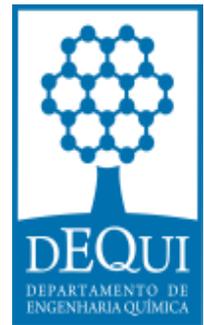




UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
ENG07053 – TRABALHO DE DIPLOMAÇÃO EM
ENGENHARIA QUÍMICA



PRODUÇÃO DE MEMBRANAS DE POLIETERIMIDA (PEI)/POLIANILINA (PANI) E ANÁLISE DO SEU DESEMPENHO NA PERMEAÇÃO DE GASES

Autor: Rodrigo Gheno Leonhardt

Orientador: Prof. Dr. Nilo Sérgio Medeiros Cardozo

Coorientadores: Profa. Dra. Liliane Damaris Pollo

Dra. Neidemar de Moura Bastos Vasconcellos

Porto Alegre, dezembro de 2018

Sumário

AGRADECIMENTOS	V
RESUMO	VII
LISTA DE FIGURAS	VIII
LISTA DE TABELAS	X
LISTA DE SÍMBOLOS	XI
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	XII
1. INTRODUÇÃO	1
2. CONCEITOS FUNDAMENTAIS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1. MEMBRANAS	3
2.2. MEMBRANAS ISOTRÓPICAS	5
2.3. MEMBRANAS ISOTRÓPICAS DENSAS APLICADAS EM SEPARAÇÃO DE GASES	6
2.4. POLÍMEROS DE ENGENHARIA USADOS NA PRODUÇÃO DE MEMBRANAS PARA SEPARAÇÃO DE GASES	7
2.5. POLÍMEROS CONDUTORES	8
2.6. MEMBRANAS DE PEI/PANI PARA SEPARAÇÃO DE GASES	11
2.7. OBJETIVOS E RELEVÂNCIA	11
3. MATERIAIS E MÉTODOS	12
3.1. PREPARAÇÃO DAS MEMBRANAS	14
3.2. CARACTERIZAÇÃO DAS MEMBRANAS	17
3.2.1. <i>Análise termogravimétrica (TGA)</i>	17
3.2.2. <i>Análise calorimétrica por varredura diferencial (DSC)</i>	17
3.2.3. <i>Análise dinâmico-mecânica (DMA)</i>	17
3.2.4. <i>Permeações de Gases</i>	18
a) <i>Método 1: utilizado no Lehrstuhl für Polymere Werkstoffe</i>	18
b) <i>Método 2: utilizado no LASEM, na UFRGS</i>	19

c) <i>Cálculo da permeabilidade</i>	20
3.3. ANÁLISE ESTATÍSTICA.....	21
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	23
4.1. CARACTERIZAÇÃO DOS POLÍMEROS UTILIZADOS.....	23
4.1.1. <i>Análise termogravimétrica (TGA)</i>	23
4.1.2. <i>Análise calorimétrica por Varredura Dinâmica (DSC)</i>	24
4.1.3. <i>Análise Dinâmica Mecânica (DMA)</i>	26
4.2. PERMEAÇÃO DE GASES NAS MEMBRANAS	30
5. CONCLUSÃO E TRABALHOS FUTUROS.....	35
6. REFERÊNCIAS.....	37
APÊNDICES.....	43
APÊNDICE I: Resultado de análise FTIR para PAni's: PAni_AF3-d = PAni desdopada de ácido fítico; PAni_AC-d = PAni desdopada de ácido clorídrico; PAni_AF3 = PAni dopada com ácido fítico; PAni_AC = PAni dopada com ácido clorídrico.....	43

Agradecimentos

O meu primeiro agradecimento vou dedicar à pessoa que me viu crescer, que tornou possível, de todas as formas, a oportunidade de eu fazer uma faculdade. Mãe, eu sou muito grato por todo o teu esforço, teu apoio motivacional e a educação que proporcionastes a mim.

Eu gostaria de agradecer, também, à minha namorada e à sua família pelo suporte dado para alcançar alguns dos meus objetivos, como este trabalho. Muito obrigado pela motivação, pela compreensão dos momentos de incerteza e de frustração e pelo entendimento do momento de vida em que me encontro.

A família é muito importante na nossa vida e, por isso, eu gostaria de agradecer à minha. Obrigado a todos os meus tios, primos e, principalmente, a minha madrinha por fazerem parte da minha história.

Agradeço ao senhor Paulo Costa e sua família pela amizade e por terem feito eu me sentir em casa na chegada a Porto Alegre. Obrigado professor Gustavo Reis, “pai” Adeodato e família por terem me acolhido tão bem na capital. Agradeço aos amigos, que a UFRGS me proporcionou, pelos momentos de alegria, de amizade. Com certeza vocês me ajudaram a ser alguém mais feliz e realizado. Entre eles, um agradecimento especial ao Diego Miotto Zanola, que virou parte da minha família. Eu sou muito grato, também, pela amizade dos amigos da minha cidade natal, Lajeado, especialmente ao “Giba”, ao “Gui” e ao grupo “El Cuarteto de Quatro”.

Adiciono aos agradecimentos, também, os professores da UFRGS com os quais eu tive a oportunidade de realizar os meus trabalhos de iniciação científica, Prof. Dr. Jairton Dupont, Prof. Dr. Sérgio Ribeiro Teixeira, Prof. Dr. Ricardo Vinicius Bof de Oliveira; e os colegas e amigos de laboratório que tive em todas essas oportunidades.

Eu agradeço ao Prof. Dr. -Ing. Volker Alstädt e a Universität Bayreuth pela oportunidade de realizar uma iniciação científica na Alemanha e por me permitir fazer alguns experimentos para compor este trabalho. Agradeço, também, a todos os colegas com os quais eu tive contato e a todos os colegas que se tornaram grandes amigos.

O estágio profissional realizado na empresa DuPont é muito importante para mim e para a minha carreira, por isso gostaria de agradecer, em especial, aos meus supervisores pela oportunidade concedida e pelos conhecimentos repassados.

Porém, não apenas a eles, mas gostaria de agradecer, também, a todos os outros colegas da empresa que tive a oportunidade de trabalhar junto.

Por fim, agradeço aos professores da Engenharia Química da UFRGS, entre eles, a professora Liliane Pollo, coorientadora deste trabalho, e, em especial, ao professor Nilo, o qual me orientou neste trabalho e poderia se encaixar nos amigos que a UFRGS me trouxe. Além dos professores, agradeço a Dra. Neidemar, por me coorientar e por me permitir usar uma parte do seu trabalho para conduzir os experimentos, e ao bolsista de iniciação científica Paulo Watanabe pela grande ajuda na realização deste trabalho.

Resumo

Neste trabalho foram obtidas membranas de Polieterimida (PEI) com adição de Polianilina (PAni) dopada com Ácido Fítico (AF) ou Ácido Clorídrico (HCl) ou com adição de Prata (Ag). Elas foram avaliadas quanto às suas características térmicas e quanto ao desempenho para separação de gases, como o Dióxido de Carbono (CO₂), o Oxigênio (O₂) e o vapor d'água (H₂O). Os materiais utilizados nas membranas foram submetidos à Análise Termogravimétrica (TGA) e à Análise Calorimétrica por Varredura Diferencial (DSC). Os resultados obtidos com essas análises foram a temperatura de transição vítrea (T_g) da PEI em 215-217°C. As membranas foram avaliadas através da técnica de Análise Dinâmico Mecânica (DMA) e submetidas a dois métodos diferentes de determinação da permeação de gases: Método 1, no Lehrstuhl für Polymere Werkstoffe na Universität Bayreuth, em Bayreuth, Alemanha; Método 2, na Universidade Federal do Rio grande do Sul (UFRGS). Com os resultados foi possível concluir que o intervalo de temperatura entre a temperatura ambiente e 190°C é o melhor para a utilização das membranas. Somado a isso, as seletividades das membranas sofreram variações entre os métodos utilizados, porém, as tendências observadas com os dois métodos foram similares. Mesmo assim, o Método 2 foi utilizado como base para comparação dos resultados de permeabilidade e seletividade por ter apresentado maior exatidão. No entanto, a comparação estatística dos valores de permeabilidade obtidos com três das quatro membranas produzidas mostrou que o uso de PAni afeta significativamente a permeabilidade de membranas de PEI, assim como o tipo de dopante utilizado, sendo que a membrana Memb_PAni_DAF foi a que apresentou maiores valores de permeabilidade. Para as seletividades, a comparação estatística mostrou que o uso de PAni, também, afeta significativamente a seletividade de membranas de PEI, assim como o tipo de dopante utilizado. A membrana Memb_PAni_DAF apresentou o melhor resultado de seletividade para a comparação de gases O₂/CO₂ e, assim, foi a que melhor separou os gases O₂ e CO₂.

Palavras chave: polímeros de engenharia, polímeros intrinsecamente condutores, membranas poliméricas densas, análise dinâmica mecânica, seletividade de gases, separação de gases.

Lista de Figuras

FIGURA 2.1: IMAGEM DE EXEMPLIFICAÇÃO DO PROCESSO DE SEPARAÇÃO “CROSS FLOW” POR MEMBRANAS.	3
FIGURA 2.2: LINHA DO TEMPO DO DESENVOLVIMENTO DE TECNOLOGIA DE MEMBRANAS DA INDÚSTRIA DE PRODUÇÃO DE MEMBRANAS.	4
FIGURA 2.3: ESTRUTURA QUÍMICA DO MONÔMERO DA PEI ULTEM® 1010.....	7
FIGURA 2.4: DESENHOS DOS MONÔMEROS DOS PRINCIPAIS POLÍMEROS INTRINSICAMENTE CONDUTORES PESQUISADOS.....	9
FIGURA 2.5: MONÔMERO DE ANILINA.	10
FIGURA 2.6: REPRESENTAÇÃO DAS FORMAS DA POLIANILINA; L = LEUCOEMERALDINA, E = ESMERALDINA, P = PERNIGRANILINA.	10
FIGURA 3.1: FLUXOGRAMA DE EXPERIMENTOS.	13
FIGURA 3.2: EVOLUÇÃO DA REAÇÃO DE POLIMERIZAÇÃO DA PANI: (A) = INÍCIO DA REAÇÃO; (B) = DURANTE A REAÇÃO; (C) = REAÇÃO EM SEU ESTÁGIO FINAL, ANTES DE SER FILTRADA; (D) = PANI OBTIDA.	15
FIGURA 3.3: MOLÉCULA DO ÁCIDO FÍTICO	16
FIGURA 3.4: FOTOGRAFIA DE UMA AMOSTRA ANALISADA.	19
FIGURA 3.5: FOTOGRAFIA DO APARELHO PERMATRAN-W® MODELO 3/33.....	19
FIGURA 3.6: FOTOGRAFIA DO SISTEMA DE PERMEAÇÃO DE GASES. (1) CÉLULA DE PERMEAÇÃO, (2) VÁLVULA DE AJUSTE DA PRESSÃO DE ALIMENTAÇÃO, (3) TRANSDUTOR DE PRESSÃO, (4) VÁLVULA AGULHA DE RETENÇÃO DO PERMEADO, (5) MANÔMETRO PARA LEITURA DA PRESSÃO DE ALIMENTAÇÃO.....	20
FIGURA 4.1: GRÁFICO COM O RESULTADO DA ANÁLISE DE TGA PARA A PANI_ND.....	23
FIGURA 4.2: CURVA DE DSC PARA A PEI_P.	24
FIGURA 4.3: CURVA DE DSC PARA A PANI_ND.	25
FIGURA 4.4: CURVA DE DSC PARA A PANI/AG.	25
FIGURA 4.5: CURVA DE DSC PARA A PANI_DAF.....	25
FIGURA 4.6: CURVA DE DSC PARA A PANI_DAC.....	26
FIGURA 4.7: GRÁFICO COMPARATIVO (E' X TEMPERATURA) ENTRE ANÁLISES DE DMA PARA MEMB_PANI/AG, PORÉM RAMPAS DE TEMPERATURA DIFERENTES.	27
FIGURA 4.8: GRÁFICO COMPARATIVO (TAN_δ X TEMPERATURA) DE ANÁLISES DE DMA PARA MEMB_PANI/AG, PORÉM RAMPAS DE TEMPERATURA DIFERENTES.	27
FIGURA 4.9: RESULTADO DE ANÁLISE DMA PARA A MEMB_PEI.	28

FIGURA 4.10: RESULTADO ANÁLISE DE DMA PARA MEMB_PANI_DAC. 28

FIGURA 4.11: RESULTADO ANÁLISE DE DMA PARA MEMB_PANI_DAF..... 29

Lista de Tabelas

TABELA 3.1: ORIENTAÇÃO QUANTO AO NOME DAS AMOSTRAS E O MATERIAL A QUE SE REFEREM.	14
TABELA 3.2: ORIENTAÇÃO QUANTO À SIGLA E AO MATERIAL A QUE REPRESENTA	14
TABELA 4.1: DADOS DE T _g E INTERVALO DE TEMPERATURA DE USO DAS MEMBRANAS.	29
TABELA 4.2: RESULTADOS DE PERMEABILIDADE OBTIDOS NO LEHRSTUHL FÜR POLYMERE WERKSTOFFE.	30
TABELA 4.3: RESULTADOS DE SELETIVIDADE OBTIDOS NO LEHRSTUHL FÜR POLYMERE WERKSTOFFE.	30
TABELA 4.4: RESULTADOS ESTATÍSTICOS PARA AS PERMEAÇÕES REALIZADAS NO LEHRSTUHL FÜR POLYMERE WERKSTOFFE.	31
TABELA 4.5: RESULTADOS DE PERMEABILIDADE OBTIDOS NO LASEM.....	32
TABELA 4.6: RESULTADOS DE SELETIVIDADE OBTIDOS NO LASEM.	32
TABELA 4.7: ANÁLISE ESTATÍSTICA PARA AS PERMEAÇÕES REALIZADAS NO LASEM ($T_{CR} = 3,182446$ PARA TODAS AS COMPARAÇÕES).	33
TABELA 4.8: ANÁLISE ESTATÍSTICA PARA AS SELETIVIDADES OBTIDAS PELAS ANÁLISES DE PERMEABILIDADE REALIZADAS NO LASEM ($T_{CR} = 3,182446$ PARA TODAS AS COMPARAÇÕES).....	33

Lista de símbolos

α - Seletividade ideal de gases

ε - Espessura das membranas

Δ - Variação de alguma unidade de medida que acompanha este símbolo

δ - Ângulo

\pm - Mais ou menos

Lista de abreviaturas e siglas

- AF – Ácido Fítico
- Ag – Elemento Prata
- CNTP – Condições Normais de Temperatura e Pressão
- DAC – Dopada com ácido clorídrico
- DAF – Dopada com ácido fítico
- DMA – Análise Dinâmica Mecânica
- DSC – Análise de Varredura Diferencial de Calorimetria
- ED – Eletrodiálise
- EUA – Estados Unidos da América
- FTIR – Análise de Infravermelho por Transformada de Fourier
- ICP – abreviatura da língua inglesa para Polímero Intrinsecamente Condutor
- LADENMP - Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais e Processos
- LASEM – Laboratório de Processos de Separação por Membranas
- Memb - Membrana
- MF – Microfiltração
- MMM – Membrana de Matriz Mista
- NMP – N-metil-2-pirrolidona
- nd – não dopada
- PAni – Polianilina
- PEI – Polietirimida
- PI – Poliimida
- PMI-1 – Polímeros de Microporosidade Intrínseca
- OI – Abreviatura para o processo de Osmose Inversa
- Tg – sigla da língua inglesa para Temperatura de Transição Vítrea
- TGA – Análise Termogravimétrica
- TR – sigla na língua inglesa para Taxa de Transmissão
- UF – Ultrafiltração
- UFRGS – Universidade Federal do Rio Grande do Sul
- UV – Ultravioleta

1. INTRODUÇÃO

A utilização de membranas, embora conhecida desde o século XIX, só começou a ser explorada a partir do final da Segunda Guerra Mundial para filtrar água. Nos anos 60, quando ainda eram utilizadas em apenas alguns processos específicos de laboratório e industriais em pequena escala, veio o período no qual tiveram sua principal transformação. Foi desenvolvido o processo Loeb-Sourirajan de produção industrial de membranas microporosas (LOEB; SOURIRAJAN, 1963) e, com ele, foi possível produzir membranas melhores e mais confiáveis (BAKER, 2012). Processos como Osmose, Osmose Reversa, Microfiltração, Ultrafiltração e Eletrodialise foram sendo descobertos e muito utilizados em função, também, da evolução dos materiais utilizados na fabricação de membranas.

