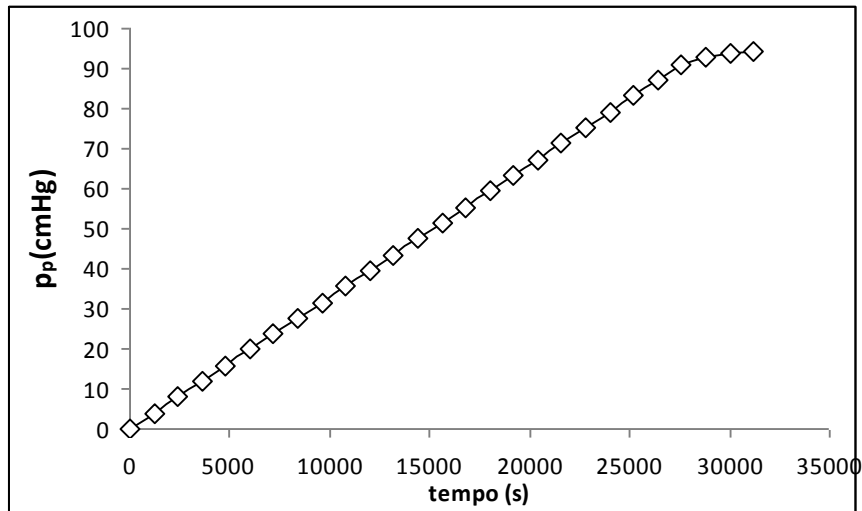


Figura a13: Pressão da câmara de permeado em função do tempo obtido no ensaio de permeação de CH<sub>4</sub> na membrana PUU1 a 297,4 K. Símbolos referem-se aos dados experimentais e a linha sólida refere-se aos valores calculados pelo modelo ajustado (Eqs. a15-a19)

A tabela a6 representa os valores obtidos para os parâmetros ajustados e a permeabilidade de obtida com todos os gases para a membrana PUU2:

Tabela a6: Parâmetros das Eqs (a15-a19) ajustados aos valores obtidos experimentalmente (Figuras a8-a13) e permeabilidades em barrer obtidas em cada ensaio

PUU2	t1	t2	Alfa	Beta	K	DeltaPinf	Permeabilidade
CO <sub>2</sub> (1)	500	2300	-0,0018	0,0019	1,00E-05	1000	96,4
CO <sub>2</sub> (2)	300	1480	-0,0018	0,0033	1,00E-05	1800	91,5
N <sub>2</sub> (1)	2000	31500	-0,018	0,0023	1,00E-05	8490	2,5
N <sub>2</sub> (2)	1800	13000	-0,018	0,002	1,00E-05	2380	2,6
CH <sub>4</sub> (1)	1000	8400	-0,0015	0,01	1,00E-04	2086	4,7
CH <sub>4</sub> (2)	2000	28000	-0,018	0,0033	1,00E-04	4250	5,0

#1 barrer = 10<sup>-10</sup> cm<sup>3</sup>(STP)/cm<sup>2</sup>.s.cmHg

### 7.3.3 Membrana PUU3

As Figuras de a14 a a19, representam as curvas de pressão da câmara do permeado em função do tempo obtido nos ensaios com CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> e N<sub>2</sub>, para o filme PUU3:

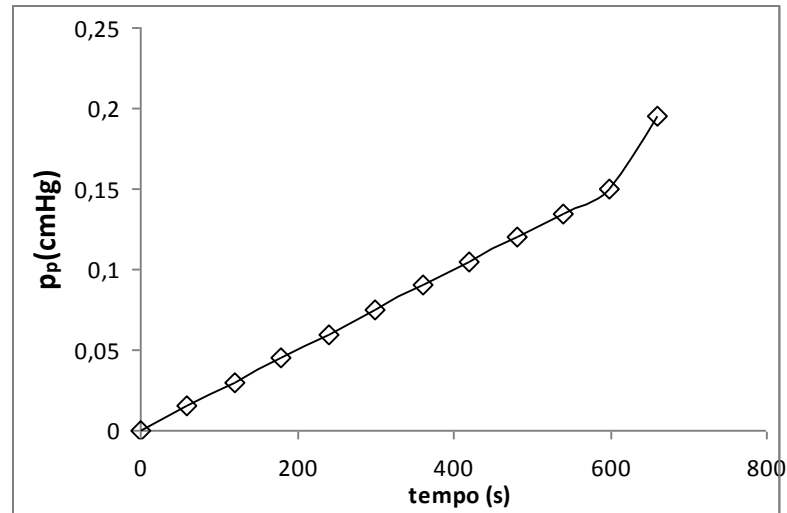


Figura a14: Pressão da câmara de permeado em função do tempo obtido no ensaio de permeação de CO<sub>2</sub> na membrana PUU3 a 296,6 K. Símbolos referem-se aos dados experimentais e a linha sólida refere-se aos valores calculados pelo modelo ajustado (Eqs. a15-a19)

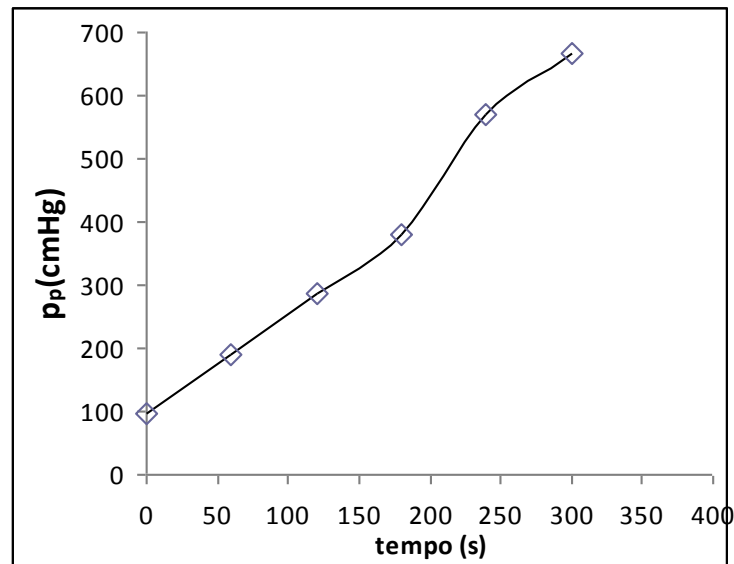
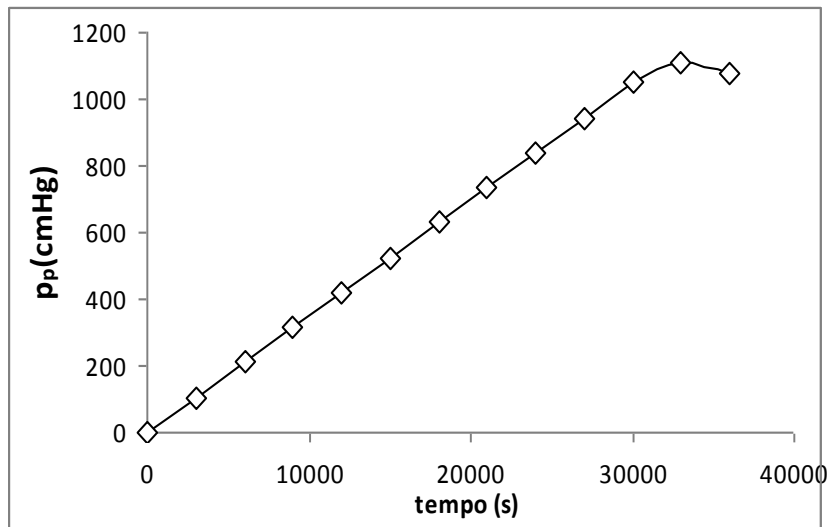
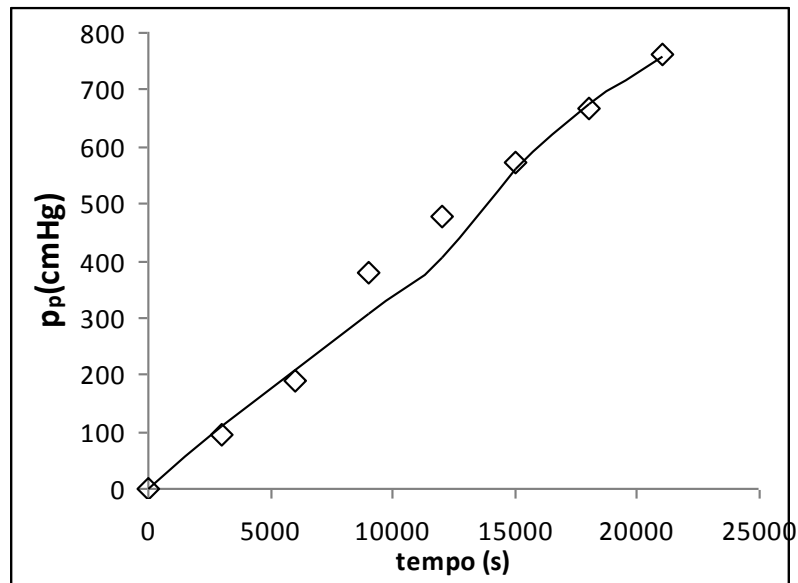


