

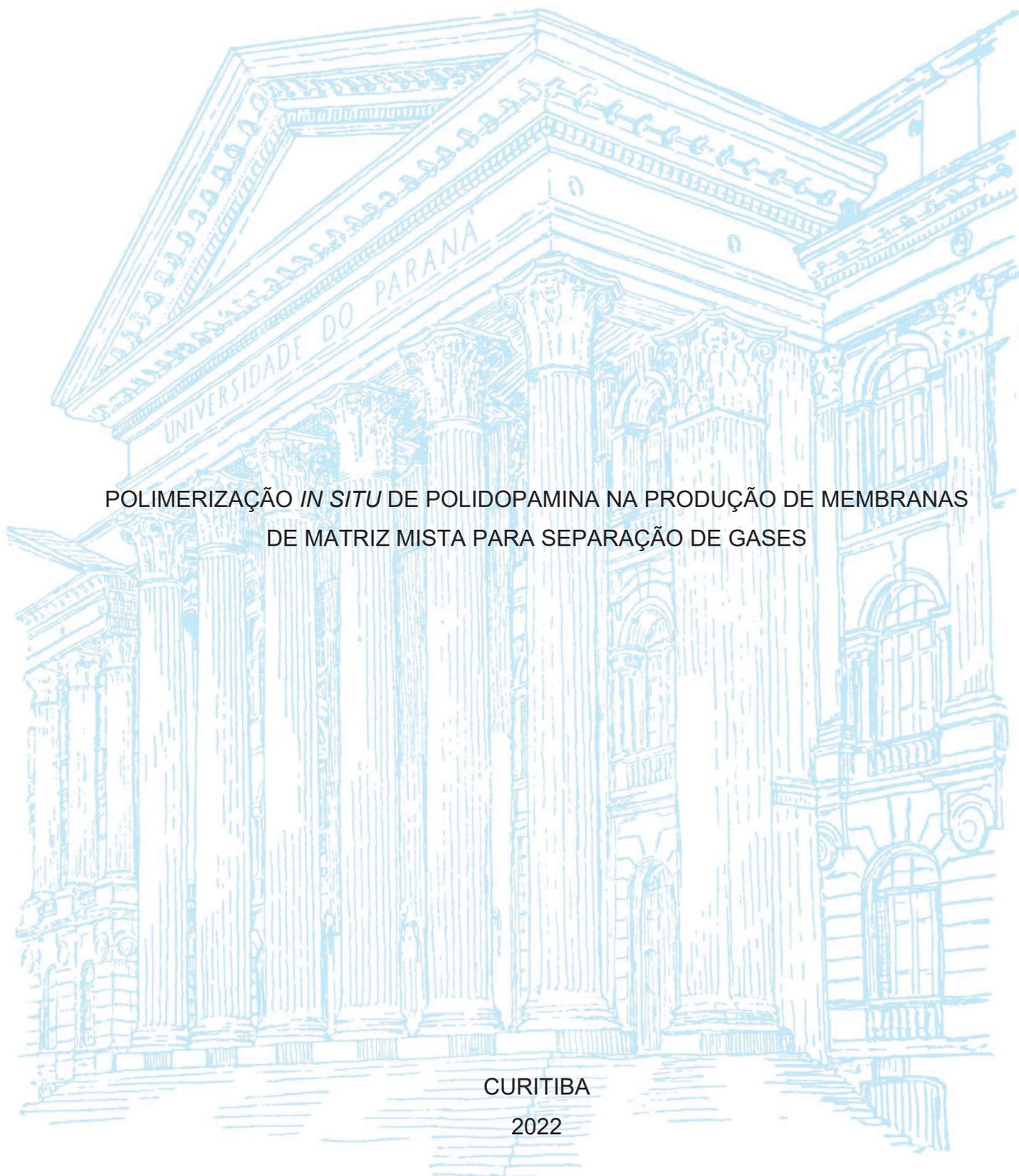
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

ARIELE DOS SANTOS PIROLA

POLIMERIZAÇÃO *IN SITU* DE POLIDOPAMINA NA PRODUÇÃO DE MEMBRANAS  
DE MATRIZ MISTA PARA SEPARAÇÃO DE GASES

CURITIBA

2022



ARIELE DOS SANTOS PIROLA

POLIMERIZAÇÃO *IN SITU* DE POLIDOPAMINA NA PRODUÇÃO DE MEMBRANAS  
DE MATRIZ MISTA PARA SEPARAÇÃO DE GASES

Dissertação apresentada ao curso de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais – PIPE, setor de tecnologia, Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção de título de Mestre em Engenharia e Ciências dos Materiais.

Orientador Prof. Dr. Daniel Eiras

CURITIBA

2022

DADOS INTERNACIONAIS DE CATALOGAÇÃO NA PUBLICAÇÃO(CIP)  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ  
SISTEMA DE BIBLIOTECAS – BIBLIOTECA DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA

Pirola, Ariele dos Santos

Polimerização in situ de polidopamina na produção de membranas de matriz mista para separação de gases / Ariele dos Santos Pirola. – Curitiba, 2022.

1 recurso on-line : PDF.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais.

Orientador: Daniel Eiras

1. Copolímeros. 2. Membranas (Tecnologia). 3. Polimerização. 4. Polidopamina. 5. Gases - Separação. I. Universidade Federal do Paraná. II. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais. III. Eiras, Daniel. IV. Título.



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
SETOR DE TECNOLOGIA  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ  
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO ENGENHARIA E  
CIÊNCIA DOS MATERIAIS - 40001016033P9

## TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da dissertação de Mestrado de **ARIELE DOS SANTOS PIROLA** intitulada: **POLIMERIZAÇÃO IN SITU DE POLIDOPAMINA NA PRODUÇÃO DE MEMBRANAS DE MATRIZ MISTA PARA SEPARAÇÃO DE GASES**, sob orientação do Prof. Dr. DANIEL EIRAS, que após terem inquirido a aluna e realizada a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa. A outorga do título de mestra está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 28 de Outubro de 2022.

Assinatura Eletrônica

17/11/2022 08:42:31.0

DANIEL EIRAS

Presidente da Banca Examinadora

Assinatura Eletrônica

16/11/2022 10:06:15.0

CLAUDIA ELIANA MARINO ZARBIN

Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Assinatura Eletrônica 16/11/2022 10:51:28.0

LUIZ ANTONIO PESSAN

Avaliador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS)

---

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ - CURITIBA - Paraná - Brasil

CEP 81531-990 - Tel: (41) 3361-3308 - E-mail: pipe@ufpr.br

Documento assinado eletronicamente de acordo com o disposto na legislação federal Decreto 8539 de 08 de outubro de 2015.

Gerado e autenticado pelo SIGA-UFPR, com a seguinte identificação única: 236444

**Para autenticar este documento/assinatura, acesse <https://www.prppg.ufpr.br/siga/visitante/autenticacaoassinaturas.jsp> e insira o código 236444**

## **AGRADECIMENTOS**

Sou grata, a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo financiamento deste projeto.

Ao meu orientador, professor Dr. Daniel Eiras pelo apoio, ensinamentos e orientação que foram essenciais durante todo este trabalho, e também a banca examinadora pela participação e colaboração.

Aos profissionais e técnicos de laboratório da UFPR e UFSCar pelos ensaios realizados que contribuíram para o desenvolvimento deste projeto. A professora Sônia pelos vários ensaios de DSC.

Aos meus pais, que sempre foram minha maior fonte de inspiração e força, e nunca mediram esforços para me proporcionar ensino e educação. E também ao meu namorado Rodrigo, que me estimulou e apoiou durante todo este período.

Aos meus colegas de grupo, especialmente a Paula pelo apoio e amizade.

A Universidade Federal do Paraná (UFPR) por me fornecer a oportunidade da capacitação acadêmica.