Existem dois tipos de estrutura nas membranas, densa ou porosa. As membranas porosas são ditas microporosas e são superfícies rígidas com vazios e poros distribuídos randomicamente na sua estrutura. Elas são responsáveis pela separação das substâncias químicas, pois permitem ou restringem a passagem dessas substâncias conforme o seu tamanho, semelhante aos filtros convencionais, porém em uma escala muito menor de tamanho. As membranas densas são filmes não porosos, pelos quais as substâncias permeantes são transportadas por difusão devido à alguma força motriz, seja ela um gradiente de potencial químico ou potencial elétrico (BAKER, 2012).

No que compreende as membranas densas, os polímeros são os materiais dominantes. Busca-se neles boas características mecânicas, térmicas, boa durabilidade e bom potencial de separação para as correntes que se desejam separar. A partir destas necessidades, dois polímeros que vêm chamando a atenção são a polieterimida (PEI), principalmente em função das características mecânicas e térmicas, e a polianilina (PAni), devido à sua característica intrinsecamente condutora. Ambos polímeros não são novos, mas seu uso em membranas começou a ser mais pesquisado a partir do ano 2000. A PEI devido às suas contribuições que já foram citadas e à necessidade de desenvolver materiais mais resistentes e mais leves para inúmeras aplicações. A PAni devido à necessidade de materiais condutores mais resistentes, leves e que pudessem ter tamanhos menores.

A indústria petroquímica necessita encontrar novos processos, mais simples e com menor consumo de energia, para separação de gases. A utilização de membranas é uma das possibilidades. Por isso, pensou-se em aliar os dois materiais citados para a elaboração de uma nova membrana e, posteriormente, como objetivo deste trabalho, testar características térmicas e a permeabilidade dessas membranas com os gases dióxido de carbono (CO_2), oxigênio (O_2) e vapor d'água (H_2O) por dois métodos distintos; um utilizado na Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), no Laboratório de Processos de Separação por Membranas (LASEM); e o outro, utilizado no Departamento de Polímeros (*Lehrstuhl für Polymere Werkstoffe*) na Universität Bayreuth, Alemanha.

2. CONCEITOS FUNDAMENTAIS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Serão apresentadas neste trabalho novas membranas, elaboradas com polímeros de engenharia e polímeros condutores, para a avaliação em futuras aplicações de separação de gases. Portanto, abaixo são explorados todos os conceitos teóricos necessários para o entendimento teórico das tecnologias citadas.

2.1. MEMBRANAS

Membranas, em geral, são finas interfaces que moderam a passagem de fluidos e substâncias químicas através dela (BAKER, 2012). Para haver o transporte pela membrana é necessária uma força motriz, a qual pode ser um gradiente de potencial químico (diferença de pressão ou de concentração entre os dois lados da membrana) e/ou um gradiente de potencial elétrico (BAKER, 2012). Uma corrente de fluido, contendo uma mistura de espécies químicas, ao passar por uma membrana (de forma perpendicular, “*dead end*” ou de forma tangencial, “*cross flow*”), divide-se em uma corrente de permeado e em uma corrente chamada de concentrado, como pode ser visualizado na Figura 2.1. O permeado é a corrente que passa pela membrana, enquanto o concentrado é aquela que contém a parcela das espécies químicas que de alguma forma são retidas pela membrana, ou seja, impedidas de permear a membrana.

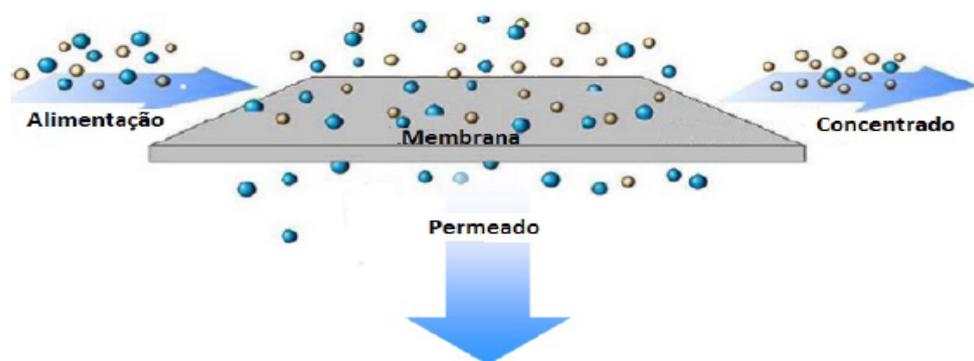


Figura 2.1: Imagem de exemplificação do processo de separação “*cross flow*” por membranas.

Extraído de: (SCHMELING et al., 2010)

Para serem usadas em processos industriais, as membranas precisam ser confiáveis, permitir fluxos de permeado elevados, boa seletividade e custo adequado. As principais tecnologias para produção de membranas são: Inversão de Fases, “Stretching” (MULDER, 1996), Polimerização Interfacial e *Casting* (BAKER, 2012). A Figura 2.2 apresenta o avanço cronológico na pesquisa e nas aplicações de processos de separação por membranas, mostrando o período, o qual teve início em 1960, de desenvolvimento da tecnologia e da indústria de produção de membranas em escala industrial e, o período de desenvolvimento e pesquisa de várias outras tecnologias e outros processos, que utilizam membranas como principal ferramenta, como a Microfiltração (MF), a Ultrafiltração (UF), a Eletrodialise (ED), a Osmose Inversa (OI), a separação de gases e a Pervaporação.

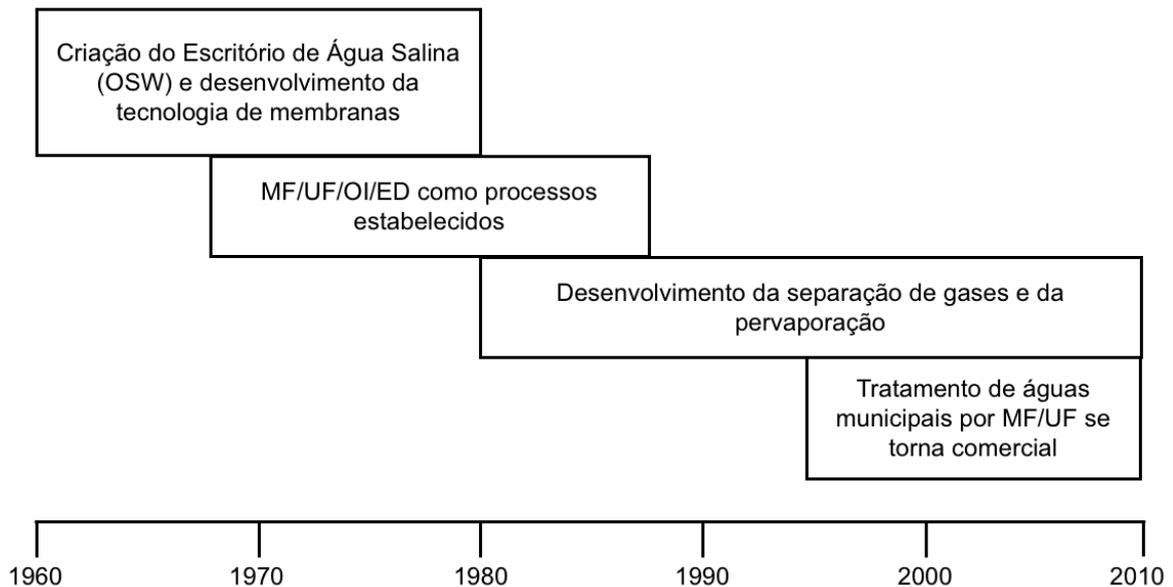


Figura 2.2: Linha do tempo do desenvolvimento de tecnologia de membranas da indústria de produção de membranas.

Adaptado de: (BAKER, 2012)

No âmbito do presente trabalho o interesse estará focado na tecnologia de produção por inversão de fase, mais especificamente pela técnica de precipitação por evaporação do solvente. A técnica consiste basicamente no espalhamento da solução polimérica formadora de filme sobre uma superfície plana, porosa ou não porosa, com um instrumento chamado de “faca de espalhamento”, o qual, além de auxiliar no espalhamento, é usado para definir a espessura da membrana (MULDER, 1996). A

solução, então, evapora e ocorre a precipitação do polímero base para a formação da membrana.

No universo das membranas elas podem ser divididas em membranas isotrópicas e anisotrópicas (BAKER, 2012). As membranas isotrópicas são membranas geometricamente simétricas, com um tipo único de estrutura e poros homogeneamente distribuídos ou sem poros. Já as membranas anisotrópicas são membranas com diferentes tamanhos de poros e distribuição heterogênea dos mesmos. Membranas com uma superfície de material denso e uma base de material poroso formam uma membrana compósita, também anisotrópica (MULDER, 1996).

2.2. MEMBRANAS ISOTRÓPICAS

No grupo das membranas isotrópicas existem as membranas microporosas, as membranas densas não porosas e, as membranas eletricamente carregadas. As membranas microporosas possuem microporos interconectados, pelos quais as espécies químicas irão passar, os chamados poros, exceto aquelas que possuem um diâmetro maior que o diâmetro do maior poro, os quais possuem um tamanho de 0.01-10 μm . As membranas densas são filmes finos que permitem a separação de espécies químicas por difusão. As membranas eletricamente carregadas podem ser tanto microporosas como densas. Sua forma de fazer a separação é por exclusão de espécies químicas com a mesma carga elétrica (positiva ou negativa) dos íons presentes na estrutura da membrana, as quais permearão a membrana.

Para cada um destes tipos de membranas é possível citar, pelo menos, um exemplo de processo no qual são utilizadas. As membranas microporosas têm sido estudadas para uso em novas tecnologias para os processos de Destilação por Membranas (WANG; CHUNG, 2015) e Separação de Solventes Orgânicos (JUE et al., 2017). Na destilação por membranas, a corrente quente, vapor, atravessa uma membrana porosa hidrofóbica devido ao gradiente de pressão de vapor entre os dois lados da mesma e é coletada no topo da coluna, enquanto a alimentação líquida do sistema é incapaz de penetrar nos poros secos da membrana devido às forças superficiais criadas na mesma. Na separação de solventes orgânicos, uma corrente de mistura de solventes passa por uma membrana microporosa, a qual separa os solventes envolvidos com base na relação entre o tamanho dos poros e o tamanho

das moléculas dos solventes. No que diz respeito às membranas eletricamente carregadas, o processo de nanofiltração conduzido através de membranas de quitosana positivamente carregadas pode ser usado como exemplo (HAN; MA; DAI, 2017). O exemplo relativo às membranas densas será apresentado na seção seguinte, que tratará especificamente deste tipo de membranas.

2.3. MEMBRANAS ISOTRÓPICAS DENSAS APLICADAS EM SEPARAÇÃO DE GASES

Nas membranas densas a força motriz para o transporte por difusão é devida a gradientes de pressão, concentração ou potencial elétrico. Essa separação depende de fatores como a difusividade e a solubilidade das espécies químicas no material da membrana. Por isso, a separação com membranas densas funciona muito bem quando separa substâncias com tamanhos semelhantes de moléculas, mas grande diferença de solubilidade (BAKER, 2012, p. 5), o que a torna adequada para separação de gases.

Thomas Graham foi o primeiro pesquisador a pesquisar sobre a taxa de permeação de gases em inúmeros tipos de diafragmas da época (GRAHAM, 1995), por volta de 1866. Ele criou a Lei de Difusão de Graham, a qual é conhecida e utilizada até hoje. No período que compreende os anos 1940 e 1950, outros pesquisadores desenvolveram trabalhos a respeito da permeação de gases, como Barrer (BARRER, 1940) e van Amerongen (VAN AMERONGEN, 1946). Eles, então, ajudaram a obter a atual teoria mais aceita de permeação de gases, a teoria de solução-difusão (WIJMANS; BAKER, 1995). Nesse modelo, o transporte da membrana ocorre somente por difusão e, para isso, a espécie química que precisa ser transportada se dissolve na membrana e, após atravessar a membrana por difusão, é desorvida.

Levando em conta a preocupação com o meio ambiente, no que diz respeito ao cuidado com emissões de gases estufa e, também, o fato de que os processos de separação de gases por membranas dependem muito mais de gradientes de variáveis intrínsecas aos componentes e condições do processo, do que de força motriz externa, a aplicação de membranas densas produzidas a partir de diferentes polímeros tem sido alvo de grande interesse no desenvolvimento de sistemas de separação de gases por membranas. Exemplos de processos que se enquadram nesta linha são: purificação de correntes de gás natural e biogás

(MAZYZAN et al., 2016; RUFFORD et al., 2012), separação de dióxido de carbono (CO₂) (WU et al., 2018), separação de oxigênio (O₂) e nitrogênio (N₂) do ar (BERA; PADMANABHAN; BANERJEE, 2015) e separação de parafinas/olefinas (BAKER; LOW, 2014; BURNS; KOROS, 2003; POLLO et al., 2012).

A maioria dos polímeros usados nestas aplicações são polímeros de engenharia, principalmente, a PEI e as Polissulfonas, como será descrito na seção seguinte. A PEI, de estrutura química conforme a Figura 2.3, apresenta ótimas propriedades térmicas por ser um retardante de chamas intrínseco (JIANG et al., 2014) e possui estabilidade dimensional acompanhada por um elevado módulo elástico (CARROCCIO; PUGLISI; MONTAUDO, 2011; ERHARD et al., 2010). Não menos importantes são os polímeros condutores, que agregam qualidades importantes para as membranas. Eles serão tratados de maneira mais abrangente em uma seção específica na sequência deste trabalho, porém é importante citar o mais conhecido e importante deles, a PANi. Além das qualidades de ser um polímero intrinsecamente condutor, qualidades como fácil preparação, excelente estabilidade em condições ambiente e interessantes propriedades eletrônicas (ZHANG et al., 2011) também são motivos para sua escolha como aditivo para fabricação de membranas.

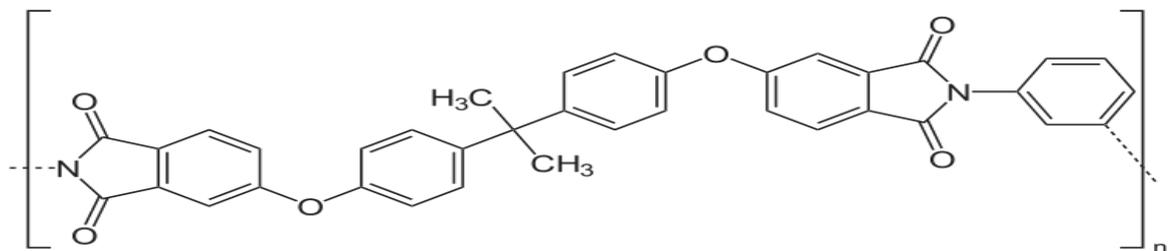


Figura 2.3: Estrutura química do monômero da PEI ULTEM® 1010

2.4. POLÍMEROS DE ENGENHARIA USADOS NA PRODUÇÃO DE MEMBRANAS PARA SEPARAÇÃO DE GASES

Os polímeros de engenharia são materiais poliméricos com boas características físicas e químicas para serem usados em aplicações de engenharia, seja para substituir metais ou materiais cerâmicos. No caso de polímeros termoplásticos de engenharia, eles devem apresentar como atributos: resistência à tração, à compressão, à flexão, ao impacto, à fadiga e ao calor (degradação e amolecimento); estabilidade química (inclusive UV); estabilidade dimensional (o que

inclui baixa absorção de água); fácil processamento e baixa retração após a moldagem (DYSON, 1990). Obter todas estas características em um mesmo material é muito difícil. Por isso, muitas vezes são feitas blendas com outros polímeros ou misturas com outras substâncias que possam maximizar alguma característica de interesse.