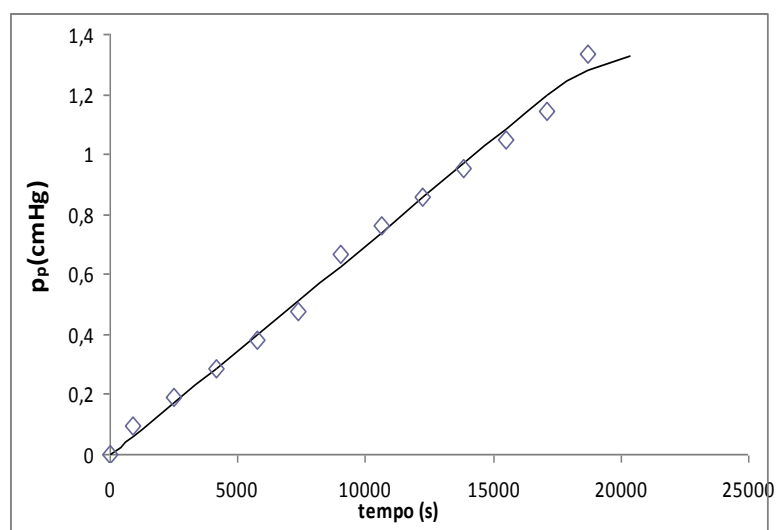
Figura a15: Pressão da câmara de permeado em função do tempo obtido no ensaio de permeação de CO<sub>2</sub> na membrana PUU3 a 296,1 K. Símbolos referem-se aos dados experimentais e a linha sólida refere-se aos valores calculados pelo modelo ajustado (Eqs. a15-a19)



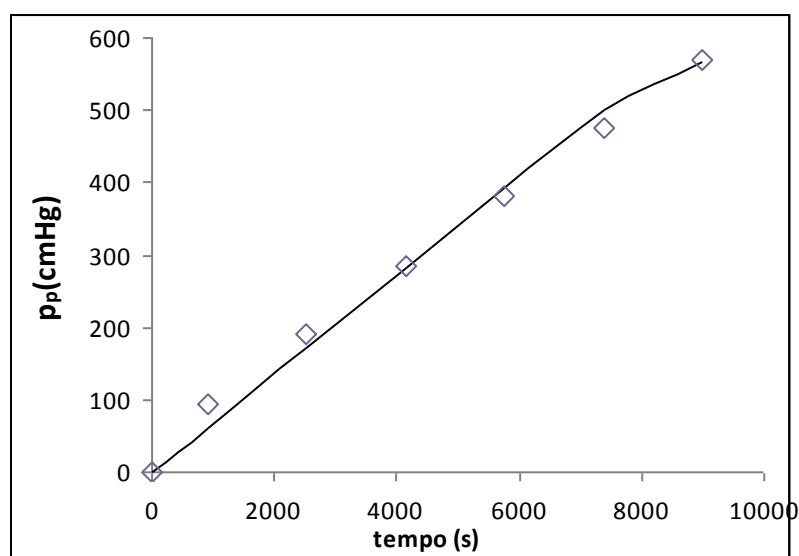
*Figura a16:* Pressão da câmara de permeado em função do tempo obtido no ensaio de permeação de  $N_2$  na membrana PUU1 a 298,1 K. Símbolos referem-se aos dados experimentais e a linha sólida refere-se aos valores calculados pelo modelo ajustado (Eqs. a15-a19)