## RESUMO

A busca por alternativas que diminuam os efeitos dos gases prejudiciais ao meio ambiente, assim como a produção de energias mais limpas, fizeram aumentar a procura de equipamentos/materiais que apresentem melhor eficiência e custo-benefício na separação de gases, um destes métodos é o uso de membranas poliméricas. Entretanto, esses materiais apresentam fatores de desempenho de seletividade e permeabilidade e devido as propriedades intrínsecas dos polímeros, geralmente ocorre um efeito de alteração “*trade-off*” ao aumentar um parâmetro o outro tende a diminuir. Uma alternativa para melhorar as propriedades das membranas é a utilização de materiais com alta afinidade por um dos componentes da mistura de gases. Desta forma, neste trabalho foram desenvolvidas membranas poliméricas de matriz mista (MMM), com base no copolímero PEBAX e um polímero bioinspirado conhecido como polidopamina (PDA). As membranas foram preparadas pela polimerização *in situ* da polidopamina dentro da mistura de solução do PEBAX, induzidas através de oxidante (NaOH) tendo a concentração de solvente e dopamina como variantes do processo. A caracterização das membranas foram realizadas por ensaios morfológicos, estruturais e térmicos (FTIR, DRX, MEV e DSC) e ensaios de permeação de gases para avaliar a propriedades de transporte para a separação de CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>. Os ensaios de MEV evidenciaram uma morfologia densa para todas as membranas, porém com detalhes específicos após a adição da PDA. A análise de FTIR indicou que as diferentes concentração da mistura de solventes não demonstraram alteração nos componentes da amostra, embora o desvio de alguns picos indicaram que houve alteração na cristalinidade do material, que foram comprovadas pelo DRX e DSC. A incorporação da PDA apresentaram uma estrutura cristalina diferente na qual o espaçamento *d* é maior. A incorporação da polidopamina para membranas produzidas com 70% etanol e concentração de dopamina de 1,0 mg/mL resultou um aumento na seletividade de CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub>, chegando a cerca de 73% e 130%, comparado com o PEBAX puro, esses efeitos foram relacionados com alteração da cristalinidade que reduziram após a adição da PDA e causaram uma alteração no transporte de gases. Essas mudanças no transporte de gases foram relacionados com a interação da PDA com o CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>, esse comportamento demonstra uma relação com o modelo de solução-difusão e também pelo modelo de transporte facilitado. A produção de membranas pelo método *in situ* se mostrou pertinente, apresentando uma seletividade superior ao material puro dependendo da concentração da dopamina utilizada, além de possuir uma fácil produção e baixa toxicidade devido aos solventes utilizados. Logo, compreende-se que este tipo de estudo agrega maiores fontes de pesquisas e desenvolvimento nos setores na área de membranas podendo, assim, colaborar com a comunidade científica na busca de fontes de energias mais limpas e acarretando na melhoria de materiais já utilizados.

**Palavras-chave:** Copolímeros; PEBAX; Membranas de Matriz Mista; Polidopamina; Polimerização *in situ*; Materiais bioinspirados; Separação de gases.

## ABSTRACT

The search for alternatives that reduce the effects of harmful gases to the environment, as well as the production of cleaner energy, has increased the demand for equipment/materials that present better efficiency and cost-effectiveness in gas separation, one of these methods is the use of polymeric membranes. However, these materials have performance factors of selectivity and permeability, and due to the intrinsic properties of polymers, there is usually a trade-off between increasing one parameter and decreasing the other. An alternative to improve the properties of membranes is the use of materials with high affinity for one of the components of the gas mixture. Thus, in this work, mixed matrix polymeric membranes (MMM) were developed, based on PEBAX copolymer and a bioinspired polymer known as polydopamine (PDA). The membranes were prepared by in situ polymerization of polydopamine within the PEBAX solution mixture, induced via oxidant (NaOH) with solvent concentration and dopamine as process variants. Characterization of the membranes were carried out by morphological, structural and thermal tests (FTIR, XRD, SEM and DSC) and gas permeation tests to evaluate the transport properties for CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> separation. The SEM tests showed a dense morphology for all membranes, but with specific details after the addition of PDA. The FTIR analysis indicated that the different concentrations of the solvent mixture showed no change in the sample components, although the deviation of some peaks indicated that there was a change in the crystallinity of the material, which were proven by XRD and DSC. The incorporation of PDA showed a different crystalline structure in which the d-spacing is larger. The incorporation of polydopamine for membranes produced with 70% ethanol and dopamine concentration of 1.0 mg/mL resulted in an increase in CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub> selectivity, reaching about 73% and 130%, compared to pure PEBAX, these effects were related to changes in crystallinity that reduced after the addition of PDA and caused a change in gas transport. These changes in gas transport were related to the interaction of PDA with CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub>, this behavior shows a relationship with the solution-diffusion model and also by the facilitated transport model. The production of membranes by the in-situ method proved to be pertinent, presenting a higher selectivity than the pure material depending on the concentration of dopamine used, besides having an easy production and low toxicity due to the solvents used. Thus, it is understood that this type of study adds greater sources of research and development in the membrane area, and thus, can collaborate with the scientific community in the search for cleaner energy sources and leading to the improvement of materials already in use.

**Keywords:** Copolymers; PEBAX; Mixed Matrix Membranes; Polydopamine; In-situ polymerization; Bioinspired materials; Gas separation.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Diferentes métodos de produção de Membranas de Matriz Mista .....	21
Figura 2 - Representações morfológicas dos copolímeros em bloco.....	23
Figura 3 – Esquema estrutural do PEBAX® MH 1657 .....	24
Figura 4 – Principais aditivos adotados para membranas de matriz mista de PEBAX .....	25
Figura 5 – Representação das membranas enquanto sua estrutura e morfologia (a) membranas isotrópicas e (b) anisotrópicas.....	27
Figura 6 – Relação da temperatura nas diferentes fases de um polímero .....	29
Figura 7 – Caracterização do volume livre em função da temperatura em polímeros .....	31
Figura 8 – Mecanismo do transporte de gases em membranas poliméricas densas	32
Figura 9 – Esquema da passagem de gás na membrana através de espaços.....	34
Figura 10 – <i>Upper Bound</i> de Robeson de 2008 para o CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> .....	38
Figura 11 – Esquema de formação da dopamina.....	39
Figura 12 – Sistema " <i>Mussel-Inspired</i> " de Lee <i>et al.</i> (2007).....	40
Figura 13 – Esquema da oxipolimerização da dopamina em polidopamina.....	42
Figura 14 – Parâmetros de controle nas sínteses de polidopamina.....	43
Figura 15 – Base de dados Scopus relacionados com a PDA (a) área de estudo, (b) número de publicações por ano .....	49
Figura 16 – Base de dados relacionados com este trabalho.....	51
Figura 17 – Fluxograma detalhado do processo de produção de MMM .....	53
Figura 18 – Representação do método " <i>in situ</i> " .....	55
Figura 19 – Esquema da configuração utilizada para os ensaios de permeação de gases.....	57
Figura 20 – Reação de oxipolimerização da dopamina para formação de PDA. ....	58
Figura 21 – Análises de MEV com diferentes composições de etanol (a,b) 70%, (c,d) 50% e (e,f) 30%.....	59
Figura 22 – Representação de membranas de PEBAX com 70% de etanol com diferentes concentrações de dopamina.....	61
Figura 23 – Morfologia da seção transversal das membranas de PEBAX puras com (a) 70% etanol, (b) 50% etanol e (c) 30% etanol.....	62

Figura 24 – Morfologia da seção transversal das membranas de PEBA <sub>X</sub> com C <sub>DA</sub> =1,0 mg/mL e compostas de (a) 70% etanol, (b) 50% etanol, (c) 30% etanol e morfologia da superfície (e) 70% etanol, (f) 50% etanol e 30% etanol .....	62
Figura 25 – Polimerização <i>in situ</i> após 10 minutos de reação para (a) 70% etanol, (b) 50% etanol e (c) 30% etanol .....	63
Figura 26 – Análises de FTIR das amostras de partículas e membranas para as concentrações de (a) 70% etanol, (b) 50% etanol e (c) 30% etanol membranas.....	64
Figura 27 – Análises de DRX das membranas para as concentrações de (a) 70% etanol, (b) 50% etanol e (c) 30% etanol .....	69
Figura 28 – Curvas DSC do primeiro aquecimento para as membranas com (a) 70% etanol, (b) 50% etanol e (c) 30% etanol .....	72
Figura 29 – Curvas DSC do segundo aquecimento para as membranas com (a) 70% etanol, (b) 50% etanol e (c) 30% etanol .....	75
Figura 30 – Relação das alterações de (a) permeabilidade e (b) seletividade com a concentração de etanol nas pressões de 10 e 15 bar.....	79
Figura 31 - Relação das alterações de (a) permeabilidade e (b) seletividade com adição de dopamina para 10 bar de pressão. ....	84
Figura 32 - Relação das alterações de (a) permeabilidade e (b) seletividade com adição de dopamina para 15 bar de pressão. ....	87
Figura 33 – <i>Upper Bound</i> para pressão de 10 bar relacionando (a) CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> e (b) CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> .....	91
Figura 34 - <i>Upper Bound</i> para pressão de 15 bar relacionando (a) CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> e (b) CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> .....	92
Figura 35 - <i>Upper Bound</i> para comparação com outros trabalhos para (a) CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> e (b) CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> .....	95