O foco neste trabalho é a PEI, o polímero de engenharia mais popular para obtenção de membranas devido à resistência a solventes e alta seletividade proporcionada (MEDEIROS et al., 2012). Por isso, uma das suas aplicações é a separação de gases. Exemplos incluem: (i) separação de H_2/CO_2 , H_2/CH_4 , CO_2/CH_4 e CH_4/N_2 com membrana de matriz mista (MMM) de PEI que recebe nano cristais organometálicos (ARJMANDI; PAKIZEH, 2014); (ii) membranas que atuam como peneiras moleculares de carbono, obtidas pela pirólise da PEI em mistura com a Poliimida (PI), para separação de gases CO_2/N_2 (FU et al., 2017); (iii) separação de CO_2/N_2 e H_2/N_2 por Membranas de Difusão Interfacial, técnica na qual o polímero termoplástico (no caso, a PEI) é cristalizado dentro dos poros de outro material (WANG et al., 2018); (iv) separação de CO_2/CH_4 através de MMM de PEI/silicoaluminafosfato-34 obtida pela deposição *in situ* de carbono (SEN; DAS, 2017) ou através de uma membrana de PEI/Acetato de polivinila (ABDUL MANNAN et al., 2018).

Muitas membranas pesquisadas ainda não conseguem atingir valores de permeabilidade e de seletividade necessárias para tornarem-se relevantes em processos industriais (NORAHIM et al., 2018) e a busca para encontrar uma membrana que consiga isso é uma das motivações para esse trabalho.

2.5. POLÍMEROS CONDUTORES

Embora a maioria dos polímeros tenha características de materiais isolantes elétricos, algumas classes de polímeros podem ser condutoras. Os polímeros eletroquimicamente ativos possuem grupos que se distinguem conforme o mecanismo de propagação da carga. Neste trabalho é tratado o grupo dos polímeros condutores por propagação de elétrons. Eles podem ser classificados de acordo com o modo de transporte dos elétrons e, o modo que será tratado aqui é o que define os polímeros condutores eletronicamente (Polímeros condutores intrínsecos – ICP). Será tratada esta classificação em específico, pois é na qual a PAni está classificada.

A movimentação de elétrons deslocalizados ocorre através de sistemas conjugados, conforme é possível ver na Figura 2.4. Além disso, o salto de elétrons também ocorre, seja de uma cadeia para a outra, seja por defeitos. É este fenômeno, de transporte de elétrons, que é responsável por atribuir a característica de condução de carga a estes polímeros. Esses sistemas conjugados podem conter componentes benzoicos, não benzoicos e heterocíclicos (INZELT, 2012). Alguns dos principais exemplos dos polímeros condutores intrínsecos são mostrados na Figura 2.4.

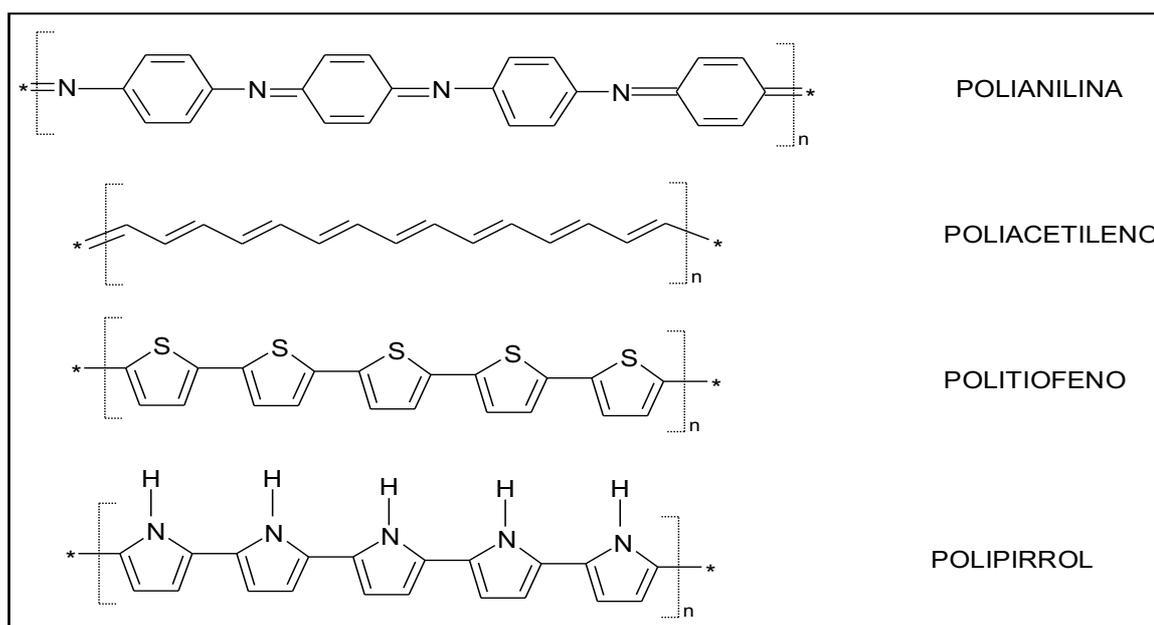


Figura 2.4: Desenhos dos monômeros dos principais polímeros intrinsecamente condutores pesquisados.

Um dos materiais usados para a produção das membranas deste estudo, a PANi é um polímero formado a partir da polimerização da Anilina, um composto químico orgânico representado segundo a Figura 2.5. A PANi, cujas três principais formas de oxidação são representadas na Figura 2.6, foi descoberta quando o professor de química Henry Letheby, em 1862, conduzia uma investigação sobre dois casos de envenenamento por nitrobenzol e, percebeu que, no estômago, este composto se transformava em anilina (LETHEBY, 1862).

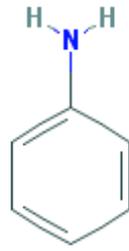


Figura 2.5: Monômero de Anilina.

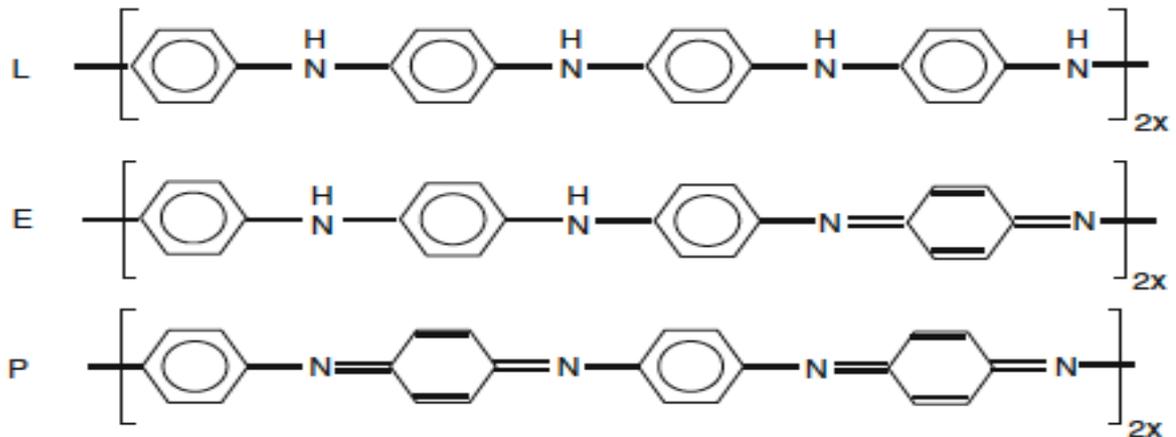


Figura 2.6: Representação das formas da Polianilina; L = Leucoemeraldina, E = Esmeraldina, P = Pernigranilina.

Extraído de: (INZELT, 2012)

As formas “Leucoemeraldina”, “Esmeraldina” e “Pernigranilina” se diferenciam pelos diferentes estados de oxidação, os quais são, respectivamente, totalmente reduzida, 50% oxidada e totalmente oxidada. O polímero atinge seu melhor estado de condutor elétrico quando se encontra na forma “Esmeraldina” (A. G. MACDIARMID, J. C. CHIANG; SOMASIRI, 1987), porque, em torno de 50% dos átomos de Nitrogênio são protonados.

A aplicação da PAni em membranas para separação de gases ocorre com a formação de blendas ou compósitos com polímeros termoplásticos ou outros materiais. Assim ocorre com as membranas feitas com polímeros de microporosidade intrínseca (PMI-1), nas quais a PAni é polimerizada em suas superfícies para aumentar o fluxo de H₂ a ser permeado, enquanto o CO₂, da mistura de gases, é retido pela membrana (GHALEI et al., 2017). Membranas de PAni/polibenzimidazol apresentaram a alta seletividade da PAni para pares de gases como H₂/N₂, O₂/N₂ e CO₂/CH₄ (GIEL et al., 2017). Com o objetivo de separar CO₂ do gás natural, foram elaboradas membranas com uma blenda de poliimida e PAni polimerizada nos poros de um material de argila (GH.; NAVARCHIAN, 2016). Por fim, um exemplo de uso da

PAni em uma membrana para separação do par de gases CO_2/N_2 , por meio da adição de nanobastões de PAni em uma solução de polietersulfona (PES) (ZHU et al., 2015).

2.6. MEMBRANAS DE PEI/PANI PARA SEPARAÇÃO DE GASES

Encontrar na literatura algum trabalho que envolva a utilização de membranas produzidas por PEI e PAni é difícil. Ao pesquisar na base SCOPUS e no Google Scholar é possível encontrar os dois polímeros juntos em compósitos, porém para outras finalidades, como o uso da PAni em nanotubos de carbono misturados em PEI para torná-la condutora e melhorar a propriedade anti estática (LI et al., 2013), ou o uso da PAni em grafeno com o mesmo objetivo sobre a PEI (SHAH; NASIR; SABOOR, 2018), mas não em membranas para separação de gases. Por isso, é possível dizer que a utilização destes dois materiais em uma aplicação para separação de gases é inovadora. Este foi um dos motivos que motivaram a realização deste trabalho.

Para estudar as membranas, suas permeabilidades e seletividades, assuntos aos quais este trabalho se refere, foram realizadas análises por dois métodos de permeação de gases que estão descritos na sequência deste trabalho. Foram utilizados como gases o CO_2 , o O_2 e o vapor d'água. Estes gases foram escolhidos devido ao interesse prático existente com relação à sua separação e também levando em consideração a sua disponibilidade nos laboratórios onde foram realizados os testes de permeação de gases.

2.7. OBJETIVOS E RELEVÂNCIA

Com base no que foi apresentado nas seções anteriores, o objetivo deste trabalho foi preparar e caracterizar, com relação à seletividade na separação de CO_2/O_2 , membranas de PEI/PAni. Para isto foram sintetizadas amostras de polianilina dopadas e desdopadas e preparadas membranas PEI/PAni por inversão de fases, a partir de soluções dos dois polímeros em N-metil-2-pirrolidona (NMP).

A contribuição esperada do trabalho é a geração de conhecimento relativo a este tipo de membranas, pois existe muito pouca informação na literatura a respeito deste sistema.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste trabalho foram utilizadas, como material de estudo, membranas densas de PEI com adição de PAni. A PAni foi utilizada como aditivo tanto na forma condutora, dopada com ácido clorídrico (HCl) e ácido fítico (AF), quanto na forma não condutora (desdopada), as quais foram sintetizadas e cedidas pelo Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais e Processos (LADENMP) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS). Previamente a este trabalho, foram realizados os testes de solubilização em solventes para as diferentes PAni's, assim como para a PEI e o resultado obtido foi o de que o solvente N-metil-2-pirrolidona (NMP) é o melhor para solubilização dos polímeros. Além destes testes, as PAni's também foram previamente analisadas pela técnica de Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), para confirmar que realmente eram PAni's. O resultado obtido encontra-se no Apêndice I.

A respeito do resultado de FTIR, algumas regiões de comprimentos de ondas onde há a existência de picos são muito importantes e serão descritas a seguir. A região entre $3500 - 3000 \text{ cm}^{-1}$, onde há alguns pequenos picos, é a região que indica presença de alongamentos de ligações N-H em grupos quinônicos e benzênicos (JEEVANANDA et al., 2004). A região que compreende os comprimentos de onda de $1590 - 1500 \text{ cm}^{-1}$, onde há picos mais intensos nas PAni's desdopadas e alguns picos mais brandos nas PAni's dopadas, indica a presença de grupos aromáticos e grupos quinonas, o que comprova que a PAni sintetizada é de base esmeraldina. A região em torno de 1600 cm^{-1} indica a presença de ligações de grupos quinônicos com nitrogênio (Q-N) e a região em torno de 1520 cm^{-1} indica a presença de ligações de grupos benzênicos com nitrogênio (B-N) (ALVES et al., 2010). Portanto, a partir destes resultados obtidos previamente é possível ter certeza de que o material polimérico elaborado pelo Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais e Processos realmente é PAni.

Para a polimerização das PAni's e a preparação das membranas foram utilizados diversos equipamentos e materiais, conforme mencionados a seguir:

- N-metil-2-pirrolidona (NMP) 99 % de pureza, Sigma Aldrich;
- Anilina 99 % de pureza, Sigma Aldrich;
- Ácido Fítico aquoso 50 % em massa, Sigma Aldrich;

- Ácido Clorídrico 37 % em massa, Sigma Aldrich;
- Persulfato de Amônio 98 % de pureza, Sigma Aldrich;
- Sulfato de Cobalto II Heptahidratado 99 % de pureza, Vetec;
- Metanol P.A., Dinâmica;
- Polietirimida em pellets ULTEM 1010-1000™, SABIC;
- Polianilina dopada com ácido fítico;
- Polianilina dopada com ácido clorídrico;
- Agitador magnético com aquecimento, KASVI;
- Estufa, DeLeo Equipamentos Laboratoriais;
- Placa de vidro;
- Placa de aço inox;
- Faca para espalhamento de filme 200 µm;

A Figura 3.1 apresenta um fluxograma simplificado das etapas realizadas experimentalmente. Para evitar repetições, as siglas das técnicas de caracterização que aparecem no fluxograma serão apresentadas nas seções seguintes, junto com a descrição da metodologia utilizada em cada caso (com exceção da sigla FTIR, já mencionada anteriormente).