*Figura a17:* Pressão da câmara de permeado em função do tempo obtido no ensaio de permeação de  $N_2$  na membrana PUU1 a 298,1 K. Símbolos referem-se aos dados experimentais e a linha sólida refere-se aos valores calculados pelo modelo ajustado (Eqs. a15-a19)



*Figura a18:* Pressão da câmara de permeado em função do tempo obtido no ensaio de permeação de  $\text{CH}_4$  na membrana PUU1 a 295,3 K. Símbolos referem-se aos dados experimentais e a linha sólida refere-se aos valores calculados pelo modelo ajustado (Eqs. a15-a19)



*Figura a19:* Pressão da câmara de permeado em função do tempo obtido no ensaio de permeação de  $\text{CH}_4$  na membrana PUU1 a 298,1 K. Símbolos referem-se aos dados experimentais e a linha sólida refere-se aos valores calculados pelo modelo ajustado (Eqs. a15-a19)

A tabela a6 representa os valores obtidos para os parâmetros ajustados e a permeabilidade de obtida com todos os gases para a membrana PUU3:

Tabela a6: Parâmetros das Eqs (a15-a19) ajustados aos valores obtidos experimentalmente (Figuras a14-a19) e permeabilidades em barrer obtidas em cada ensaio

PUU3	T1	t2	Alfa	Beta	K	DeltaPinf	Permeabilidade
CO <sub>2</sub> (1)	50	650	-0,19	0,025	1,00E-04	3300	144,8
CO <sub>2</sub> (2)	48	300	-0,34	0,017	1,00E-04	1000	138,8
N <sub>2</sub> (1)	1500	32000	-0,10	0,035	1,00E-04	8170	2,9
N <sub>2</sub> (2)	2500	12000	-0,15	0,033	1,00E-04	8314	1,9
CH <sub>4</sub> (1)	1000	18000	-0,18	0,006	1,00E-04	3029	4,4
CH <sub>4</sub> (2)	980	7800	-0,15	0,068	1,00E-04	3000	4,2

#1 barrer =  $10^{-10}$  cm<sup>3</sup>(STP)/cm<sup>2</sup>.s.cmHg

#### 7.3.4 Membrana PUU4

As Figuras de a20 a a25, representam as curvas de pressão da câmara do permeado em função do tempo obtido nos ensaios com CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> e N<sub>2</sub>, para o filme PUU4:

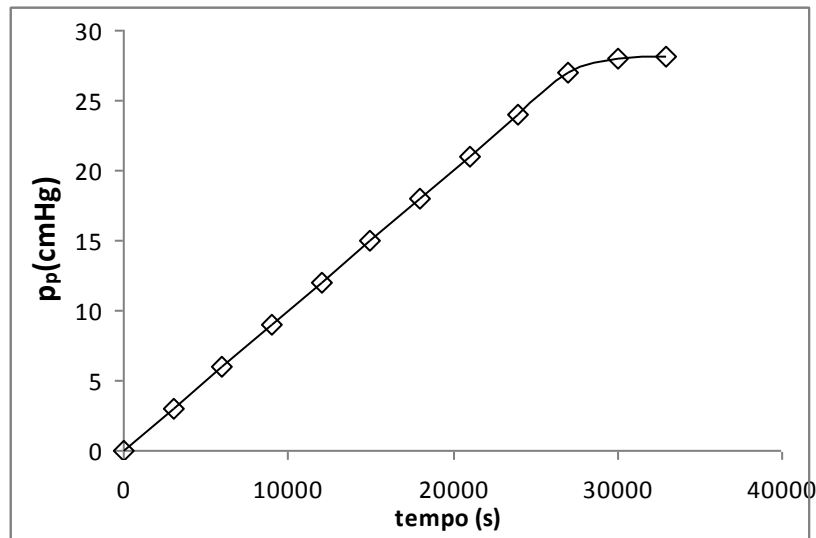
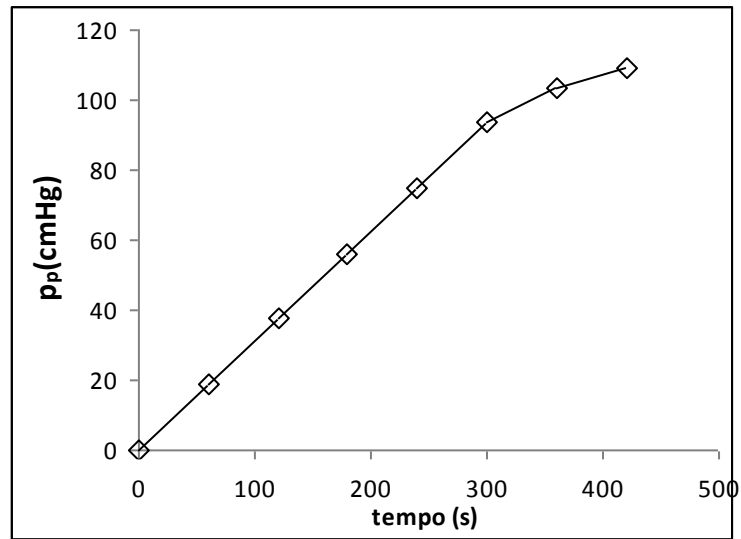
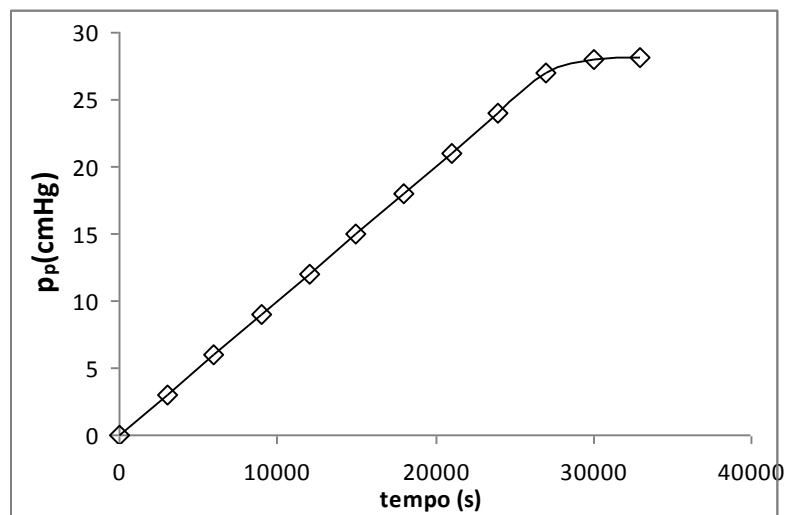


Figura a20: Pressão da câmara de permeado em função do tempo obtido no ensaio de permeação de CO<sub>2</sub> na membrana PUU4 a 298,1 K. Símbolos referem-se aos dados experimentais e a linha sólida refere-se aos valores calculados pelo modelo ajustado (Eqs. a15-a19)



*Figura a21:* Pressão da câmara de permeado em função do tempo obtido no ensaio de permeação de CO<sub>2</sub> na membrana PUU4 a 297,2 K. Símbolos referem-se aos dados experimentais e a linha sólida refere-se aos valores calculados pelo modelo ajustado (Eqs. a15-a19)



*Figura a22:* Pressão da câmara de permeado em função do tempo obtido no ensaio de permeação de N<sub>2</sub> na membrana PUU1 a 297,1 K. Símbolos referem-se aos dados experimentais e a linha sólida refere-se aos valores calculados pelo modelo ajustado (Eqs. a15-a19)