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Comparação de propriedades de membranas poliméricas, inorgânicas e matriz mista.....	20
Tabela 2 – Dados de permeação de gases para alguns aditivos com o PEBAX .....	26
Tabela 3 – Parâmetros de Solubilidade de Hansen (HSP) .....	48
Tabela 4 – Valores obtidos a partir da síntese das partículas de polidopamina.....	60
Tabela 5 – Grupos e componentes referente a regiões do espectro infravermelho ..	66
Tabela 6 – Relação de regiões/picos das amostras e seus grupos relacionados .....	67
Tabela 7 – Dados de ensaio de DSC para o primeiro aquecimento.....	74
Tabela 8 – Dados de ensaio de DSC para o segundo aquecimento.....	77
Tabela 9 – Dados de permeabilidade e seletividade de membranas de PEBAX puras .....	79
Tabela 10 – Dados de levantamento do PEBAX em membranas para a separação de gases.....	81
Tabela 11 – Dados de permeabilidade e seletividades para membranas de PEBAX-PDA para 10 bar.....	84
Tabela 12 – Dados de permeabilidade e seletividades para membranas de PEBAX-PDA para 15 bar.....	86
Tabela 13 – Dados de levantamento do PEBAX funcionalizados com aditivos em membranas para a separação de gases .....	94

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CH <sub>4</sub>	Metano
CME	Centro de Microscopia Eletrônica
CO <sub>2</sub>	Dióxido de carbono
DA	Cloridrato de dopamina
DEMa	Departamento de Engenharia de Materiais
DRX	Difração de raio X
DSC	Calorimetria exploratória de varredura
FTIR	Infravermelho por Transformada de Fourier
HCl	Ácido clorídrico
HSP	Parâmetro de Solubilidade de Hansen
LCE	Laboratório de Caracterização Estrutural
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MMM	Membrana de Matriz Mista
N <sub>2</sub>	Nitrogênio
NaOH	Hidróxido de sódio
PA	Poliamida-6
PDA	Polidopamina
PEO/PE	Poli(óxido de etileno)
UFPR	Universidade Federal do Paraná
UFScar	Universidade Federal de São Carlos

## LISTA DE SÍMBOLOS

D	Coeficiente de difusão ( $\text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ )
P	Permeabilidade do gás (Barrer, $1 \text{ Barrer} = 1 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cmHg}^{-1}$ )
$\alpha_{AB}$	Seletividade ideal
T <sub>g</sub>	Temperatura de transição vítrea (°C)
T <sub>M</sub>	Temperatura de fusão (°C)
T <sub>C</sub>	Temperatura de cristalização (°C)
C <sub>DA</sub>	Concentração da dopamina (mg/mL)
$\theta$	Ângulo dos feixes de raio-x
d	Espaçamento interplanar
$\lambda$	Comprimento de onda da radiação
Å	Angstrom
X <sub>T</sub>	Grau de cristalinidade total
X <sub>C</sub>	Grau de cristalinidade (J/g)
$\Delta H_f$	Entalpia de fusão (J/g)
$W_i$	Percentual de massa das fases do polímero (%)
$\Delta H_f^*$	Entalpia da fase cristalina pura (J/g)

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	<b>16</b>
<b>2. OBJETIVOS</b> .....	<b>18</b>
<b>2.1 Objetivo geral</b> .....	<b>18</b>
<b>2.2 Objetivos específicos</b> .....	<b>18</b>
<b>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>18</b>
<b>3.1 Conceitos fundamentais</b> .....	<b>18</b>
3.1.1 Membranas de Matriz Mista (MMM) .....	18
3.1.2 Copolímeros .....	21
3.1.2.1 Poli(óxido de etileno-b-amida-6) – PEBAX®.....	23
3.1.3 Separação de gases em membranas .....	26
3.1.3.1 Influência da temperatura nas fases dos polímeros.....	28
3.1.3.1.1 Fração de Volume livre .....	30
3.1.3.2 Transporte de gases em membranas poliméricas densas.....	31
3.1.3.2.1 Permeabilidade e Seletividade .....	31
3.1.3.2.2 Sorção .....	33
3.1.3.2.3 Difusão.....	34
3.1.3.3 Trade-off e <i>Upper Bound</i> de Robeson .....	37
<b>3.2 Conceitos específicos</b> .....	<b>38</b>
3.2.1 Dopamina .....	38
3.2.2 Materiais bionspirados – Polidopamina (PDA) .....	40
3.2.2.1 Sistema “ <i>Mussel-Inspired</i> ” de Lee <i>et al.</i> (2007).....	40
3.2.2.2 Mecanismo de formação e estrutura da polidopamina.....	41
3.2.2.3 Fatores que influenciam e controlam o mecanismo de oxipolimerização da dopamina .....	43
3.2.2.3.1 pH .....	43
3.2.2.3.2 Agentes oxidantes e aditivos .....	44

3.2.2.3.3	Temperatura e tempo de reação .....	46
3.2.2.3.4	Concentração de dopamina.....	46
3.2.2.3.5	Solvente.....	47
3.2.3	Aplicações da polidopamina .....	48
<b>3.3</b>	<b>Cenário atual de aplicação.....</b>	<b>50</b>
<b>4.</b>	<b>METODOLOGIA.....</b>	<b>52</b>
<b>4.1</b>	<b>Materiais .....</b>	<b>52</b>
<b>4.2</b>	<b>Métodos .....</b>	<b>52</b>
4.2.1	Produção de membranas de matriz mista .....	54
4.2.1.1	Sínteses das partículas.....	54
4.2.1.2	Membranas de PEBAX .....	54
4.2.1.3	MMM sintetização <i>in situ</i> .....	55
4.2.2	Caracterização dos materiais .....	55
4.2.2.1	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	55
4.2.2.2	Análises estruturais.....	56
4.2.2.3	Análises Térmicas.....	56
4.2.3	Ensaio de permeação de gases .....	57
<b>5.</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>58</b>
<b>5.1</b>	<b>Sintetize e caracterização das partículas de polidopamina.....</b>	<b>58</b>
5.1.1	Morfologia das partículas.....	58
<b>5.2</b>	<b>Membranas de matriz mista .....</b>	<b>60</b>
5.2.1	Produção de Membranas .....	60
5.2.2	Morfologia das membranas .....	61
5.2.2.1	Microscopia Eletrônica de Varredura .....	61
5.2.3	Análises estruturais .....	64
5.2.3.1	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR)	

5.2.3.2	Difração de raio X (DRX) .....	68
5.2.4	Análises térmicas.....	71
5.2.4.1	Primeiro aquecimento .....	72
5.2.4.2	Segundo aquecimento .....	75
5.2.5	Permeação de gases.....	78
5.2.5.1	Propriedades da permeação de gás em membranas de PEBAX....	79
5.2.5.2	Propriedades da permeação de gás em membranas de matriz mista 83	
5.2.5.2.1	Relação da polidopamina no transporte de gases .....	89
5.2.6	Desempenho das membranas no <i>Upper Bound</i> .....	90
5.2.7	Desempenho das membranas comparados com outros trabalhos.....	94
<b>6.</b>	<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>96</b>
<b>7.</b>	<b>CONCLUSÕES.....</b>	<b>97</b>
<b>8.</b>	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>99</b>

## 1. INTRODUÇÃO

A revolução industrial foi de suma importância para o crescimento populacional e qualidade de vida, devido aos seus avanços tecnológicos. Entretanto, os seus efeitos negativos para o meio ambiente começaram a ser observados, como o aumento do nível de poluentes nas águas e na atmosfera, o aumento da temperatura causado pelo efeito estufa, a degradação da camada de ozônio, entre muitos outros. (BRADU et al., 2022)

Desta forma, a busca por tecnologias que possam diminuir estes problemas tem crescido e se aprimorado durante os anos. Dentre estas tecnologias, o uso de membranas sintéticas de baixo impacto que são altamente eficientes em vários aspectos ambientais, além de ser amplamente utilizada em diversas aplicações, tanto industriais, e, até mesmo medicinais, tem se intensificado. (PARK et al., 2017)