FLUXOGRAMA DE EXPERIMENTOS

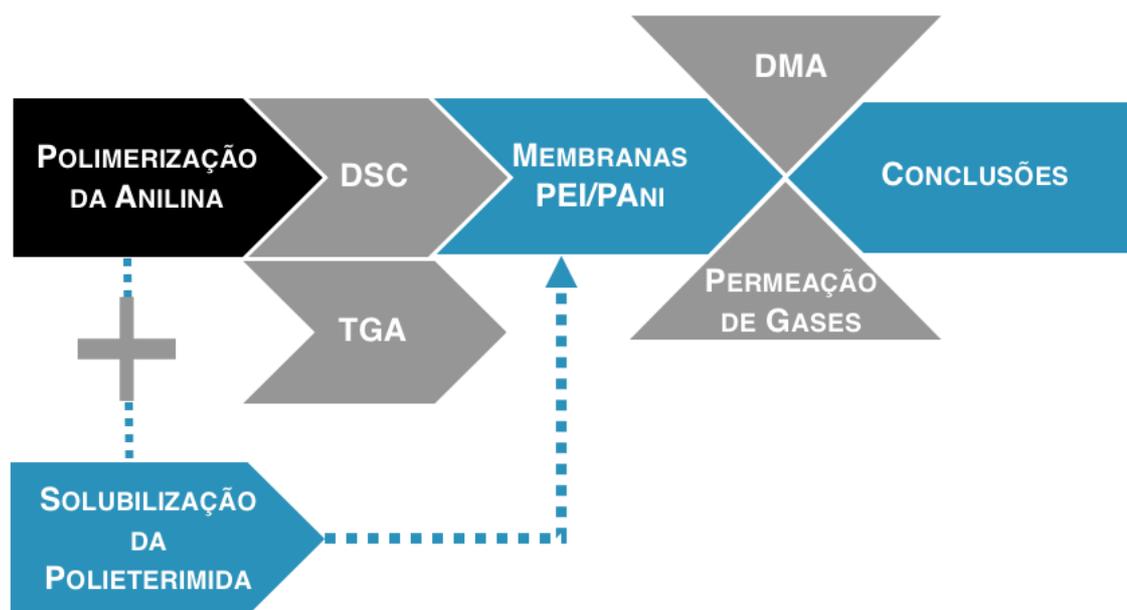


Figura 3.1: Fluxograma de Experimentos.

3.1. PREPARAÇÃO DAS MEMBRANAS

Para a realização deste trabalho, foram preparadas quatro membranas diferentes: uma composta exclusivamente de PEI e três compostas por uma mistura de PEI e PAni.

A nomenclatura e a composição das membranas preparadas é apresentada na Tabela 3.1.

Tabela 3.1: Orientação quanto ao nome das amostras e o material a que se referem.

NOME DA AMOSTRA	MATERIAL DA AMOSTRA
Memb_PEI	Membrana de PEI, sem aditivos;
Memb_PAni_DAF	Membrana PEI/PAni com PAni dopada com ácido fítico;
Memb_PAni_DAC	Membrana PEI/PAni com PAni dopada com ácido clorídrico;
Memb_PAni/Ag	Membrana PEI/PAni/Ag com PAni dopada com ácido clorídrico e com adição de prata.

Anteriormente à preparação das membranas, foi realizada a polimerização da Anilina, para obter as PAni's utilizadas neste trabalho, que estão descritas na Tabela 3.2, assim como a PEI utilizada.

Tabela 3.2: Orientação quanto à sigla e ao material a que representa

SIGLA	DESCRIÇÃO
PEI_p	PEI ULTEM™ 1010-1000
PAni_nd	PAni desdopada obtida a partir da PAni dopada com ácido clorídrico;
PAni_DAF	PAni dopada com ácido fítico;
PAni_DAC	PAni dopada com ácido clorídrico;
PAni/Ag	PAni dopada com ácido clorídrico e adição de prata.

Para obter estes polímeros, além da Anilina e do agente dopante foram utilizados o agente oxidante persulfato de amônio e o catalisador sulfato de cobalto II. Foi adicionado 195 mL de solução aquosa do agente dopante em um balão de fundo redondo (1000 mL) nas concentrações de 1 mol/L para o HCl e 0,1 mol/L para o AF, 2 mL de anilina, com agitação constante até atingir uma temperatura em torno de 0°C. Logo após, foram adicionados 80 mL da solução do agente dopante, 6,8 g de persulfato de amônio e 2 gotas de solução saturada de persulfato de cobalto II. O sistema foi mantido sob agitação constante por um tempo (t) determinado, dependente do agente dopante (t = 5 horas para o HCl; t = 24 horas para o AF) (A. G. MACDIARMID, J. C. CHIANG; SOMASIRI, 1987). A Figura 3.2 fornece uma visualização da reação. Terminada a reação, a solução foi filtrada a vácuo e o precipitado (PAni) foi lavado com a solução do agente dopante. Depois disso, o polímero foi secado em um dessecador até apresentar massa constante.

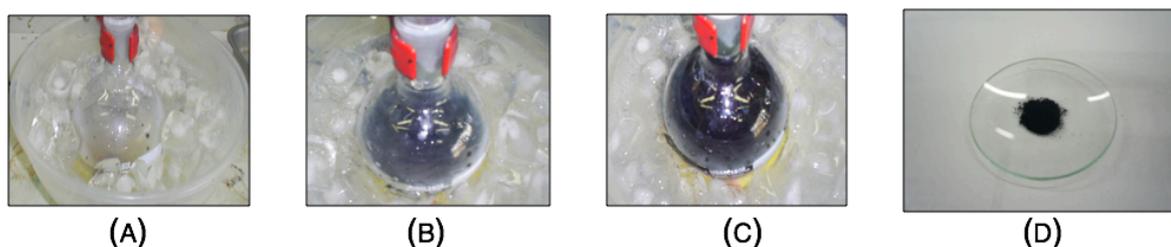


Figura 3.2: Evolução da reação de polimerização da PANi: (A) = início da reação; (B) = durante a reação; (C) = reação em seu estágio final, antes de ser filtrada; (D) = PANi obtida.

O ácido fítico possui uma cadeia química muito maior que a do ácido clorídrico e, por isso, demora mais para ocorrer a polimerização da Anilina usando-o como dopante. Na Figura 3.3 é mostrada a cadeia do ácido fítico. A sua utilização foi pensada justamente pelo tamanho da sua cadeia, o que poderia facilitar e melhorar a solubilização da PANi no solvente.

A PANi_{nd} foi desdopada de uma PANi já dopada anteriormente (PANi_{DAC}). Para isso, foram utilizados 1000 mL de solução aquosa de hidróxido de amônio, pH 9,0, para cada 200 mg de PANi. Após 24 horas sob agitação constante, filtração a vácuo e secagem em dessecador até a massa ficar constante, a PANi_{nd} estava pronta. Sobre a PANi/Ag ela não foi produzida neste trabalho, mas sim cedida pelo LADENMP para conduzir as caracterizações realizadas neste trabalho.

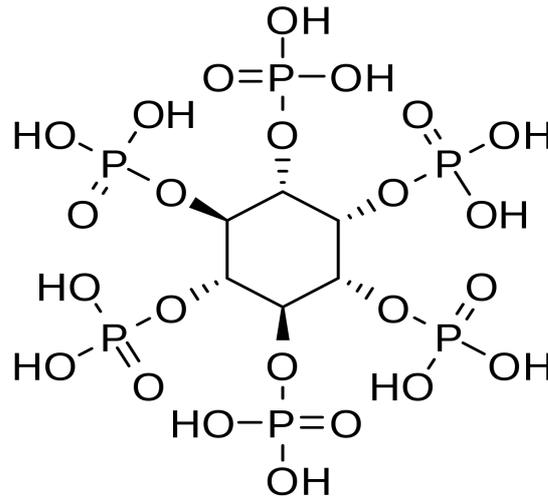


Figura 3.3: Molécula do Ácido Fítico

A preparação das membranas iniciou com a solubilização da PEI no solvente NMP em proporção de 15 % (m/m) e 17 % (m/m), durante 24 h sob agitação (AHMAD; SALAUDEEN; JAWAD, 2017). Para as membranas de PEI pura (Memb_PEI) foi utilizada solução 15 % (m/m) e para as membranas PEI/PAni foi utilizada solução 17 % (m/m).

A membrana Memb_PEI foi feita com o espalhamento da solução 15 % (m/m) em uma placa de vidro com o auxílio de uma faca de espalhamento com uma espessura de 0,2 mm. Após o espalhamento da solução, a placa foi levada a uma estufa com temperatura de 60°C e mantida lá durante 5 horas para a evaporação do solvente e formação da membrana (AHMAD; SALAUDEEN; JAWAD, 2017).

As membranas Memb_PAni_DAC e Memb_PAni_DAF foram produzidas com PAni previamente solubilizada em NMP, adicionada à solução de PEI 17 % (m/m) sob aquecimento e agitação, de modo que a quantidade de polímero em relação à solução fosse de 15 % (m/m) e a quantidade de PAni em relação à PEI fosse de 8 % (m/m). O aquecimento (em torno de 30°C) e a agitação foram mantidos por dois dias. Passado esse tempo, a mistura foi tratada em ultrassom por 30 minutos e, após, mantida e repouso por no mínimo uma hora. Após o repouso, a solução seguiu para ser efetuado o espalhamento em uma placa de aço inox, processo idêntico ao que foi realizado para a Memb_PEI descrito anteriormente. Com cada solução era possível obter até duas membranas. Já a membrana Memb_PAni/Ag foi cedida pelo LADENMP, para os testes, porém em uma quantidade pequena, o que tornou impossível a realização dos teste de permeação de gases. Por isso foram conduzidas apenas as análises dinâmico mecânicas para essa membrana.

3.2. CARACTERIZAÇÃO DAS MEMBRANAS

As técnicas utilizadas para caracterização da PANi e/ou membranas produzidas foram as seguintes: análise termogravimétrica, análise calorimétrica por varredura diferencial, análise dinâmico-mecânica e permeação de gases.

3.2.1. Análise termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica (TGA – sigla em inglês) foi realizada em um equipamento TG209 Libra (Netzsch – Alemanha), segundo a norma DIN EN ISO 11358, sob duas condições de trabalho: a) Método 1: rampa de aquecimento entre 25 e 600°C, a 10°C/min, com fluxo de nitrogênio a 50 mL/min; b) Método 2: rampa de aquecimento entre 25 e 600°C, com fluxo de nitrogênio a 50 mL/min, seguida de rampa entre 600 e 1000°C, com fluxo de oxigênio. Em todos os casos, a taxa de aquecimento foi de 10°C/min. A necessidade de usar o segundo método foi identificada durante o andamento do trabalho, quando se verificou que ao usar o Método 1, uma porcentagem de massa da amostra ainda se mantinha no cadinho.

3.2.2. Análise calorimétrica por varredura diferencial (DSC)

A análise calorimétrica por varredura diferencial foi realizada em um equipamento DSC1 (Mettler Toledo – EUA), seguindo a norma DIN EN ISO 11357-1, nas seguintes condições de trabalho: rampa de aquecimento entre 25 e 380°C a 10°C/min, com fluxo de nitrogênio a 50mL/min.

3.2.3. Análise dinâmico-mecânica (DMA)

A Análise Dinâmica Mecânica (DMA – sigla em inglês) foi realizada em modo axial, por extensão dos filmes, a frequência constante (1 Hz) e sob variação de temperatura (25 – 240°C a 3°C/min), segundo a norma utilizada DIN EN ISO 6721-1. O equipamento utilizado foi um DMA 816e (Mettler Toledo – EUA). Os parâmetros avaliados foram os módulos elástico (E'), de perda (E'') e complexo (E^*) e $\tan\delta$. Para cada membrana (Memb_PEI, Memb_PAni_DAC, Memb_PAni_DAF) foram realizados

testes em triplicata de uma mesma membrana e obtida a média dos resultados para compor os gráficos.

3.2.4. Permeações de Gases

Os gases utilizados para os testes foram gás carbônico (CO₂), oxigênio (O₂) e vapor d'água (H₂O). Os testes foram conduzidos no *Lehrstuhl für Polymere Werkstoffe* (Instituto de Polímeros) da Universidade de Bayreuth, Alemanha, e no Laboratório de Processos de Separação por Membranas – LASEM da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, utilizando dois métodos diferentes, os quais serão descritos a seguir.

a) Método 1: utilizado no *Lehrstuhl für Polymere Werkstoffe*

Foram utilizados os seguintes aparelhos de permeação da empresa Mocon-USA: Permatran-W® modelo 3/33, para vapor d'Água; Permatran-C® modelo 4/41, para CO₂; e Ox-Tran® modelo 2/21, para O₂.

Para a realização das medidas foram usadas amostras circulares de 5 cm², como a apresentada na Figura 3.4. Cada análise era realizada com duas amostras do mesmo material, colocadas uma de cada lado de uma câmara de gás no equipamento, conforme indicado na Figura 3.5. A temperatura das análises e foi de aproximadamente 23°C e a pressão manométrica no aparelho foi de aproximadamente 730 mmHg, com leve vácuo para fixação das amostras (além de uma cola especial, colocada ao longo da circunferência de maior diâmetro, no lado de contato da amostra com a câmara de gás) para todas as análises. A espessura das amostras também interfere nos cálculos e necessitava ser informada anteriormente ao início da análise. A análise apresentava os resultados de taxa de transmissão de gás pela membrana.



Figura 3.4: Fotografia de uma amostra analisada.

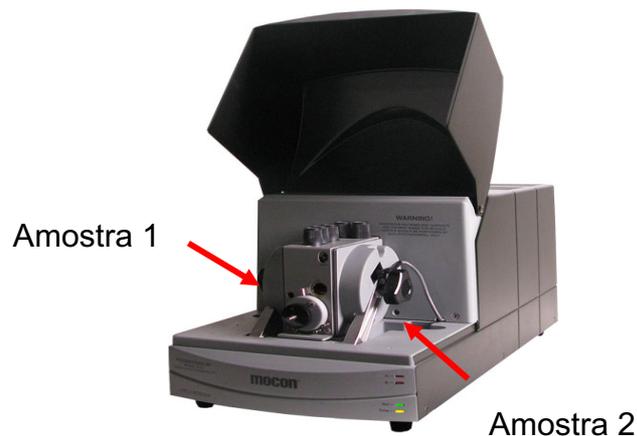


Figura 3.5: Fotografia do aparelho Permatran-W[®] modelo 3/33

Extraído de: inspectionssystem.com.au

b) Método 2: utilizado no LASEM, na UFRGS

O sistema que se encontra na UFRGS é diferente e pode ser visualizado na Figura 3.6. A amostra da membrana ($19,635 \text{ cm}^2$) é fixada na célula de permeação, dividindo-a em dois compartimentos. Em um dos compartimentos é alimentado o gás de teste em diferentes pressões, por meio de uma válvula de alimentação e com o monitoramento de pressão utilizando um manômetro. A pressão no compartimento do permeado (possui volume conhecido), gás que passa pela membrana, é medida por um transdutor de pressão instalado neste compartimento e transmitida para um computador.

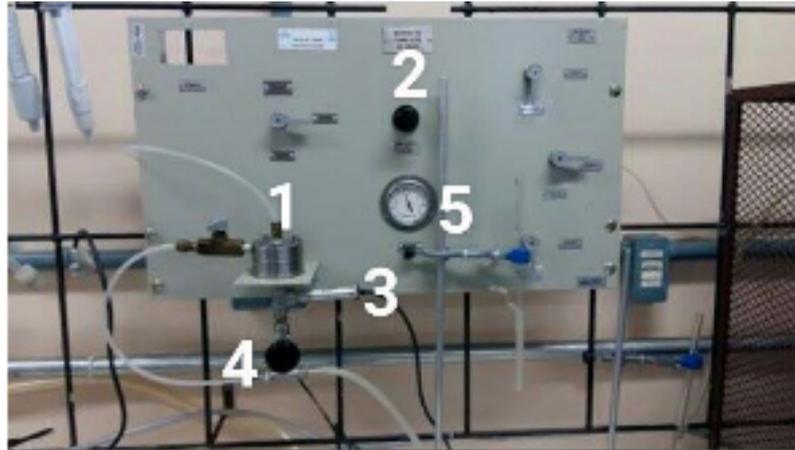


Figura 3.6: Fotografia do sistema de permeação de gases. (1) célula de permeação, (2) válvula de ajuste da pressão de alimentação, (3) transdutor de pressão, (4) válvula agulha de retenção do permeado, (5) manômetro para leitura da pressão de alimentação.