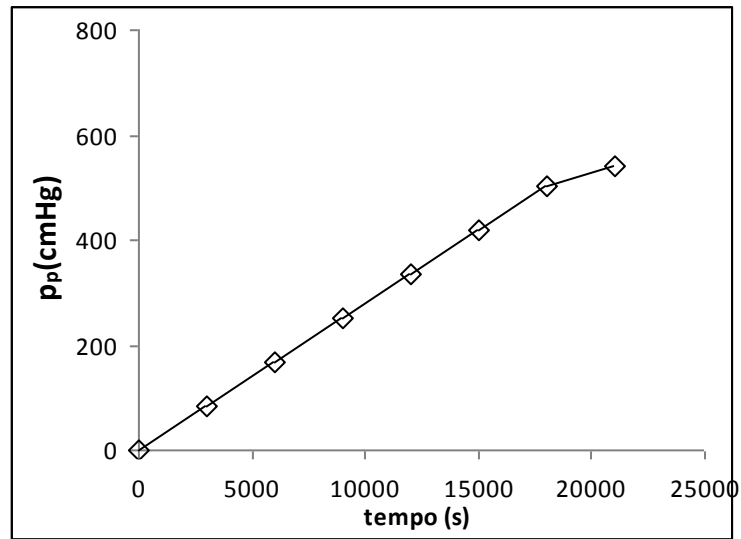


Figura a23: Pressão da câmara de permeado em função do tempo obtido no ensaio de permeação de  $N_2$  na membrana PUU1 a 297,4 K. Símbolos referem-se aos dados experimentais e a linha sólida refere-se aos valores calculados pelo modelo ajustado (Eqs. a15-a19)

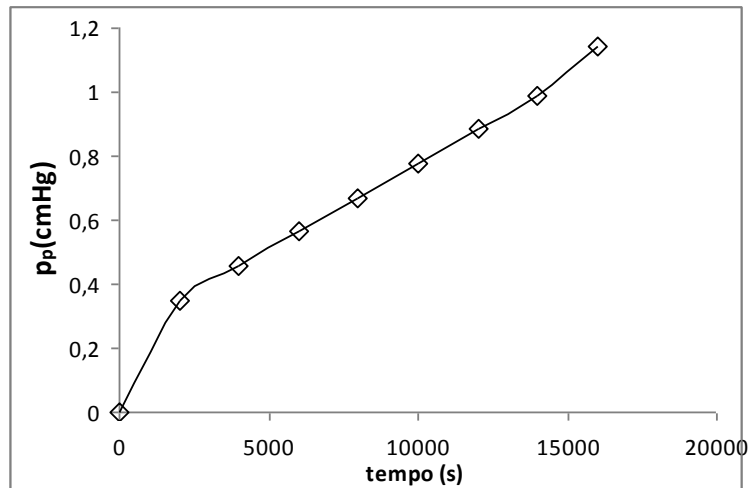


Figura a24: Pressão da câmara de permeado em função do tempo obtido no ensaio de permeação de  $CH_4$  na membrana PUU1 a 296,1 K. Símbolos referem-se aos dados experimentais e a linha sólida refere-se aos valores calculados pelo modelo ajustado (Eqs. a15-a19)

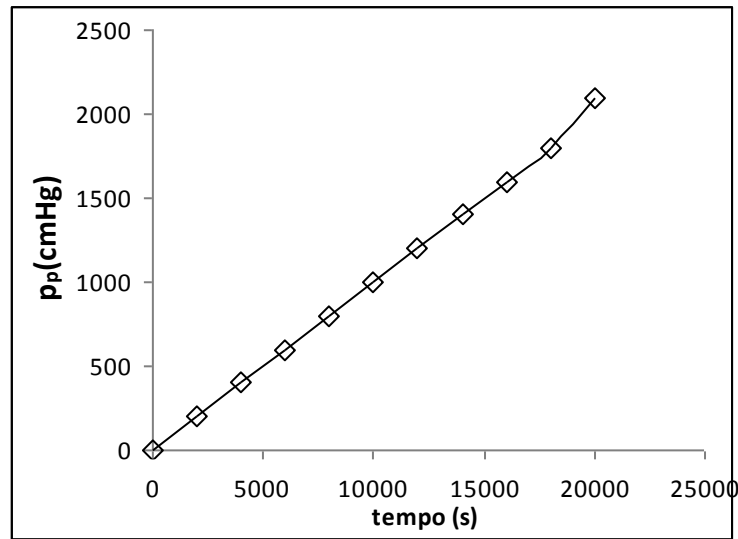


Figura a25: Pressão da câmara de permeado em função do tempo obtido no ensaio de permeação de CH<sub>4</sub> na membrana PUU1 a 297,1 K. Símbolos referem-se aos dados experimentais e a linha sólida refere-se aos valores calculados pelo modelo ajustado (Eqs. a15-a19)