Membranas podem ser aplicadas na separação de misturas líquidas e de gases, tendo como vantagens a alta eficiência energética, comparada com outros métodos de separação, além de possuírem equipamentos modulares compactados facilitando o transporte, e, a possibilidade de alterar as propriedades da membrana através da alteração da estrutura química do polímero. (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006)

No cenário atual, as membranas mais utilizadas são produzidas a partir de polímeros vítreos com cadeia rígida, e copolímeros sintéticos, devido a suas propriedades atrativas e desempenho no final do processo. Assim, o estudo da estrutura e das propriedades destes polímeros, foram foco de diversos estudos na área de membranas, principalmente quando relacionada a separação e/ou purificação de gases. (MINELLI et al., 2019; WANG, Y. et al., 2018; XU; HUANG; WAN, 2009)

Nos processos de separação de gases, os principais parâmetros de desempenho de uma membrana polimérica são a permeabilidade e a seletividade. Idealmente, é desejável que a membrana possua alta permeabilidade e alta seletividade. Entretanto, na prática ocorre uma dependência (*trade-off*) entre a permeabilidade e a seletividade das membranas poliméricas que faz com que as membranas com seletividade alta possuam baixa permeabilidade e vice-versa. Essa característica intrínseca das membranas poliméricas é vista como uma limitação na sua aplicação em processos de separação. (BAKER; LOW, 2014; PARK et al., 2017)

Assim, as alternativas para melhoria deste fator limitante tem sido foco de novas pesquisas e estudos que estão crescendo cada vez mais nos últimos anos. Dentre elas, estão o uso de novos materiais e aditivos no polímero, como por exemplo as nanopartículas, zeólitas, materiais adsorventes e materiais biospirados, resultando em membranas de matriz mista (MMM) também conhecidas como membranas híbridas.(PARK et al., 2017)

Outro fator importante, é a escolha do polímero adequado para o processo de separação de gases, onde deve haver uma maior afinidade com um dos componentes da mistura de gases que se deseja separar. Assim, materiais que apresentam mais de um segmento em sua estrutura conseqüentemente oferecem mais de uma característica, o PEBAX® é um desses materiais, pois apresentam blocos de poliamida (PA) e de óxido de polietileno flexível (PEO), que estão diretamente relacionados com a permeabilidade do CO<sub>2</sub> devido sua interação com PEO. (AZIZI et al., 2019)

O desenvolvimento de materiais conhecidos como polidopamina (PDA), que foi inspirada nas propriedades adesivas de mexilhões marinhos e sintetizada a primeira vez em 2007, vem crescendo nos últimos anos. Isso, por que esse material apresenta várias aplicações, devido sua biocompatibilidade e fácil síntese, alguns estudos já analisaram a incorporação desse material em membranas de matriz mista para a separação de gases, em forma de incorporação de nanopartículas, modificação de camada, microcápsulas para partículas Janus, entre outros.(BARCLAY et al., 2017; LEE, H. et al., 2007; LIU, Yuanyuan et al., 2017; ZHOU et al., 2015)

Além disto, existem métodos que podem aperfeiçoar esses processos, como a polimerização *in situ* que visa melhorar a dispersão de materiais incorporados, e apresentam uma redução de resíduos provenientes da síntese. (GUO et al., 2014)

Com base nisto, considerando que tanto o PEBAX como a polidopamina podem ser produzidos/sintetizados utilizando os mesmos solventes (água e etanol), em condições de fácil processamento, definiu-se que essa seria uma alternativa para modificar as membranas de PEBAX pela incorporação da polidopamina produzida pelos métodos *in situ* buscando melhorar as propriedades de transporte e separação de gases do PEBAX.

Assim, o objetivo deste estudo foi realizar a modificação do PEBAX com a adição da polidopamina, utilizando solventes com baixa toxicidade e de fácil acesso, e uma metodologia facilitada.

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo geral**

Produzir e caracterizar membranas de matriz mista, através do método da polimerização *in situ* na matriz polimérica do PEBAX utilizando mistura de solventes de baixa toxicidade com propósito de aumentar a seletividade e permeabilidade do PEBAX na separação de gases.

### **2.2 Objetivos específicos**

- Avaliar a influência dos solventes na morfologia das partículas de polidopamina e nas membranas de PEBAX.
- Realizar a polimerização da dopamina *in situ* na solução polimérica para a formação da polidopamina na matriz do PEBAX.
- Caracterizar a morfologia e as propriedades das membranas e verificar o efeito da polimerização *in situ* na morfologia e nas propriedades do PEBAX.
- Analisar a influência da polimerização *in situ* na permeabilidade e seletividade dos gases N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub> nas membranas de PEBAX.

## **3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

### **3.1 Conceitos fundamentais**

#### **3.1.1 Membranas de Matriz Mista (MMM)**

O uso de membranas poliméricas é uma das mais importantes tecnologias atuais para resolução de desafios como poluição ambiental, escassez de água e energia. Tendo em vista que durante o processo de separação a mesma age como

uma barreira seletiva, podendo facilitar ou dificultar o transporte de moléculas, e permitindo a separação de misturas sem a necessidade de processos de transformação de fases. (JI et al., 2022)

Além disso, as membranas podem ser classificadas de acordo com seus materiais sintéticos em membranas orgânicas (polímeros) e membranas inorgânicas. As membranas orgânicas são feitas de polissulfona (PSU), polietersulfona (PES), acetato de celulose (AC), polimetilpenteno (TPX), poliimida (PI), polieterimida (PEI), policarbonato (PC), poldimetilsiloxano (PDMS) e polifenóis, enquanto as membranas inorgânicas incluem cerâmicas, peneiras moleculares de carbono (PMC), carbonos nanoporosos, zeólitas, sílica amorfa entre outros. (FARD et al., 2018)

As membranas poliméricas apresentam como vantagens o seu custo benefício e boa seletividade. Entretanto, existem fatores que podem limitar o desempenho das membranas poliméricas, nos processos de separação de gases, que é o foco deste estudo. O principal fator é a dependência entre permeabilidade e seletividade, que será mais aprofundada posteriormente, porém existem outros desafios, como a plastificação, inchamento e envelhecimento físico. (KAMBLE; PATEL; MURTHY, 2021)

As membranas inorgânicas mostram um alto desempenho de separação de gás, além de possuírem as vantagens de estabilidade químicas, mecânicas e térmicas superiores em contraste com materiais poliméricos. No entanto, seu maior custo e capacidade de processamento em módulos para aplicações em larga escala são as principais preocupações no uso desses materiais na separação de gás. (KAMBLE; PATEL; MURTHY, 2021)

Assim, é de suma importância o desenvolvimento de membranas com alta permeabilidade e seletividade, além de boa estabilidade química e térmica. Um dos processos utilizados para isto, é o desenvolvimento de membranas de matriz mista, também conhecida como membrana híbrida, que consiste em uma membrana formada por uma fase contínua (geralmente um polímero) que incorpora uma segunda fase, dispersa de natureza química diferente (partículas inorgânicas), ou seja, funde os benefícios tanto de materiais poliméricos quanto inorgânico. As propriedades das membranas poliméricas, inorgânicas e de matriz mista estão relacionadas na Tabela 1. (JI et al., 2022)

Tabela 1 – Comparação de propriedades de membranas poliméricas, inorgânicas e matriz mista.