As análises foram conduzidas com gases Dióxido de Carbono (CO_2) e Oxigênio (O_2), para as membranas de PAni dopada com Ácido Fítico e com PAni dopada com Ácido Clorídrico (HCl). Não foi possível fazer análises com vapor d'água nesse sistema. Em todas as análises foi usada a pressão de alimentação de 6 bar e, a membrana estudada era utilizada com o mínimo de umidade possível. A membrana Memb_PAni/Ag não foi estudada neste trabalho, pois não havia material suficiente para conduzir testes de permeabilidade na Alemanha. Com isso, não seria possível a comparação entre os métodos.

c) Cálculo da permeabilidade

A permeabilidade pode ser definida pela Equação 3.1.

$$P = TR \times \frac{\varepsilon}{\Delta p} \quad (3.1)$$

onde: P é a permeabilidade, TR é a taxa de transmissão, expresso em volume de permeado (nas CNTP) por unidade de área e de tempo, ε é a espessura da membrana e Δp é a diferença de pressão entre os dois compartimentos da célula de medida.

A taxa de transmissão (fluxo) ainda pode ser expressa em termos de pressão, conforme a Equação 3.2.

$$TR = \frac{dp}{dt} \times \frac{V_{permeado}}{T} \times \frac{T_{CNTP}}{p_{CNTP}} \quad (3.2)$$

onde: $\frac{dp}{dt}$ é a taxa de aumento de pressão no permeado, T é temperatura ambiente, T_{CNTP} é a temperatura na CNTP e p_{CNTP} é a pressão na CNTP.

Nos experimentos realizados pelo Método 1 a informação fornecida pelo equipamento era diretamente TR , enquanto pelo Método 2, obtinha-se a variação da pressão com o tempo, para a partir da Equação 3.2 determinar TR .

A partir dos dados de pressão obtidos, é possível calcular as permeabilidades através da Equação 3.3.

$$P = \frac{dp}{dt} \varepsilon \frac{V_{permeado}}{A \Delta p} \frac{T_{CNTP}}{T} \frac{1}{p_{CNTP}} \quad (3.3)$$

onde: A é a área da amostra [cm^2].

A partir dos valores individuais de permeabilidade, a seletividade de determinados pares de gases é determinada pela Equação 3.4:

$$\alpha = P_a / P_b \quad (3.4)$$

onde: α é a seletividade ideal entre os gases a e b e P_a e P_b são as suas respectivas permeabilidades.

3.3. ANÁLISE ESTATÍSTICA

As comparações de médias requeridas foram realizadas usando o teste t-Student para diferença entre médias amostrais, com grau de confiança de 95 %. Os correspondentes valores limites da distribuição foram calculados utilizando a função “t.inv” no programa Microsoft Excel.

Para algumas das análises de permeabilidade realizadas na Alemanha, não foi possível obter mais de um valor de permeabilidade para calcular uma média e um desvio padrão para algumas amostras, dispondo-se apenas de um conjunto de dados. Isso ocorreu, pois as amostras permitiam a passagem de um fluxo de gás superior ao que o equipamento tinha capacidade de analisar. Portanto, foi investigado quanto representava o desvio padrão percentual em relação à média para as amostras para as quais havia mais de um conjunto de dados. Como os valores de desvio padrão

percentual encontrados para todas as amostras com repetição ficaram em torno de 10%, este valor de desvio padrão foi utilizado para o teste de diferença de médias realizados para as amostras sem repetição.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos nas diferentes etapas do trabalho, iniciando-se com a caracterização das PAni's produzidas e da PEI utilizada. Posteriormente, são abordados os resultados referentes à caracterização das membranas produzidas.

4.1. CARACTERIZAÇÃO DOS POLÍMEROS UTILIZADOS

4.1.1. Análise termogravimétrica (TGA)

O resultado da análise termogravimétrica para a PAni_nd é mostrado na Figura 4.1, na qual se observa duas perdas significativas de massa. A primeira ocorre no intervalo 50 - 120°C (em torno de 4%), sendo atribuída à perda de moléculas de água. A segunda ocorre entre 450°C e 610°C e corresponde à faixa de temperatura em que ocorre a degradação da PAni (ALVES et al., 2010; JEEVANANDA et al., 2004). Por este motivo, o limite superior de 380 °C foi estabelecido para as demais análises térmicas.

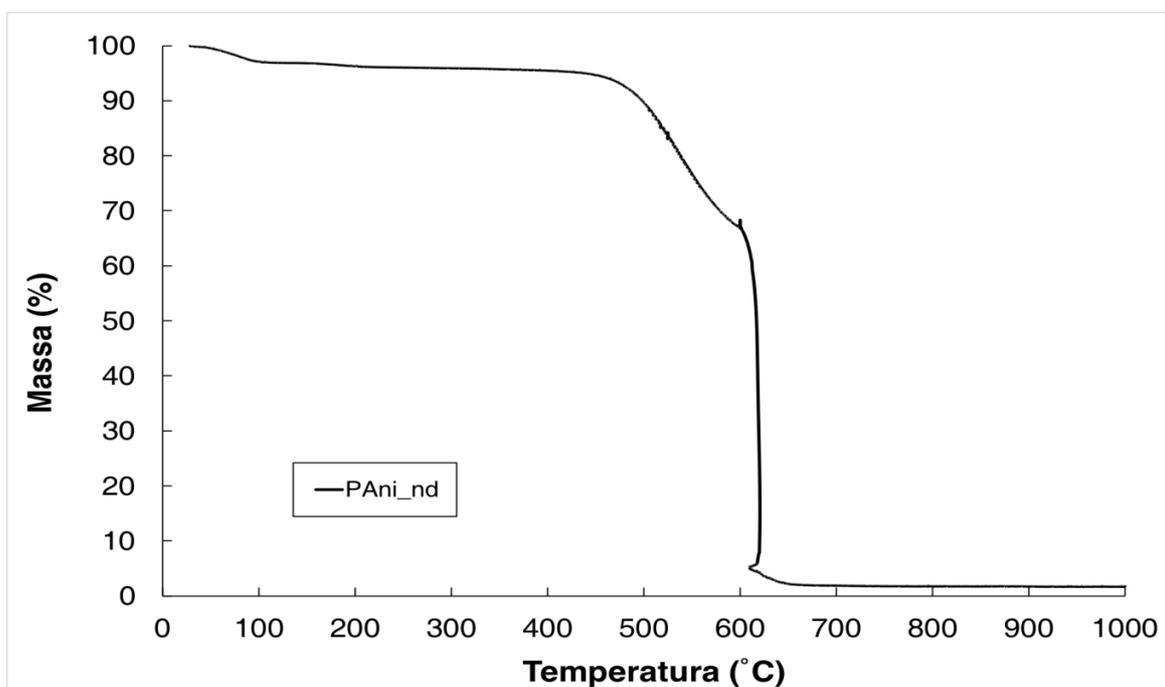


Figura 4.1: Gráfico com o resultado da análise de TGA para a PAni_nd.

4.1.2. Análise calorimétrica por Varredura Dinâmica (DSC)

Na Figura 4.2 é apresentado o termograma obtido para a amostra PEI_p, que apresenta uma inflexão em torno da temperatura 215°C, o qual está de acordo o intervalo de temperatura de transição vítrea (T_g) apresentado no catálogo do fornecedor, de 217°C.

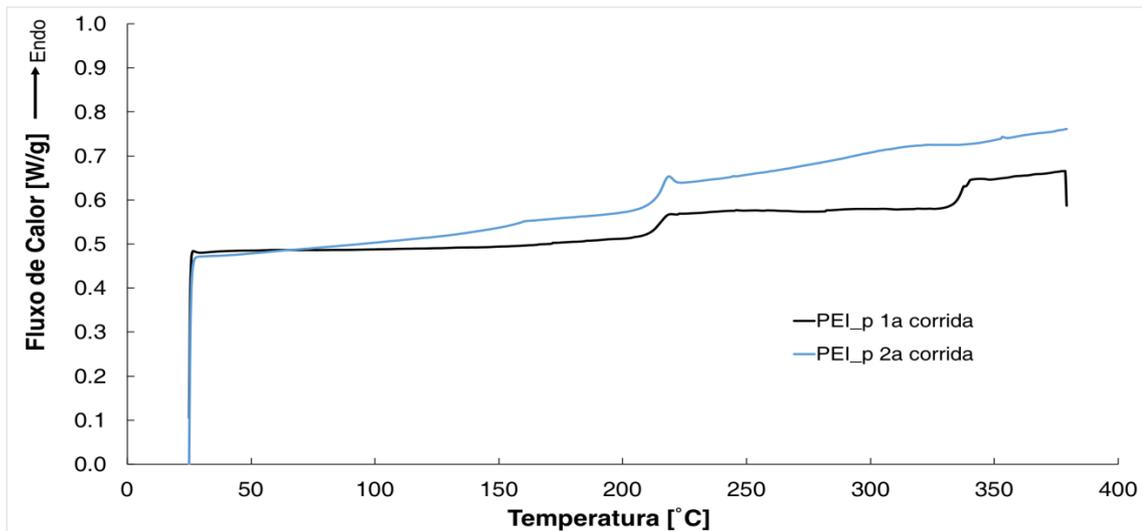


Figura 4.2: Curva de DSC para a PEI_p.

As Figuras 4.3-4.6 mostram os termogramas das amostras PAni_nd, PAni/Ag, PAni_DAF e PAni_DAC. As quatro amostras apresentam comportamento similar no que se refere ao aparecimento de uma série de picos no primeiro aquecimento e desaparecimento destes no segundo aquecimento. Comportamento similar foi observado em outra pesquisa (BHADRA; KHASTGIR, 2009), para PAni dopada com HCl obtida por síntese eletroquímica, sendo que com base neste comportamento os autores atribuíram todos os picos iniciais à perda de compostos voláteis. Portanto, os termogramas obtidos indicam que as PAni's utilizadas não apresentam transições térmicas até o limite de 380 °C. É importante mencionar que alguns autores citam uma T_g em torno de 35 °C para a PAni. No entanto, nos termogramas das Figuras 4.3-4.6, não é possível observar claramente esta T_g . Para verificar este resultado seria necessária uma análise complementar, utilizando taxas de aquecimento menores.

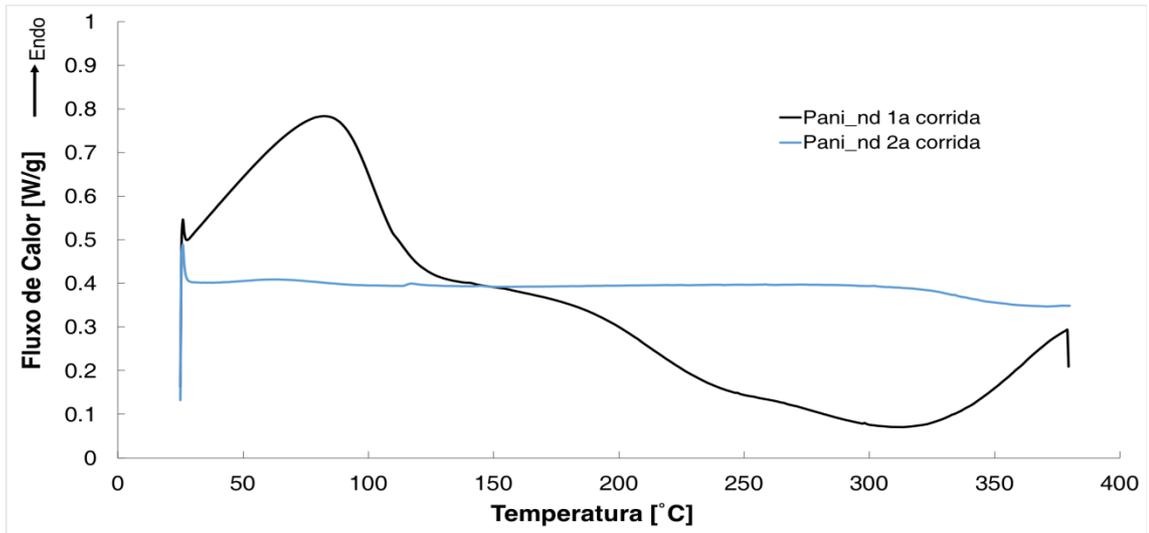


Figura 4.3: Curva de DSC para a PANi_nd.

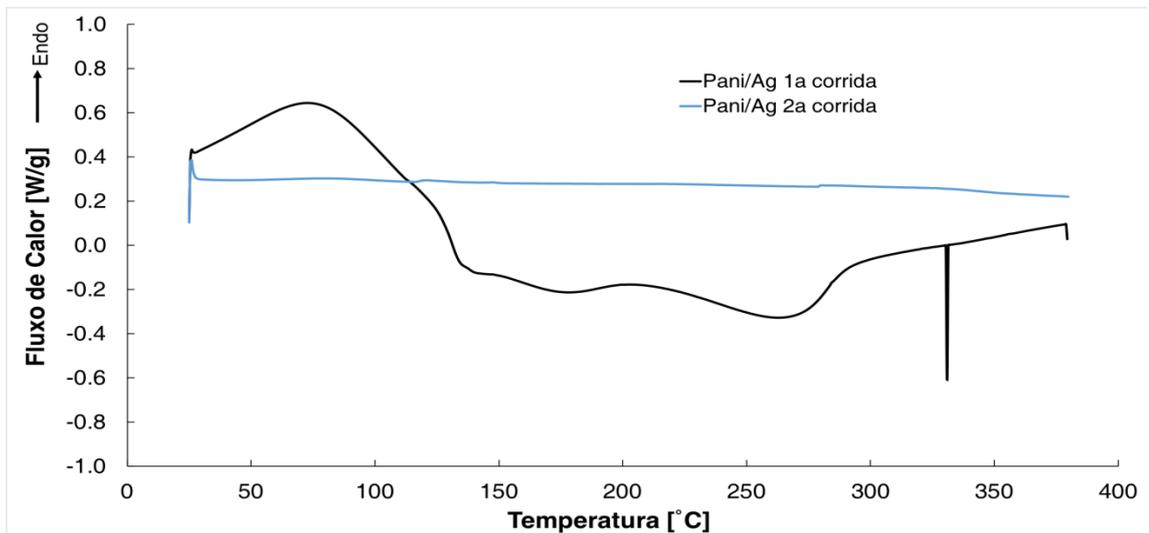


Figura 4.4: Curva de DSC para a PANi/Ag.