A tabela a6 representa os valores obtidos para os parâmetros ajustados e a permeabilidade de obtida com todos os gases para a membrana PUU4:

Tabela a6: Parâmetros das Eqs (a15-a19) ajustados aos valores obtidos experimentalmente (Figuras a20-a25) e permeabilidades em barrer obtidas em cada ensaio

<b>PUU2</b>	<b>t1</b>	<b>t2</b>	<b>Alfa</b>	<b>Beta</b>	<b>K</b>	<b>DeltaPinf</b>	<b>Permeabilidade</b>
<b>CO<sub>2</sub> (1)</b>	150	800	-0,08	0,003	3,50E-05	2090	174,4
<b>CO<sub>2</sub> (2)</b>	72,5	320	-0,11	0,003	1,00 E-05	2299	177,6
<b>N<sub>2</sub> (1)</b>	2378	28000	-0,03	0,001	1,00E-05	8375	1,5
<b>N<sub>2</sub> (2)</b>	3793	23000	-0,01	0,003	1,00E-05	8356	1,4
<b>CH<sub>4</sub> (1)</b>	350	15000	-0,02	0,005	2,00E-05	6550	2,9
<b>CH<sub>4</sub> (2)</b>	3000	19500	-0,05	0,001	2,00E-05	1127	2,8

#1 barrer = 10<sup>-10</sup> cm<sup>3</sup>(STP)/cm<sup>2</sup>.s.cmHg



#### A.4 Análise termodinâmico-mecânica (DMTA)

A análise termodinâmico-mecânica (DMTA) tem como um dos principais objetivos relacionar as propriedades macroscópicas, tais como as propriedades mecânicas, às relaxações moleculares associadas a mudanças conformacionais e a deformações microscópicas geradas a partir de rearranjos moleculares (Wunderlich, 1997).

Shanmukaraj e Murugan (2005) na caracterização do PEG, verificaram que a análise foi usada para observar as mudanças na temperatura de amolecimento ( $T_m$ ) das amostras. A temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) indica a existência da fase amorfa do material. A  $T_m$  do polímero está relacionada com a sua  $T_g$ , quando a  $T_g$  diminui ocorre uma diminuição também da  $T_m$ . Na amostra contendo PEG puro, a  $T_m$  pode ser vista como uma curva intensa em aproximadamente 60 °C.

Arun e Gaymans (2009) no estudo da caracterização do PEG hidrofílico com copolímero em bloco à base de poli(glicol propilênico) (PPG) por DMTA verificaram, a partir da análise do módulo de perda ( $E''$ ) em função da temperatura, que é possível identificar a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) para o PEG puro por volta de -40°C e para o PPG puro - 65°C.

Paralelamente a este trabalho, alguns teste forem desenvolvidos utilizando um Analisador Dinâmico Mecânico, modelo DMA-8000 (Perkin Elmer) pela Dra. Maria Elizabeth Ferreira Garcia do PAM/PEQ/COPPE/UFRJ. As análises foram realizadas na faixa de temperatura entre -100 a 100°C, velocidade de aquecimento de 3°C/min, atmosfera de N<sub>2</sub> (fluxo de 20mL/min) e frequência de 1Hz. A massa das amostras foi fixada em 9,34 mg com perfil retangular de largura 10 mm e espessura normalizada pelo equipamento de 1 mm.

As temperaturas de transição vítrea são obtidas através das curvas de módulo de perda em função da temperatura. A transição vítrea é caracterizada pelo encontro da extrapolação linear das duas seções retas que delimitam a primeira queda abrupta do módulo de armazenamento em função da temperatura (Cassu e Felisbert, 2005), como exemplificado na Figura a26 para a amostra PUU2 (novo teste). A Figura a26 mostra também as curvas do módulo de armazenamento para os demais filmes desenvolvidos neste trabalho. Os valores de temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) obtidos por essa metodologia aplicados as curvas apresentadas na Figura a26 encontram-se na Tabela a56.