Propriedades	Membranas poliméricas	Membranas inorgânicas	Membranas de Matriz Mista
Custo de fabricação	Baixo	Alto	Médio
Estabilidade química e térmica	Médio	Alto	Alto
Síntese e processamento	Fácil	Difícil	Fácil
Plastificação	Suscetível	Insuscetível	Insuscetível
Rugosidade superficial	Baixo	Alto	Médio
Resistência à incrustação	Baixo	Moderado	Médio
Limpeza após a incrustação	Difícil	Fácil	Fácil
Inchaço	Frequente	Não	Não
Resistente à pressão	Moderado	Alto	Alto
Resistência mecânica	Bom	Ruim	Excelente
Desempenho de separação de gás	Abaixo do <i>Upper Bound</i> de Robeson	Acima do <i>Upper Bound</i> do Robeson	Acima do <i>Upper Bound</i> do Robeson

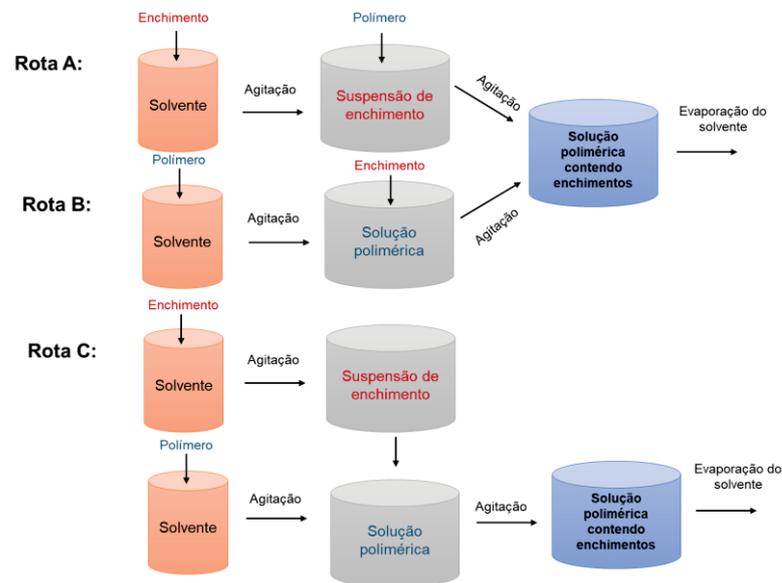
Fonte: adaptado de Kamble, Patel e Murthy (2021).

A Tabela 1 mostra que a união desses dois materiais apresentam muitas vantagens, pois geralmente a fase inorgânica dispersa melhora a permeabilidade do gás e exibe seletividade superior à fase polimérica, excedendo o desempenho das membranas poliméricas sem afetar o benefício econômico e de processamento dos polímeros. (KAMBLE; PATEL; MURTHY, 2021)

A produção de membranas de matriz mista é similar a membranas polimérica, existem três rotas principais de métodos de produção de membranas de matriz mista em escala de laboratório, como mostra a Figura 1.

Na rota A, as partículas de enchimento são dispersas em solvente antes da adição na solução polimérica. Em contrapartida, na rota B ocorre primeiro a dissolução do polímero no solvente e então a adição das partículas de enchimento à solução polimérica. Já na rota C, ocorre a dispersão do enchimento e a dissolução do polímero separadamente, e por fim as suspensões são misturadas. (LIN et al., 2018)

Figura 1 – Diferentes métodos de produção de Membranas de Matriz Mista



Fonte: adaptado de Lin et al. (2018).

Após a mistura e dispersão da solução polimérica com os enchimentos/aditivos, essa solução é transferida para uma superfície (como placas de vidro e/ou teflon), ou revestimento por *spin coating*, em ambos os casos o solvente é eliminado por evaporação. Por fim, as membranas são secas em estufas a vácuo a uma temperatura específica que dependerá da temperatura de transição vítrea do polímero ( $T_g$ ) para completa remoção do solvente. (LIN et al., 2018)

### 3.1.2 Copolímeros

Copolímeros são formados pela reação entre 2 ou mais unidades repetidas. Os copolímeros são denominados dependendo da disposição das unidades químicas ao longo da estrutura, e podem ser classificados como: alternados, aleatórios, em bloco, enxertado. Assim, com a combinação de polímeros de cadeias rígidas e flexíveis no mesmo material, é possível conseguir melhores propriedades do que com os homopolímeros, além dos mesmos apresentarem diversas morfologias, que também dependem de sua composição e proporção entre os polímeros presentes na cadeia. (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006)

No entanto, para o desenvolvimento de materiais na área de membranas os copolímeros em bloco são os mais versáteis, devido a possibilidade de obter melhores propriedades de diferentes estruturas químicas em apenas um material, onde estas propriedades podem ser ajustadas a partir da variação da composição e comprimento de bloco, além de ser possível produzir poros com controle da morfologia. (NUNES; CAR, 2013)

A classificação dos copolímeros ocorre de acordo com o número de blocos e seus arranjos, onde cada bloco pode ter um comportamento físico-químico diferente. São formados quando ocorre a ligação de duas cadeias de moléculas, e estas geralmente são compostas de diferentes conjuntos de monômeros ou homopolímeros. Os copolímeros em blocos, formados com duas, três ou mais unidades monoméricas diferentes são respectivamente denominados de dibloco, tribloco e multiblocos. (SAMADDAR; DEEP; KIM, 2018)

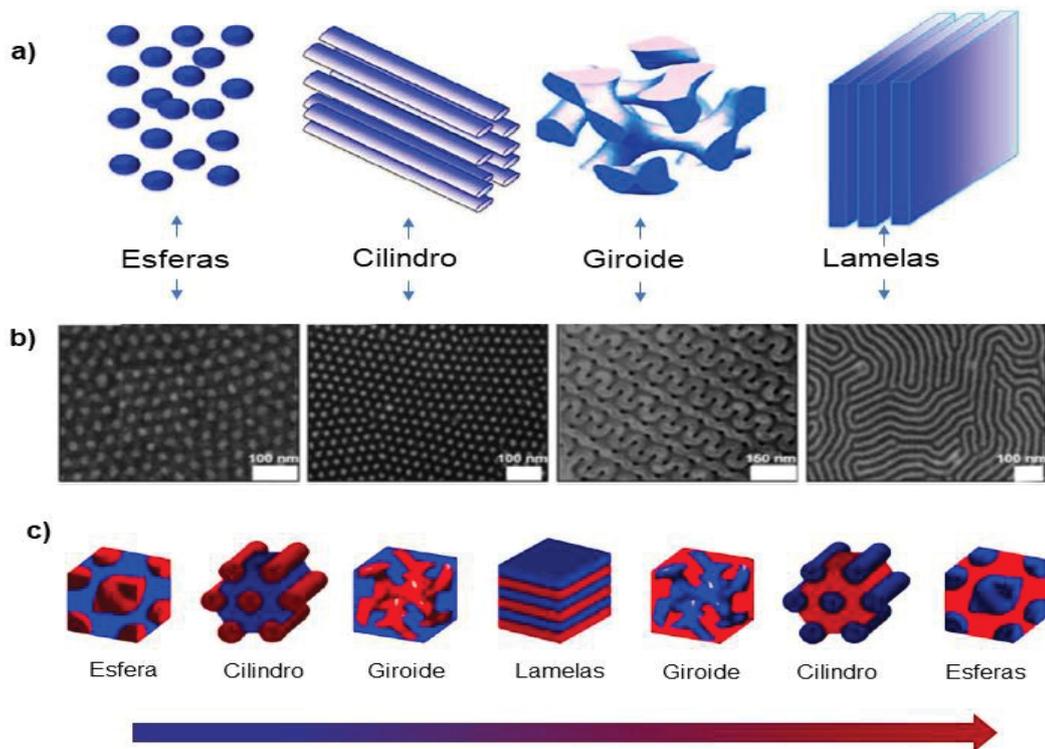
Outra característica dos copolímeros em bloco é o seu mecanismo de automontagem, que consiste em um processo que define a organização espontânea a partir de interações específicas entre os seus componentes, além disto apresentam estruturas flexíveis, facilmente distorcidas por campos externos. (CUMMINS et al., 2020)

Por apresentarem estruturas ordenadas, os copolímeros em bloco podem formar abrangentes morfologias, como por exemplo, as esféricas, cilíndricas, giroides e lamelares, que estas estão ilustradas na Figura 2a, e por imagens de superfícies obtidas a partir do MEV na Figura 2b. (SAMADDAR; DEEP; KIM, 2018)

Além disto, existem três parâmetros fundamentais que conduzem o processo de automontagem de copolímeros em bloco, que são: (I) parâmetro de interação de Flory-Huggins, que mede a interação entre polímero-polímero, (II) o grau de polimerização e (III) a fração de volume do bloco, que dependendo de sua proporção, altera a morfologia da estrutura, como mostra a Figura 2c.

Deste modo, por apresentarem versatilidade, tanto pela obtenção de diferentes estruturas químicas, quanto na possibilidade de idealizar poros com controle de morfologia, a preferência deste material para a obtenção de nanoestruturas controladas em membranas tem sido o grande foco de estudos nos últimos 50 anos. (NUNES; CAR, 2013)

Figura 2 - Representações morfológicas dos copolímeros em bloco.