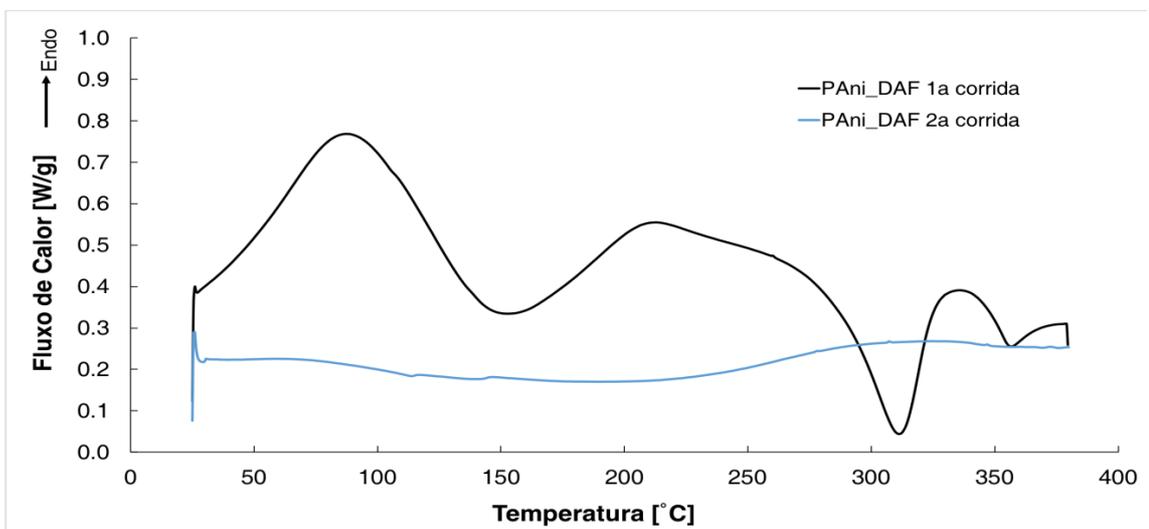


Figura 4.5: Curva de DSC para a PANi_DAF.

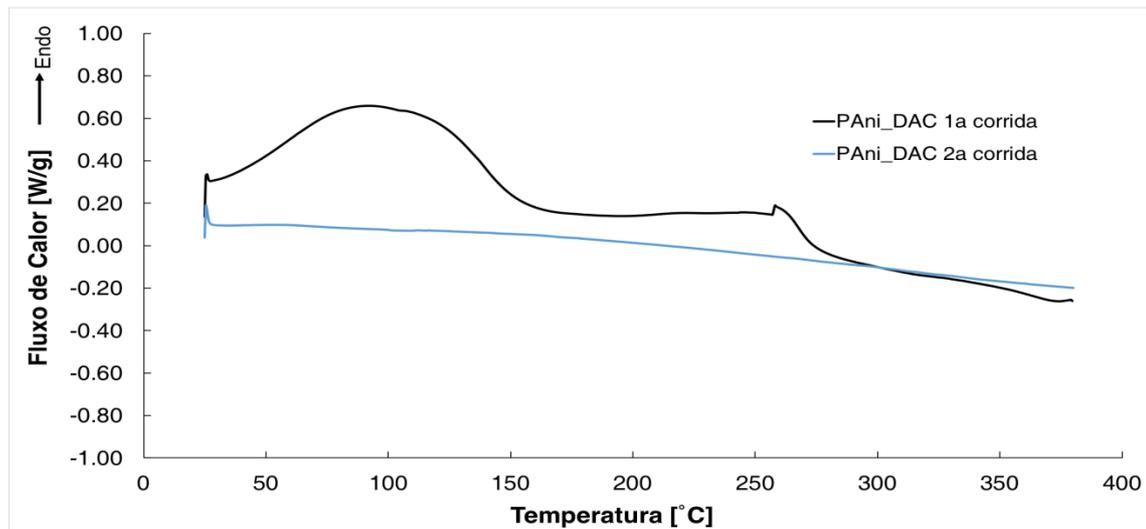


Figura 4.6: Curva de DSC para a PAni_DAC.

4.1.3. Análise Dinâmica Mecânica (DMA)

Para a membrana Memb_PAni/Ag foram testadas rampas de 1 K/min, 3 K/min e 5 K/min, como mostrado nas Figuras 4.7 e 4.8. Observa-se a influência da taxa de aquecimento no termograma obtido, com modificação do formato e deslocamento das temperaturas relacionadas aos diferentes eventos térmicos registrados. Sabe-se que a precisão da análise aumenta com a diminuição da taxa de aquecimento. No entanto, utilizando a rampa de 1 K/min seria necessário em torno de 5 a 6 horas por amostra. Assim, como solução de economia de tempo, optou-se por realizar as demais análises de DMA a uma taxa de 3 K/min, visto que o termograma obtido nesta taxa pode ser considerado representativo daquele obtido à taxa de 1 K/min, enquanto o termograma correspondente à taxa de 5 K/min apresentou diferenças mais pronunciadas.

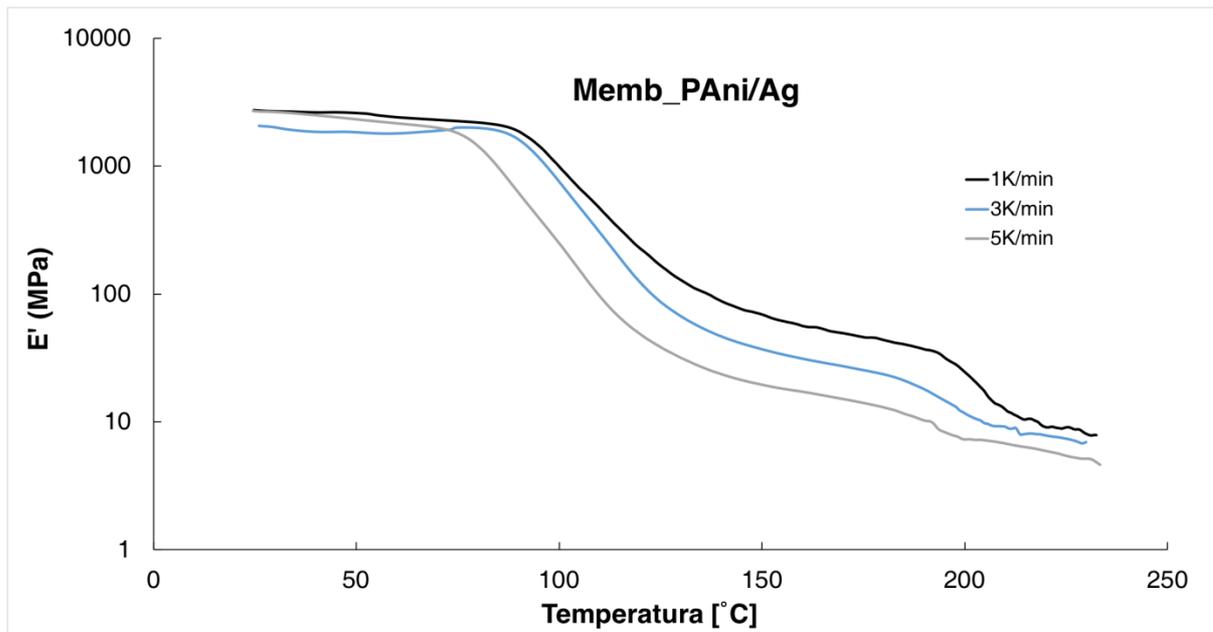


Figura 4.7: Gráfico comparativo (E' x Temperatura) entre análises de DMA para Memb_PAni/Ag, porém rampas de temperatura diferentes.

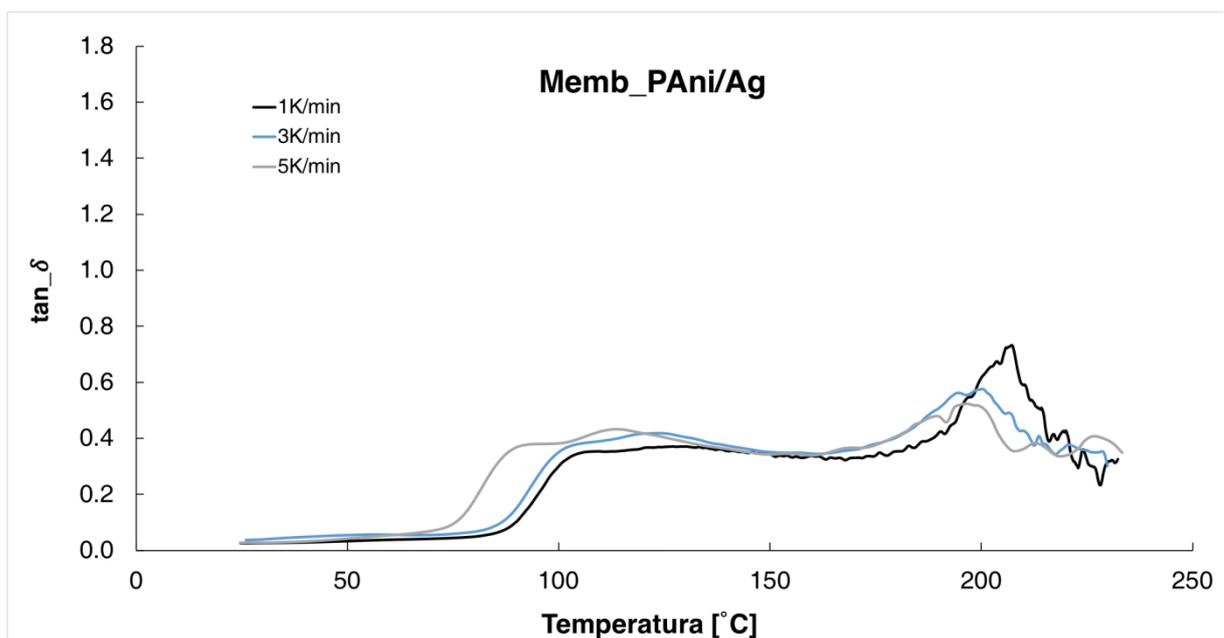


Figura 4.8: Gráfico comparativo (\tan_{δ} x Temperatura) de análises de DMA para Memb_PAni/Ag, porém rampas de temperatura diferentes.

Nas Figuras 4.7 e 4.8 observa-se a T_g da membrana Memb_PAni/Ag em torno de 200 °C, em concordância com o termograma da PEI (Figura 4.2), ou seja, com uma pequena variação da T_g avaliada para a PEI na análise de DSC. Levando-se em consideração o fato que geralmente encontram-se diferenças entre os valores de T_g obtidos por diferentes técnicas, além da informação de que apenas 8 % em

massa da mistura que forma a membrana é PAni, é possível atribuir esta Tg como sendo a Tg da PEI. Adicionalmente, ponto de inflexão em \tan_{δ} , constata-se também uma transição secundária próxima a 100 °C, atribuída à rotação dos grupos fenílicos, característica das poliimidas (MERDAS; THOMINETTE; VERDU, 2000).

As Figuras 4.9-4.11 apresentam os resultados de DMA para as membranas Memb_PEI, Memb_PAni_DAC e Memb_PAni_DAF. Todos apresentam um padrão similar ao observado para Memb_PAni/Ag, indicando que as duas transições discutidas no parágrafo anterior são realmente relacionadas às moléculas de PEI. Os valores exatos de Tg obtidos para cada amostra, a partir do máximo no pico de \tan_{δ} (MULDER, 1996), são apresentados na Tabela 4.1.

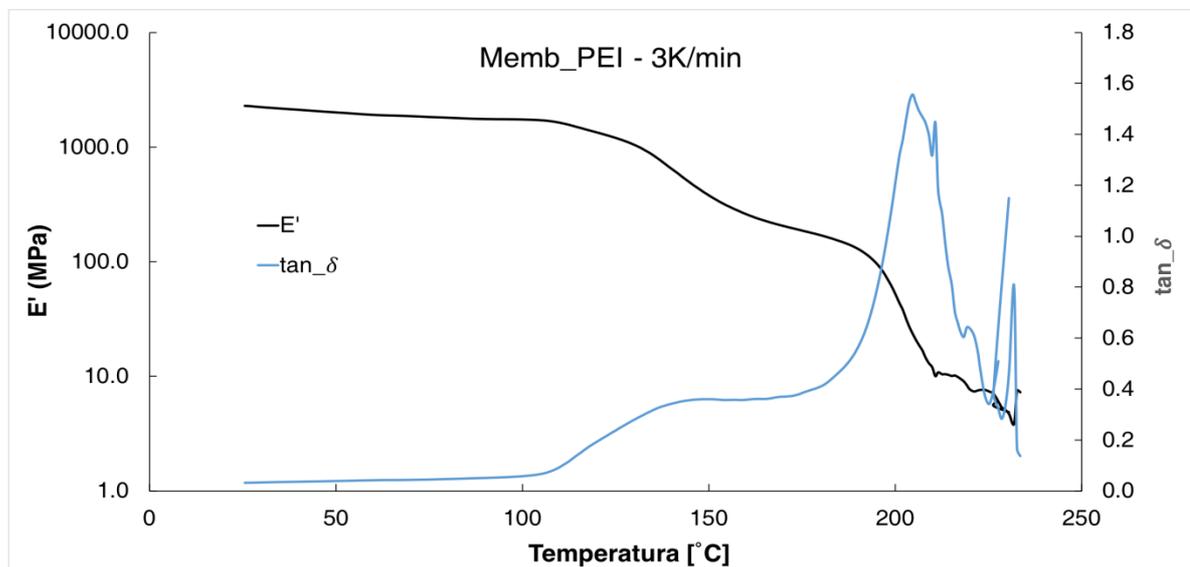


Figura 4.9: Resultado de análise DMA para a Memb_PEI.

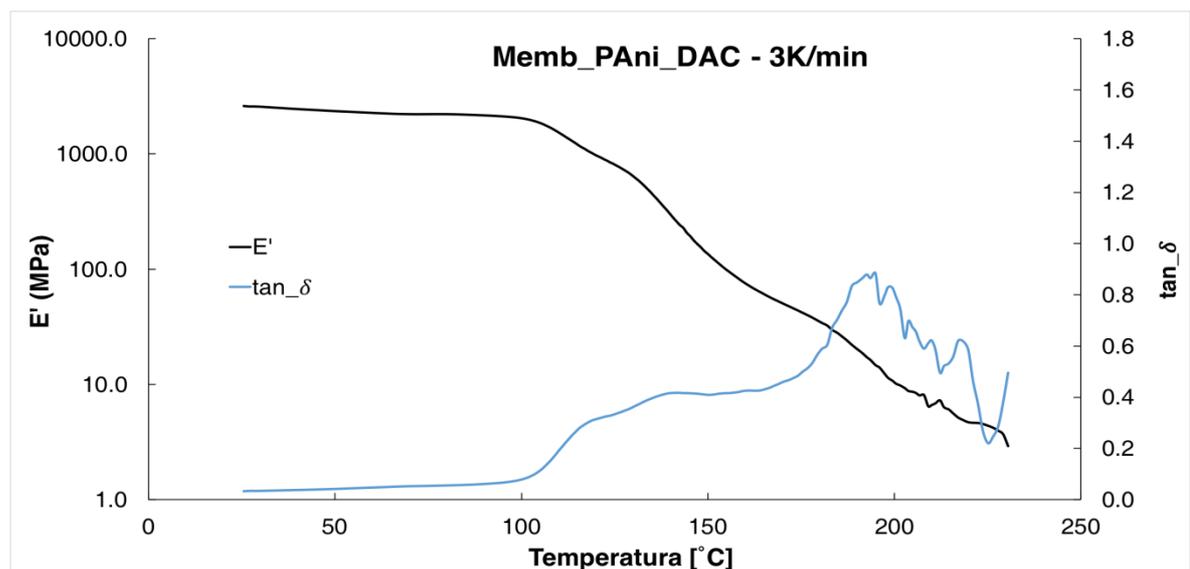


Figura 4.10: Resultado análise de DMA para Memb_PAni_DAC.