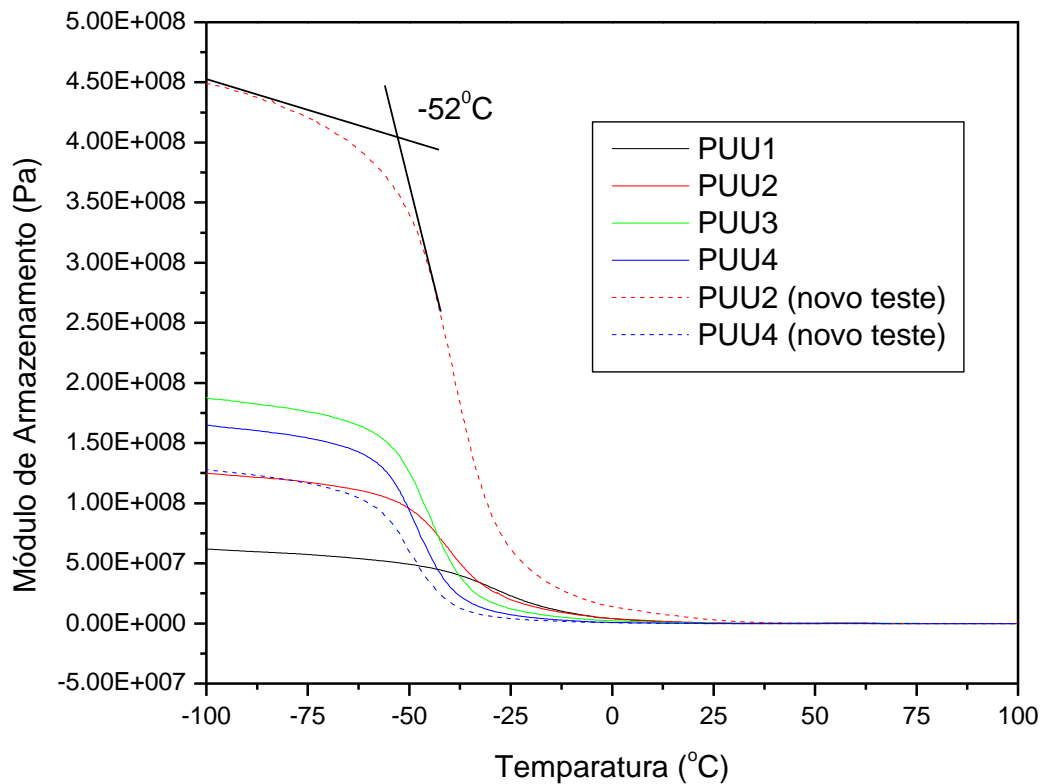


Figura a26: Curvas do módulo de armazenamento dos filmes em todas as suas composições

Tabela a56: Dados obtidos através das curvas da Figura a25.

Formulações	T <sub>g</sub>
<b>PUU1</b>	-45,52°
<b>PUU2</b>	-52,29°
<b>PUU3</b>	-55,56°
<b>PUU4</b>	-57,88°
<b>PUU2 (novo teste)</b>	-52,99°
<b>PUU4 (novo teste)</b>	-59,12°

Foram feitos dois testes adicionais com filmes diferentes do PUU2 e do PUU4, visando observar a repetibilidade da análise, que se mostrou maior que o esperado para este equipamento. Analisando os resultados apresentados na Tabela a56, observa-se que a medida que se aumenta o teor dos grupos glicol etilênico nos filmes, ocorre um deslocamento dos

valores de transição vítrea ( $T_g$ ) para temperaturas menores, o que não era esperado, uma vez que o ordenamento e a possível aproximação das cadeias, confirmado nas demais caracterizações desenvolvidos neste trabalho, deveriam conduzir a um comportamento contrário. Ensaio adicionais envolvendo novas amostras e outros equipamentos devem ser desenvolvidas para uma análise mais conclusiva sobre o efeito do teor dos grupos glicol etilênico na temperatura de transição vítrea e, conseqüentemente, na mobilidade segmental do PUU formado.