Fonte: adaptado de Cummins et al. (2020); Nunes e Car (2013).

Uma das suas principais aplicações dos copolímeros é a produção de membranas para captura de dióxido de carbono, e o grupo mais estudado deste material, neste caso, são as membranas de separação baseadas em poli (óxido de etileno) (PEO). Isto ocorre, devido ser um material acessível, com baixo custo e de fácil aplicação em larga escala, além da sua interação com o CO<sub>2</sub>, fazendo a sua permeabilidade ser maior. Sendo assim, copolímeros contendo blocos de poliamida (PA) e óxido de polietileno flexível (PEO), que inicialmente foram projetados para o uso em equipamentos esportivos, devido suas qualidades termoplásticas começaram a ser aplicadas também em membranas de separação de gases. (NUNES; CAR, 2013)

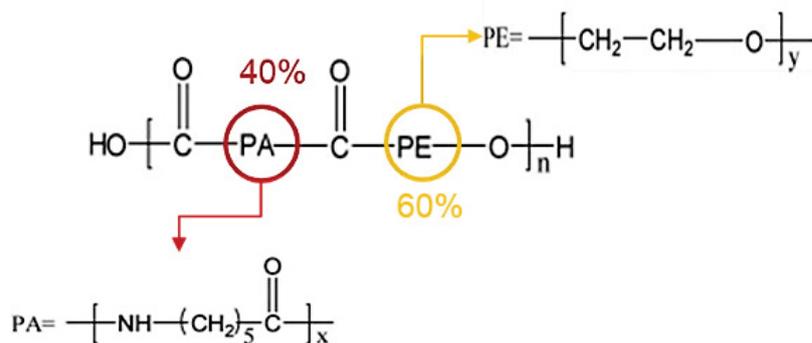
### 3.1.2.1 Poli(óxido de etileno-b-amida-6) – PEBAX®

Um exemplo bem conhecido de copolímeros em bloco estudados para aplicação como membrana de separação de gases, é o poli(óxido de etileno-b-amida-

6), ou PEBAX®, que foi desenvolvido por volta de 1972 e hoje é comercializado principalmente pela Arkema. Atualmente são vendidos em diferentes classes, que são determinados pela sua proporção de blocos flexíveis de poli(óxido de etileno) (PEO/PE) e rígidos de poliamida-6 (PA).

O mais utilizado na área de membranas de separação de gases é o PEBAX-MH1657, que apresenta proporção em peso de 40% de PEO e 60% de PA. O uso deste material no processo de produção de membranas de separação de gases se dá pela alta permeabilidade do CO<sub>2</sub> devido à presença de PEO, e a alta resistência mecânica relacionado a cristalinidade presentes na PA, a estrutura do PEBAX está apresentada na Figura 3. (MESHKAT; KALIAGUINE; RODRIGUE, 2019)

Figura 3 – Esquema estrutural do PEBAX® MH 1657



Fonte: adaptado de Khosravi e Omidkhah (2017).

O PEBAX é interessante devido a sua capacidade de separação de gases polares e não polares, entretanto, apesar ser eficiente, ainda existem métodos que podem melhorar seu desempenho em processos separação de gases, como a forma de preparação das membranas que envolve a seleção e a temperatura de evaporação de solventes e também a concentração de polímero na solução, assim todos esses parâmetros influência na sua morfologia, cristalinidade e estabilidade. (MARTÍNEZ-IZQUIERDO et al., 2019)

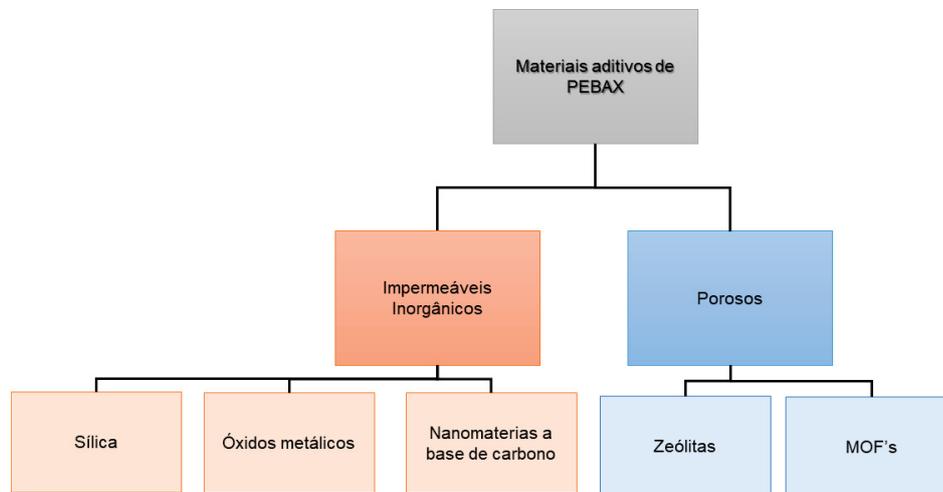
Alguns estudos, como os de Isanejad, Azizi e Mohammadi (2017), que analisaram a influência de diferentes solventes no preparo de membranas, como: H<sub>2</sub>O/Etanol, DMF, NMP, DMAc e ácido fórmico, e determinaram que a separação de gás mais eficiente foram com membranas produzidas com os solventes que

apresentaram maior volume molar, menor ponto de ebulição e uma relação de solubilidade próximo ao polímero.

Já Martínez-Izquierdo et al. (2019), analisaram a influência da concentração do polímero no preparo de membranas com concentrações de 1%, 3% e 5% de massa, e definiram que conforme o aumento da concentração de polímero ocorre um aumento na viscosidade da solução e conseqüentemente uma redução na cristalinidade atribuída principalmente às interações da cadeia de polímeros estabelecidas na solução solvente (devido às mudanças na viscosidade da solução).

Além desses fatores relacionados ao preparo das membrana que podem melhorar o seu desempenho, de acordo com Nunes e Car (2013), é possível tornar as propriedades de transporte do PEBAX ainda mais eficientes, a partir da combinação de outros materiais, em uma membrana de matriz mista, o qual é o foco principal deste estudo. A Figura 4 apresenta o um fluxograma relacionando as principais classes de materiais adotadas como aditivos do PEBAX nos últimos estudos.

Figura 4 – Principais aditivos adotados para membranas de matriz mista de PEBAX



Fonte: adaptado de Clarizia e Bernardo (2022).

Os aditivos impermeáveis inorgânicos são designados devido sua difusão de gás aumentada resultando em uma maior permeabilidade para matrizes vítreas. Além disso, podem fornecer locais ativos para sorção aumentando seletividade do material para certos pares de gás. Os preenchimentos impermeáveis podem ser funcionalizados ou podem oferecer espaços interfaciais gerando modos adicionais de permeação, entre eles se destacam a sílica, argilas, óxidos metálicos de zinco (ZnO,

ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>), titânio (TiO<sub>2</sub>) nanomateriais a base de carbono (nanotubos e nanofibras) e oxido de grafeno e grafeno (GO). (CLARIZIA; BERNARDO, 2022)

Os aditivos porosos apresentam caminhos adicionais de permeação e mecanismo de transporte pois quando os gases penetrantes passam por uma membrana porosa, o fluxo de gás é determinado principalmente pelos tamanhos dos poros, e a seletividade depende da diferença entre os diâmetros cinéticos dos gases e o tamanho dos poros, os principais são as zeólitas, estruturas metalorgânicas (MOF's) particularmente estruturas zeolíticas de imidazólio (ZIF's). A Tabela 2 apresenta alguns dados da literatura com o uso de alguns aditivos impermeáveis e porosos correlacionados com o PEBAX® MH 1657. (CLARIZIA; BERNARDO, 2022; MESHKAT; KALIAGUINE; RODRIGUE, 2020)

Tabela 2 – Dados de permeação de gases para alguns aditivos com o PEBAX

Classificação	Aditivo	P (bar)	T (°C)	P <sub>CO2</sub> (Barrer)	Seletividade		Ref.
					CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>	
Impermeáveis Inorgânicos	TiO <sub>2</sub> (8%)	3	30	172,3	-	24,8	[1]
	PEG-PEI-GO (10%)	2	30	145	63	24,2	[2]
	ZnO (10%)	3	30	160	-	24	[3]
Porosos	MIL-53 (10%)	10	35	129	58,6	23	[4]
	ZIF-8 (5%)	11	35	130	46,4	18,6	[5]
	ZIF-67 (5%)	11	35	162	81	24,9	[5]
	Zeólita 4A (10%)	5	25	97		26,5	[1]

[1] (AZIZI et al., 2019)

[2] (LI, X. et al., 2015)

[3] (FARASHI; AZIZI; HOMAYOON, 2019)

[4] (MESHKAT; KALIAGUINE; RODRIGUE, 2018)

[5] (LI, X. et al., 2015)

Fonte: a autora.