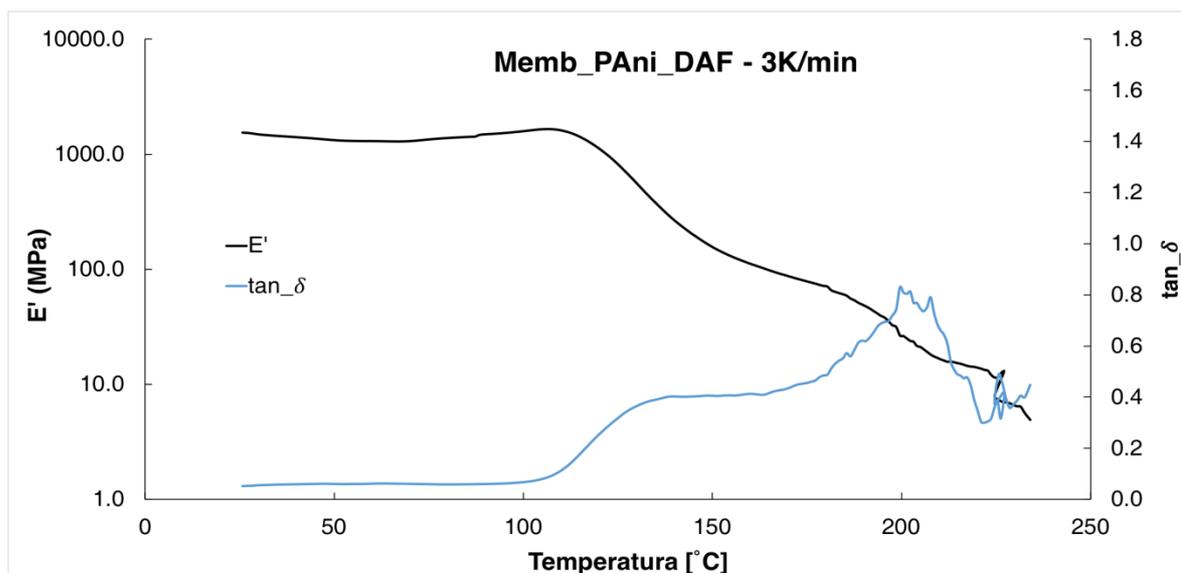


Figura 4.11: Resultado análise de DMA para Memb_PAni_DAF.

Tabela 4.1: Dados de Tg e intervalo de temperatura de uso das membranas.

Membrana	Tg [°C]	Intervalo de temperatura [°C]
Memb_PEI	204,64	25 - 60
Memb_PANI/Ag	200,50	25 - 60
Memb_PAni_DAC	194,88	25 - 60
Memb_PAni_DAF	199,57	25 - 60

Conforme os resultados obtidos e que constam na Tabela 4.1, é possível perceber uma variação pequena nas temperaturas de transição vítrea e nos intervalos de temperatura de aplicação das diferentes membranas. A pequena diminuição de Tg das membranas contendo PAni, poderia ser atribuída ao efeito plastificante do dopante, já reportado na literatura para blendas de PAni com outros polímeros. Além disso, o fato de esta diferença ser pequena pode ser decorrente da baixa porcentagem de PAni utilizada nas membranas, em torno de 8 % em massa. No que se refere à aplicação em processos de separação de gases, os intervalos de temperatura de uso encontrados são adequados para a utilização dessas membranas, pois muitos processos são realizados a temperatura ambiente (WANG et al., 2011). Além disso, mudanças no material da membrana, como a proximidade da temperatura de Tg, podem influenciar em mudanças na permeabilidade e seletividade das mesmas. Por isso, o intervalo de temperatura aconselhado está entre a temperatura ambiente e temperaturas em torno de 60°C, pois até essa temperatura existe um bom intervalo de segurança até ocorrerem transições no material da membrana.

4.2. PERMEAÇÃO DE GASES NAS MEMBRANAS

Nas Tabelas 4.2 e 4.3 são apresentados os resultados de permeabilidade e seletividade, respectivamente, obtidos no Lehrstuhl für Polymere Werkstoffe para as membranas Memb_PEI, Memb_PAni_DAC e Memb_PAni_DAF. O teste da Memb_PEI com gás CO₂ falhou todas as vezes que tentamos em Bayreuth, pois o aparelho não conseguia medir a permeação por ter valor muito alto e ultrapassar os limites de medição do aparelho.

Tabela 4.2: Resultados de permeabilidade obtidos no Lehrstuhl für Polymere Werkstoffe.

Permeabilidade [Barrer]				
Membranas		Memb_PEI	Memb_PAni_DAC	Memb_PAni_DAF
Gases	O ₂	0,25 ± 0,03	0,38 ± 0,03	0,24 ± 0,02
	CO ₂	x	1,48 ± 0,09	1,9 ± 0,2
	H ₂ O	0,01 ± 0,001	0,01 ± 0,002	0,01 ± 0,001

Tabela 4.3: Resultados de seletividade obtidos no Lehrstuhl für Polymere Werkstoffe.

Seletividades				
Membranas		Memb_PEI	Memb_PAni_DAC	Memb_PAni_DAF
Par de Gases	O ₂ /CO ₂	X	0,26 ± 0,03	0,12 ± 0,02
	CO ₂ /O ₂	X	3,89 ± 0,42	8,06 ± 1,14
	H ₂ O/O ₂	0,05 ± 0,0086	0,04 ± 0,0058	0,05 ± 0,0057
	O ₂ /H ₂ O	18,38 ± 2,90	27,64 ± 4,40	19,77 ± 2,21
	H ₂ O/CO ₂	X	0,009 ± 0,0013	0,006 ± 0,0007
	CO ₂ /H ₂ O	X	107,5 ± 15,4	159,3 ± 17,8

Os resultados da análise estatística das diferenças de permeabilidade entre membranas para os dados da Tabela 4.2 são mostrados na Tabela 4.4, sendo que valores de t_0 maiores que t_{cr} indicam diferença estatisticamente significativa. Assim, por exemplo, as membranas Memb_PEI e Memb_PAni_DAF não apresentam diferença significativa de permeabilidade para O_2 e as membranas Memb_PAni_DAC e Memb_PEI não apresentam diferença significativa de permeabilidade para vapor d'água.

Tabela 4.4: resultados estatísticos para as permeações realizadas no Lehrstuhl für Polymere Werkstoffe.

Estatística					
O_2		CO_2		H_2O	
Membrana	t_0/t_{cr}	Membrana	t_0/t_{cr}	Membrana	t_0/t_{cr}
Memb_PAni_DAC -	14,33/2,03	Memb_PAni_DAF -	8,15/2,00	Memb_PAni_DAC -	4,82/2,02
Memb_PAni_DAF		Memb_PAni_DAC		Memb_PAni_DAF	
Memb_PAni_DAC -	11,32/2,02	Memb_PAni_DAC -	-	Memb_PAni_DAC -	0,30/2,02
Memb_PEI		Memb_PEI		Memb_PEI	
Memb_PEI -	1,12/2,10	Memb_PEI -	-	Memb_PEI -	4,69/2,07
Memb_PAni_DAF		Memb_PAni_DAF		Memb_PAni_DAF	

De acordo aos resultados das Tabelas 4.2 e 4.4 o gás que mais permeou nas membranas Memb_PAni_DAC e Memb_PAni_DAF foi o CO_2 , enquanto os gases O_2 e H_2O tem um valor de permeabilidade baixo para todas as membranas. Esse resultado poderia ter influência do conhecido efeito plastificante do CO_2 . Esse efeito consiste no inchamento e na relaxação das cadeias poliméricas do material da membrana, o que faz com que o CO_2 seja permeado mais rapidamente, com o aumento da pressão. Quando não há a ação desse efeito, a permeabilidade cai com o aumento de pressão (ISMAIL; LORNA, 2002). Entretanto, esse efeito costuma acontecer em pressões maiores que a utilizada no Método 1, na Alemanha.

Sobre as seletividades, neste método, elas foram muito altas para o par de gases CO_2/H_2O e consideravelmente altas para o par de gases O_2/H_2O . Esse

comportamento ocorreu devido à baixa permeação de vapor d'água nas membranas e não devido à alta permeação dos outros gases, pois os valores de permeabilidade não ultrapassaram a margem de 2 Barrer, o que é um valor baixo quando comparado a valores na literatura que podem chegar a valores de 2, 3 dígitos (ROBESON, 2008). No que corresponde às seletividades entre CO₂ e O₂, as membranas Memb_PAni_DAC e Memb_PAni_DAF permeiam o CO₂ e retêm o O₂, pois as seletividades CO₂/O₂ são altas em comparação às seletividades O₂/CO₂. As seletividades também são afetadas pelo efeito plastificante do CO₂, pois tem seu valor reduzido devido a maior passagem de O₂.

Nas Tabelas 4.5 e 4.6 são apresentados os resultados de permeabilidade e seletividade, respectivamente, obtidos no LASEM/UFRGS para as membranas Memb_PEI, Memb_PAni_DAC e Memb_PAni_DAF, enquanto as Tabelas 4.7 e 4.8 apresentam as análises estatísticas das diferenças de permeabilidade entre membranas para os dados da Tabela 4.5 e das diferenças de seletividade entre membranas para os dados da Tabela 4.6, respectivamente. Não foi possível a realização dos testes com vapor d'água utilizando o método do LASEM, pela possibilidade de condensação do vapor na linha.

Tabela 4.5: Resultados de permeabilidade obtidos no LASEM

Permeabilidade [Barrer]				
Membranas		Memb_PEI	Memb_PAni_DAC	Memb_PAni_DAF
Gases	O ₂	0,11 ± 0,0001	0,18 ± 0,0002	15,36 ± 0,26
	CO ₂	0,68 ± 0,0010	0,58 ± 0,0003	8,94 ± 0,021

Tabela 4.6: Resultados de seletividade obtidos no LASEM.

Seletividades				
Membranas		Memb_PEI	Memb_PAni_DAC	Memb_PAni_DAF
Par de Gases	O ₂ /CO ₂	0,16 ± 0,028	0,31 ± 0,034	1,72 ± 0,089
	CO ₂ /O ₂	6,15 ± 1,05	3,25 ± 0,36	0,58 ± 0,030

Tabela 4.7: Análise estatística para as permeações realizadas no LASEM ($t_{cr} = 3,18$ para todas as comparações).

Análise Estatística Permeabilidades			
Gás O ₂		Gás CO ₂	
Membranas	t ₀	Membranas	t ₀
Memb_PAni_DAF/ Memb_PAni_DAC	36,87	Memb_PAni_DAF/ Memb_PAni_DAC	71,45
Memb_PAni_DAF/ Memb_PEI	36,98	Memb_PAni_DAF/ Memb_PEI	69,72
Memb_PAni_DAC/ Memb_PEI	4,16	Memb_PEI/ Memb_PAni_DAC	4,45

Tabela 4.8: Análise estatística para as seletividades obtidas pelas análises de permeabilidade realizadas no LASEM ($t_{cr} = 3,18$ para todas as comparações).

Análise Estatística Seletividades			
O ₂ /CO ₂		CO ₂ /O ₂	
Membranas	t ₀	Membranas	t ₀
Memb_PAni_DAF/ Memb_PAni_DAC	25,60	Memb_PAni_DAC/ Memb_PAni_DAF	12,80
Memb_PAni_DAF/ Memb_PEI	28,88	Memb_PEI/ Memb_PAni_DAF	9,19
Memb_PAni_DAC/ Memb_PEI	5,74	Memb_PEI/ Memb_PAni_DAC	4,54

A comparação das Tabelas 4.5 e 4.2 mostra uma diferença significativa entre os resultados obtidos pelos dois métodos utilizados, tanto em termos de valores pontuais de permeabilidade, como com relação às principais tendências observadas de variação da permeabilidade com o tipo de membrana. Com o Método 2 os valores de permeabilidade são mais altos, talvez devido à influência de uma maior pressão de entrada do gás no sistema. Isso pode ocasionar o efeito de plastificação do CO₂, ocorrendo exatamente o que é possível perceber ao analisar os dois resultados, o aumento de permeabilidade com o aumento de pressão. Essa possibilidade ganha mais força ao avaliar os valores de seletividade para o par CO₂/O₂, que são maiores no Método 1, possivelmente por esse mesmo motivo.

Devido a estas diferenças faz-se necessário avaliar qual o método com maior confiabilidade. Neste sentido, é possível concluir que o método utilizado no

LASEM é mais adequado, pois permite a utilização de diferentes pressões de entrada. Essa vantagem é importante para que seja possível chegar mais perto das condições de aplicação dessas membranas na indústria e avaliar o efeito plastificante do CO₂. Além disso, a maior área de amostra utilizada melhora a exatidão das medidas, como refletem os valores de desvio padrão percentual das medidas de permeabilidade, que foram de aproximadamente 10 % para o Método 1, enquanto ficaram próximos a 1 % para o Método 2. Outro fator importante é o de que o método utilizado na Alemanha é muito dependente de equipamentos com manuseio delicado, que exigem a fixação da amostra sobre outro material e utilização de cola, para vedar as membranas e não permitir que o gás escape. Com base nesta análise, somente os dados do Método 2 serão utilizados para comparação final das membranas.

Os resultados da Tabela 4.7 indicam que houve diferença significativa entre médias para todos os casos analisados, indicando que o uso de PAni, bem como o tipo de tratamento recebido pela PAni, influenciou significativamente a permeabilidade dos gases analisados. De acordo com a Tabela 4.5, as maiores permeabilidades foram obtidas utilizando a Memb_PAni_DAF. Esse resultado pode ocorrer, pois como a cadeia de ácido fítico possui vários fosfatos ligados em uma estrutura cíclica, eles ajudam a protonar ainda mais a PAni, o que dificulta a passagem de substâncias polares pela cadeia e o que auxilia no aumento da resistência a desdopagem da PAni em meios neutros (LI; LIU; YANG, 2014). Porém, ainda são necessários mais estudos a respeito para obter o conhecimento dos efeitos do ácido fítico nas membranas utilizadas. A respeito das seletividades, os resultados da Tabela 4.8 indicam que houve diferença significativa entre médias para todos os casos analisados, assim como ocorreu com as permeabilidades. Com isso, é possível concluir que o uso de PAni e o tipo de tratamento recebido pela PAni influenciaram significativamente a seletividade dos gases analisados, também. De acordo com a Tabela 4.6, a membrana Memb_PAni_DAF apresenta a maior seletividade para a comparação de gases O₂/CO₂. Já a membrana Memb_PEI apresenta a maior seletividade para a comparação de gases CO₂/O₂. Isso indica que a membrana Memb_PAni_DAF permeia mais o gás O₂, enquanto a membrana Memb_PEI permeia mais o gás CO₂. Portanto, com os resultados de permeabilidade e seletividade é possível concluir que a Memb_PAni_DAF é a melhor membrana para separar os gases O₂ e CO₂, comparada às membranas deste trabalho.

5. CONCLUSÃO E TRABALHOS FUTUROS

Neste trabalho foi sintetizada PANi não-dopada e dopada com ácido fítico e ácido clorídrico. No caso da dopagem com ácido fítico preparou-se também uma amostra com adição de prata. Foram preparadas pelo método de inversão de fases com evaporação do solvente, uma membrana de PEI pura e outras três membranas PEI/PAni, a partir da blenda de PEI com as PANi's sintetizadas, utilizando soluções dos dois polímeros em N-metil-2-pirrolidona (NMP).

A partir das análises de DSC e TGA, que indicaram uma temperatura de degradação de 450°C para as PANi, uma Tg em torno de 215°C para a PEI e uma diminuição muito pequena desta Tg nas membranas produzidas, indicando que a temperatura de trabalho destas membranas poderia chegar até próximo de 100°C, mas que o mais aconselhado seria 60°C. A análise de DMA mostrou que as membranas apresentaram, também, uma transição secundária, em torno de 100°C. Como não foram encontradas informações sobre o efeito deste tipo de transição no desempenho de membranas, este é um aspecto que ainda deve ser estudado.

Apesar de terem sido utilizados dois métodos experimentais para a determinação de permeabilidades, foi verificado que o Método 2 apresentou maior exatidão e, por isso, foi o escolhido como base para a comparação das membranas em termos de permeabilidade e seletividade.