A Tabela 2, demonstra que esses aditivos podem aumentar ou diminuir a permeabilidade do CO<sub>2</sub>, o que interfere diretamente a seletividade dos pares de gases. Desta forma, o estudo de métodos de incorporação, influência de solventes e até mesmo a mistura de um ou mais desses agregados devem ser analisadas com cautela.

### 3.1.3 Separação de gases em membranas

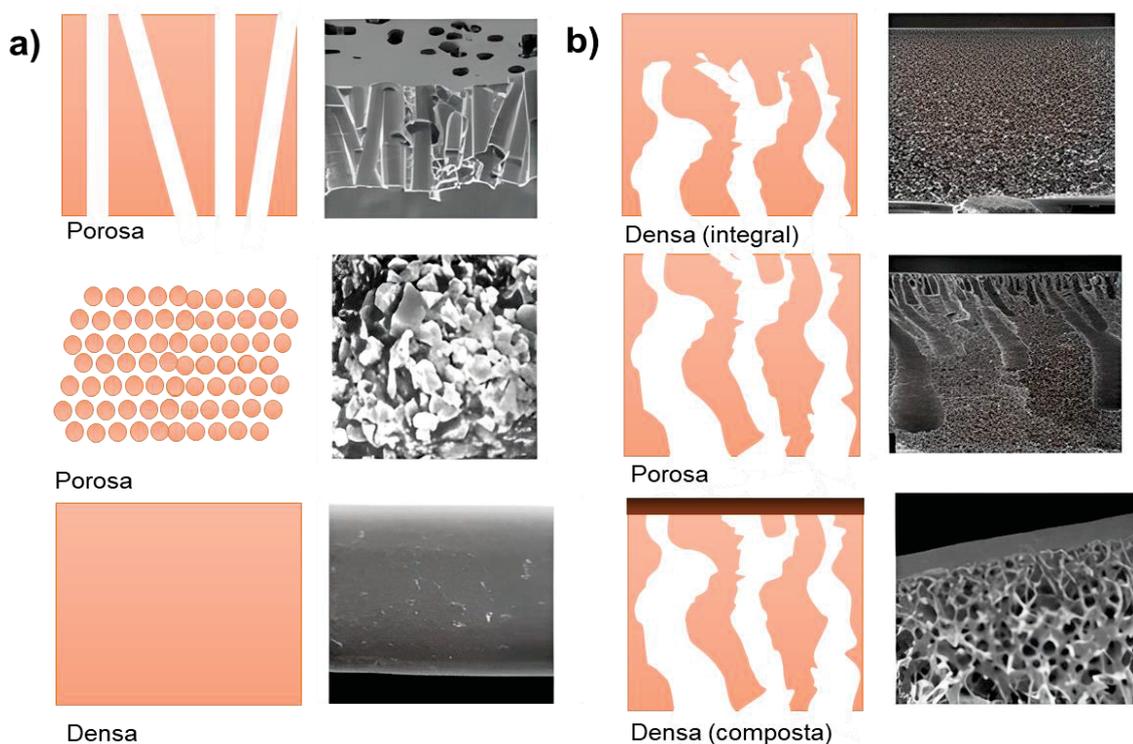
O primeiro modelo formulado para o sistema de separação de membranas tem registro em 1830 e foi fundamentada por Mitchell. Na sequência, os trabalhos de

Graham e Wroblewski, também avaliaram esse modelo, que atualmente é conhecido como modelo de solução-difusão. (HENSEMA, 1994)

No entanto, somente mais de um século depois os sistemas de separação de gases por membranas começaram a ser aplicados, e a partir de 1979 surgiram os primeiros materiais de sucesso, desenvolvidos pela Monsanto. Desde então os processos de separação de gases por membranas são utilizados em diferentes processos. (BAKER; LOW, 2014)

Os processos de separação de gases se dão pela influência da estrutura do polímero na permeabilidade dos diferentes gases, por outro lado, misturas líquidas são separadas por poros presentes na membrana. Com base na sua estrutura e morfologia, membranas são classificadas em: densas e porosas, onde ambas podem ser isotrópicas ou anisotrópicas, podendo ou não apresentar as mesmas características morfológicas por sua extensão, como mostra a Figura 5. (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006)

Figura 5 – Representação das membranas enquanto sua estrutura e morfologia (a) membranas isotrópicas e (b) anisotrópicas



Fonte: adaptado de Habert; Borges; Nobrega, (2006).

Diante disto, os principais parâmetros morfológicos das membranas porosas são a espessura, distribuição de tamanho dos poros e porosidade superficial. No caso das membranas densas, os parâmetros mais importantes são as características físico-químicas do polímero com as substâncias a serem separadas, assim como a espessura do filme, além disto, dentro da categoria de membranas densas, também pode ser empregadas as membranas compostas. Outro aspecto que é definido pela morfologia é a capacidade seletiva das membranas. (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006)

Ainda, de acordo com Habert, Borges e Nobrega (2006), para ocorrer o transporte de espécies em uma membrana, é fundamental que tenha uma força motriz agindo, os processos comerciais utilizam como força motriz os gradientes de potencial químico e/ou elétrico, assim o transporte através da membrana pode ocorrer pelos mecanismos de convecção e difusão.

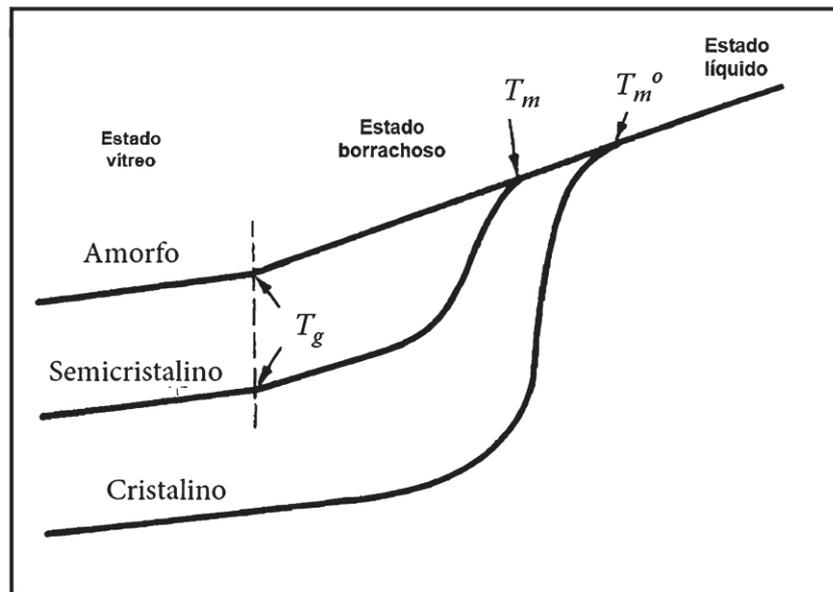
Por fim, é possível afirmar que os principais aspectos para o processo de separação por membranas estão na relação entre morfologia e força motriz. Como a finalidade deste trabalho é a produção de membranas densas, serão aprofundadas informações deste tipo de processo.

### 3.1.3.1 Influência da temperatura nas fases dos polímeros

Existem aspectos importantes que devem ser considerados nas propriedades dos materiais poliméricos para o transporte de gases em membranas, as suas estruturas e fases (amorfas e cristalinas) são uma delas, além disto, outro aspecto importante é a resposta térmica desses polímeros.

Em temperaturas abaixo da temperatura de transição vítrea, os polímeros são rígidos, à medida que a temperatura aumenta os mesmos alcançam uma energia térmica suficiente para fazer com que as cadeias se movimentem para se comportar como um líquido viscoso, como apresentado na Figura 6, que relaciona a temperatura com volume específico para polímeros amorfos, semicristalino e cristalino. (COWIE; ARRIGHI, 2007)

Figura 6 – Relação da temperatura nas diferentes fases de um polímero



Fonte: adaptado de Cowie e Arrighi (2007).