A comparação estatística dos valores de permeabilidade obtidos com três das quatro membranas produzidas mostrou que o uso de PANi afeta significativamente a permeabilidade de membranas de PEI, assim como o tipo de dopante utilizado. A membrana Memb_PAni_DAF foi a que apresentou maiores valores de permeabilidade. Para as seletividades, a comparação estatística mostrou que o uso de PANi, também, afeta significativamente a seletividade de membranas de PEI, assim como o tipo de dopante utilizado. A membrana Memb_PAni_DAF apresentou o melhor resultado de seletividade para a comparação de gases O₂/CO₂. Ao avaliar os resultados de permeabilidade e seletividade, juntos, é possível concluir que a membrana Memb_PAni_DAF é a que apresentou o melhor resultado para separar os gases O₂ e CO₂.

Como sugestão para a continuidade deste estudo, o uso das membranas por diferentes intervalos de tempo poderia ser testado, para que seja possível avaliar condições de aplicação na indústria, além da temperatura e pressão para avaliar

melhor o efeito plastificante do CO₂. Além disso, seria interessante realizar a análise de microscopia eletrônica de varredura para avaliar a distribuição de PAni na PEI. Avaliações mecânicas poderiam ser feitas para avaliar a tensão de rompimento das membranas e alguma análise complementar para a avaliação da Tg das PAni's com precisão, como por exemplo a técnica de Calorimetria por Varredura Diferencial de Temperatura Modulada (TMDSC).

6. REFERÊNCIAS

A. G. MACDIARMID, J. C. CHIANG, A. F. Richter and N. L. D.; SOMASIRI. **Conducting Polymers**. 1st Editio ed. Dordrecht: Springer Netherlands, 1987. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/978-94-009-3907-3>>

ABDUL MANNAN, Hafiz et al. Fabrication and characterization of polyetherimide/polyvinyl acetate polymer blend membranes for CO₂/CH₄ separation. **Polymer Engineering & Science**, [s. l.], v. 9999, n. 50, p. 1–9, 2018. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/pen.24945>>

AHMAD, A. L.; SALAUDEEN, Y. O.; JAWAD, Z. A. Synthesis of asymmetric polyetherimide membrane for CO₂/N₂ separation. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, [s. l.], v. 206, n. 1, 2017.

ALVES, William F. et al. Thermo-analyses of polyaniline and its derivatives. **Thermochimica Acta**, [s. l.], v. 502, n. 1–2, p. 43–46, 2010. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0040603110000493>>

ARJMANDI, Mehrzad; PAKIZEH, Majid. Mixed matrix membranes incorporated with cubic-MOF-5 for improved polyetherimide gas separation membranes: Theory and experiment. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, [s. l.], v. 20, n. 5, p. 3857–3868, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jiec.2013.12.091>>

BAKER, Richard W. **Membrane Technology and Applications**. 3rd. ed. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2012. v. 26 Disponível em: <<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-0032837197&partnerID=40&md5=6689d471705a73a152890c3b216d24fe>>

BAKER, Richard W.; LOW, Bee Ting. Gas separation membrane materials: A perspective. **Macromolecules**, [s. l.], v. 47, n. 20, p. 6999–7013, 2014.

BARRER, R. M. Some aspects of diffusion in solids. **Proceedings of the Physical Society**, [s. l.], v. 52, n. 1, p. 58–70, 1940.

BERA, Debaditya; PADMANABHAN, Venkat; BANERJEE, Susanta. Highly

Gas Permeable Polyamides Based on Substituted Triphenylamine. **Macromolecules**, [s. l.], v. 48, n. 13, p. 4541–4554, 2015.

BHADRA, Sambhu; KHAJASTGIR, Dipak. Glass–rubber transition temperature of polyaniline: Experimental and molecular dynamic simulation. **Synthetic Metals**, [s. l.], v. 159, n. 12, p. 1141–1146, 2009. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0379677909000721>>

BURNS, Ryan L.; KOROS, William J. Defining the challenges for C₃H₆/C₃H₈ separation using polymeric membranes. **Journal of Membrane Science**, [s. l.], v. 211, n. 2, p. 299–309, 2003.

CARROCCIO, Sabrina; PUGLISI, Concetto; MONTAUDO, Giorgio. **Handbook of Engineering and Specialty Thermoplastics**. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2011. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/9781118229064>>

DYSON, R. W. (ED.). **Engineering Polymers**. 1st. ed. New York: Chapman and Hall, 1990.

ERHARD, Dominik P. et al. Charge storage performance of polyetherimide Ultem®1000-Influence of secondary antioxidants and purification. **Journal of Applied Polymer Science**, [s. l.], v. 115, n. 2, p. 1247–1255, 2010. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/app.30823>>

FU, Ywu-jang et al. Adjustable microstructure carbon molecular sieve membranes derived from thermally stable polyetherimide/polyimide blends for gas separation. **Carbon**, [s. l.], v. 113, p. 10–17, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2016.11.026>>

GH., Akbar Samadi; NAVARCHIAN, Amir H. Matrimid-polyaniline/clay mixed-matrix membranes with plasticization resistance for separation of CO₂ from natural gas. **Polymers for Advanced Technologies**, [s. l.], v. 27, n. 9, p. 1228–1236, 2016. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/pat.3788>>

GHALEI, Behnam et al. Surface functionalization of high free-volume polymers as a route to efficient hydrogen separation membranes. **Journal of**

Materials Chemistry A, [s. l.], v. 5, n. 9, p. 4686–4694, 2017.

GIEL, V. et al. Thermally treated polyaniline/polybenzimidazole blend membranes: Structural changes and gas transport properties. **Journal of Membrane Science**, [s. l.], v. 537, n. May, p. 315–322, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2017.04.062>>

GRAHAM, Thomas. On the law of the diffusion of gases. **Journal of Membrane Science**, [s. l.], v. 100, n. 1, p. 17–21, 1995. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/0376-7388\(94\)00228-Q](https://doi.org/10.1016/0376-7388(94)00228-Q)>

HAN, Runlin; MA, Xufeng; DAI, Yan. Effect of electric field intensity on the performance of positively charged quaternized chitosan nanofiltration membranes. **DESALINATION AND WATER TREATMENT**, [s. l.], v. 87, p. 76–81, 2017. Disponível em: <http://www.deswater.com/DWT_abstracts/vol_87/87_2017_76.pdf>

INZELT, György. **Conducting Polymers**. 2nd Editio ed. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2012. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/978-3-642-27621-7>>

ISMAIL, A. F.; LORNA, W. Penetrant-induced plasticization phenomenon in glassy polymers for gas separation membrane. **Separation and Purification Technology**, [s. l.], v. 27, n. 3, p. 173–194, 2002.

JEEVANANDA, T. et al. Synthesis and characterization of poly (aniline-co-acrylonitrile) using organic benzoyl peroxide by inverted emulsion method. **Synthetic Metals**, [s. l.], v. 140, n. 2–3, p. 247–260, 2004. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0379677903003667>>

JIANG, Wei et al. Polyetherimide nanocomposite foams as an ablative for thermal protection applications. **Composites Part B: Engineering**, [s. l.], v. 58, p. 559–565, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesb.2013.10.040>>

JUE, Melinda L. et al. Enabling Widespread Use of Microporous Materials for Challenging Organic Solvent Separations. **Chemistry of Materials**, [s. l.], v. 29, n. 23, p. 9863–9876, 2017.

LETHEBY, H. On the production of a blue substance by the electrolysis of sulphate of aniline. **J. Chem. Soc.**, [s. l.], v. 15, p. 161–163, 1862. Disponível em: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=JS8621500161>>

LI, Na; LIU, Lifen; YANG, Fenglin. Highly conductive graphene/PANi-phytic acid modified cathodic filter membrane and its antifouling property in EMBR in neutral conditions. **Desalination**, [s. l.], v. 338, n. 1, p. 10–16, 2014.

LI, Xiaohu et al. Preparation of polyaniline grafted multiwalled carbon nanotubes and conductive application in polyetherimide. **Polymers for Advanced Technologies**, [s. l.], v. 24, n. 2, p. 151–156, 2013. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/pat.3063>>

LOEB, SIDNEY; SOURIRAJAN, SRINIVASA. Sea Water Demineralization by Means of an Osmotic Membrane. In: **Saline Water Conversion—II**. 1st. ed. [s.l: s.n.]. p. 117–132.

MAZYAN, W. et al. Market and technology assessment of natural gas processing: A review. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, [s. l.], v. 30, p. 487–514, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jngse.2016.02.010>>

MEDEIROS, Vanessa Nóbrega et al. Evaluation of the Permeation of O₂, CO₂ and Water Vapor in Membranes of Polyetherimide/Clay Nanocomposites. **Materials Science Forum**, [s. l.], v. 727–728, p. 1570–1573, 2012. Disponível em: <<https://www.scientific.net/MSF.727-728.1570>>

MERDAS, I.; THOMINETTE, F.; VERDU, J. Humid aging of polyetherimide. II. Consequences of water absorption on thermomechanical properties. **Journal of Applied Polymer Science**, [s. l.], v. 77, n. 7, p. 1445–1451, 2000. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/1097-4628%2820000815%2977%3A7%3C1445%3A%3AAID-APP6%3E3.0.CO%3B2-N>>

MULDER, Marcel. **Basic Principles of Membrane Technology**. 2nd. ed. Dordrecht: Springer Netherlands, 1996. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/978-94-009-1766-8>>

NORAHIM, Nadia et al. Recent Membrane Developments for CO₂

Separation and Capture. **Chemical Engineering & Technology**, [s. l.], n. 2, p. 211–223, 2018. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/ceat.201700406>>

POLLO, L. D. et al. Polymeric membranes containing silver salts for propylene/propane separation. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, [s. l.], v. 29, n. 2, p. 307–314, 2012. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0104-66322012000200011&lng=en&tlng=en>

ROBESON, Lloyd M. The upper bound revisited. **Journal of Membrane Science**, [s. l.], v. 320, n. 1–2, p. 390–400, 2008. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0376738808003347>>

RUFFORD, T. E. et al. The removal of CO₂ and N₂ from natural gas: A review of conventional and emerging process technologies. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, [s. l.], v. 94–95, p. 123–154, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.petrol.2012.06.016>>

SCHMELING, Nadine et al. Functionalized copolyimide membranes for the separation of gaseous and liquid mixtures. **Beilstein Journal of Organic Chemistry**, [s. l.], v. 6, p. 789–800, 2010. Disponível em: <<http://www.beilstein-journals.org/bjoc/content/6/1/86>>

SEN, Mitali; DAS, Nandini. In situ carbon deposition in polyetherimide/SAPO-34 mixed matrix membrane for efficient CO₂/CH₄ separation. **Journal of Applied Polymer Science**, [s. l.], v. 134, n. 46, p. 45508, 2017. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/app.45508>>

SHAH, Syed Sajid Ali; NASIR, Habib; SABOOR, Abdul. Improved dielectric properties of polyetherimide and polyaniline-coated few-layer graphene based nanocomposites. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, [s. l.], v. 29, n. 1, p. 402–411, 2018. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s10854-017-7929-8>>

VAN AMERONGEN, G. J. The permeability of different rubbers to gases and its relation to diffusivity and solubility. **Journal of Applied Physics**, [s. l.], v. 17, n. 11, p. 972–985, 1946.

WANG, David K. et al. High Selectivity Gas Separation by Interfacial Diffusion Membranes. **Advanced Materials Interfaces**, [s. l.], v. 1801273, p. 1801273, 2018. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/admi.201801273>>

WANG, Lei et al. A critical review of cyclic transient membrane gas separation processes: State of the art, opportunities and limitations. **Journal of Membrane Science**, [s. l.], v. 383, n. 1–2, p. 170–188, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2011.08.052>>

WANG, Peng; CHUNG, Tai Shung. Recent advances in membrane distillation processes: Membrane development, configuration design and application exploring. **Journal of Membrane Science**, [s. l.], v. 474, p. 39–56, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2014.09.016>>

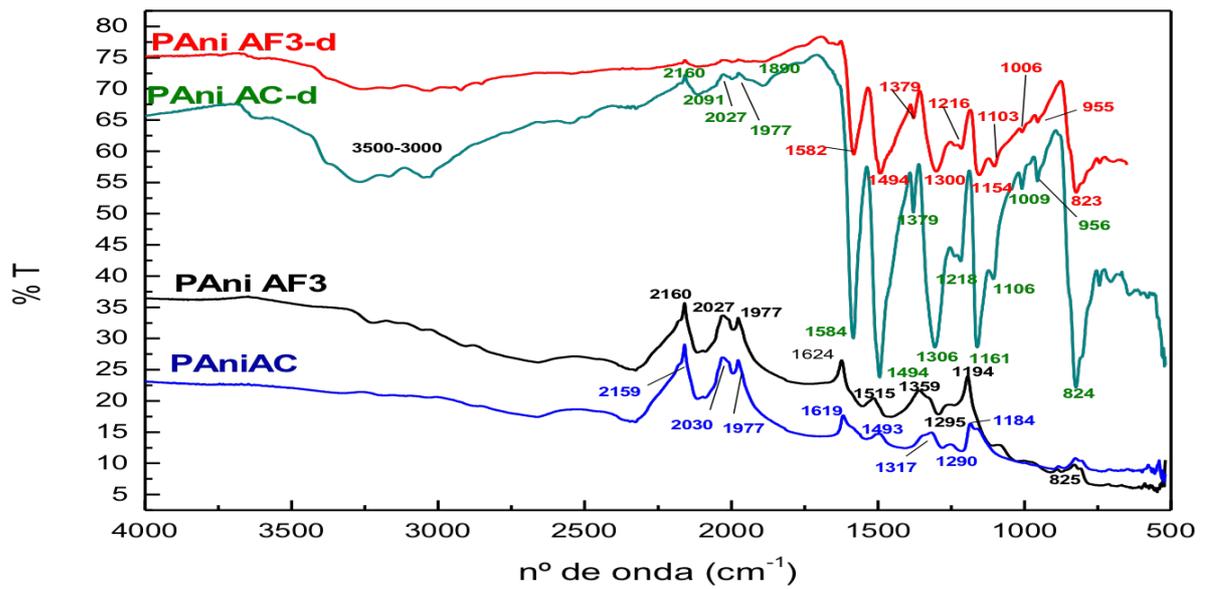
WIJMANS, J. G.; BAKER, R. W. The solution-diffusion model: a review. **Journal of Membrane Science**, [s. l.], v. 107, p. 1–21, 1995. Disponível em: <https://ac.els-cdn.com/0376738895001021/1-s2.0-0376738895001021-main.pdf?_tid=7dc8e370-ad0b-46ca-a774-e8b680eb33f0&acdnat=1524568864_4108330f9dfcfd9be60a106b436a8d4>

WU, Dongyun et al. Preparation and gas permeation of crown ether-containing co-polyimide with enhanced CO₂ selectivity. **Journal of Membrane Science**, [s. l.], v. 551, n. November 2017, p. 191–203, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.01.028>>

ZHANG, Hongming et al. From amorphous to crystalline: Practical way to improve electrical conductivity of water-borne conducting polyaniline. **Polymer**, [s. l.], v. 52, n. 14, p. 3059–3064, 2011.

ZHU, Shu et al. Preparation and characterization of a polyethersulfone/polyaniline nanocomposite membrane for ultrafiltration and as a substrate for a gas separation membrane. **RSC Advances**, [s. l.], v. 5, n. 34, p. 27211–27223, 2015. Disponível em: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=C4RA16951D>>

Apêndices



Apêndice I: Resultado de análise FTIR para PANi's: PANi_AF3-d = PANi desdopada de ácido fítico; PANi_AC-d = PANi desdopada de ácido clorídrico; PANi_AF3 = PANi dopada com ácido fítico; PANi_AC = PANi dopada com ácido clorídrico.