Os polímeros podem ser completamente amorfos no estado sólido, sendo que as cadeias do material estão arranjadas de forma totalmente aleatória, porém, existem dois aspectos importantes neste tipo de material, marcados pela temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), logo, abaixo da  $T_g$  ele apresenta estado vítreo, acima dessa temperatura ele se apresenta em um estado borrachoso, com o aumento contínuo da temperatura ocorre a mudança para um líquido viscoso. (COWIE; ARRIGHI, 2007; ZHANG; XU, 2020)

Em polímeros 100% cristalinos, as cadeias seriam incorporadas em cristais, logo, não ocorreria a transição vítrea, devido à ausência de desordem no material, então, ao chegar em sua temperatura de fusão ( $T_m^o$ ) o polímero se tornaria um líquido viscoso. Entretanto, não existem polímeros totalmente cristalinos, e, sim semicristalinos em proporções variáveis de regiões ordenadas e desordenadas na amostra. (COHEN; TURNBULL, 1959)

Os polímeros semicristalinos apresentam tanto  $T_g$  quanto  $T_m$ , respectivamente para as proporções ordenadas e desordenadas, porém a temperatura de fusão ( $T_m$ ) de um polímero semicristalino é mais baixa do que um cristalino ( $T_m^o$ ) devido aos defeitos cristalinos que agem na diminuição de  $T_m$ . (COHEN; TURNBULL, 1959)

Como mencionado anteriormente, polímeros 100% cristalinos não existem, logo, o que fundamenta grande influência em materiais poliméricos é a  $T_g$ , que é um parâmetro complexo e depende de tanto de fatores intrínsecos como a morfologia, cristalinidade, peso molecular e densidade dos polímeros, quanto fatores extrínsecos como os métodos de síntese e caracterização. (ZHANG; XU, 2020)

#### 3.1.3.1.1 Fração de Volume livre

Outro aspecto importante no transporte de gases é o volume livre, que pode ser definido como uma medida de espaço disponível para que ocorram rotações e translações dos segmentos de cadeia. A formação do volume livre e a fração de volume livre são dependentes da temperatura, pois quando um polímero se apresenta em estado líquido ou de borracha, o movimento molecular aumenta e consequentemente a fração de volume livre será maior. (COWIE; ARRIGHI, 2007)

Com a diminuição da temperatura, acontece a contração do volume livre até atingir um valor crítico, quando não há espaço livre suficiente para permitir movimentos moleculares de longo alcance. A temperatura que marca essa redução na fração de volume livre é a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ). (COWIE; ARRIGHI, 2007)

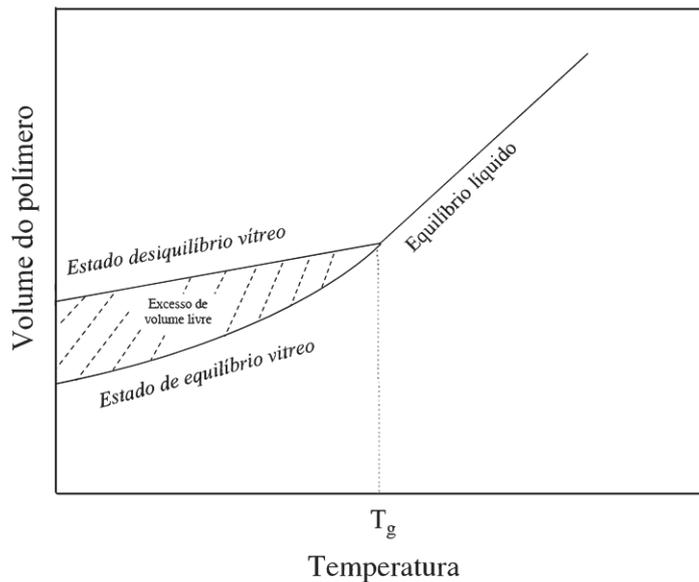
A temperatura de transição vítrea é marcada por uma descontinuidade no coeficiente de expansão térmica. Assim, em temperaturas abaixo de  $T_g$ , o polímero tem um volume real superior ao que teria se fosse resfriado em condições de equilíbrio, logo, a diferença entre o volume livre de equilíbrio e o volume real em condições de resfriamento é o volume livre em excesso, esse comportamento pode ser observado na Figura 7. (CHOUDALAKIS; GOTSIS, 2012)

Conforme Choudalakis e Gotsis (2012), com o tempo as moléculas do polímero tentarão se reordenar para se aproximar do volume de equilíbrio do material, eliminado o volume livre em excesso, esse tempo condicionado pela diminuição gradual do volume é conhecido como envelhecimento físico, que tem grande influência nas propriedades do material.

Assim, em temperaturas próximas a  $T_g$  o polímero passa por fortes transformações, já que os graus de liberdade das cadeias e sua mobilidade mudam de forma repentina. Portanto, polímeros com  $T_g$  elevadas consistem em cadeias mais

rígidas que resultam em maior fração de volume livre, já os polímeros mais dúcteis com  $T_g$  menores, em geral, apresentam cadeias flexíveis e com maior mobilidade, resultando em menor fração de volume livre. (CHOUDALAKIS; GOTSIS, 2012)

Figura 7 – Caracterização do volume livre em função da temperatura em polímeros



Fonte: adaptado de Choudalakis e Gotsis (2012).

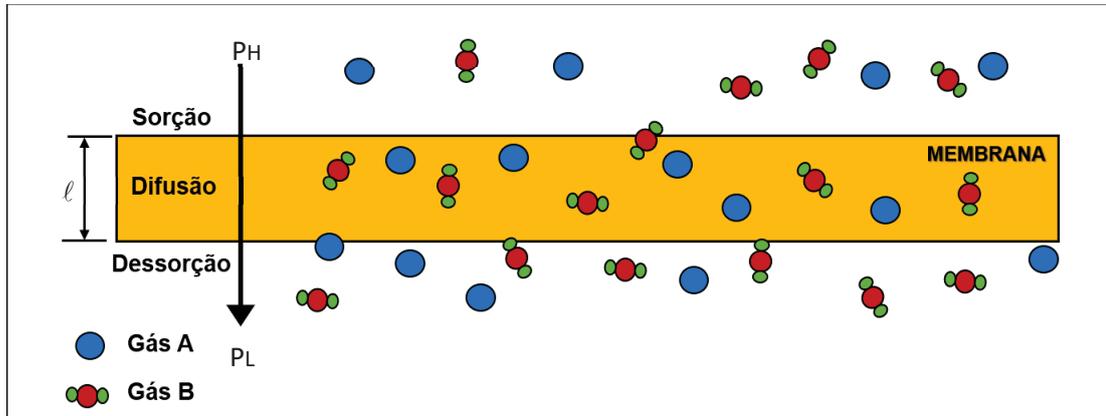
### 3.1.3.2 Transporte de gases em membranas poliméricas densas

#### 3.1.3.2.1 Permeabilidade e Seletividade

O mecanismo de transporte de gases em membranas densas é baseado no sistema de solução-difusão, a Figura 8 apresenta a separação de dois gases (A e B) através do diferencial de concentração entre os dois lados da membrana que é expresso em termos de pressão diferencial, entre o lado de maior pressão ( $P_H$ ) com o de menor pressão ( $P_L$ ) em uma membrana com certa espessura ( $l$ ). (PEREZ et al., 2016)

Logo, é possível definir que o processo ocorre basicamente em três passos sucessivos, (1) a sorção no filme polimérico que ocorre a partir de um gradiente de pressão, (2) difusão pela espessura da membrana, ao longo de um gradiente de concentração, e, por fim (3) a dessorção do permeado no lado de menor pressão. (HENSEMA, 1994; WANG, Y. et al., 2018)

Figura 8 – Mecanismo do transporte de gases em membranas poliméricas densas



Fonte: adaptado de Perez et al. (2016).

Assim, a partir da primeira lei de Fick (Equação 1), que define a difusão em um regime estacionário, é possível descrever o transporte e/ou fluxo em membranas poliméricas assumindo que existe uma relação linear entre a pressão e concentração de um gás na superfície da membrana (Equação 2), rearranjando a Equação 2 na Equação 1 e atribuindo que os coeficientes de solubilidade e difusão são independentes da pressão, o coeficiente de permeabilidade pode ser dado pela Equação 3, reajustando em função da permeabilidade resultando na Equação 4. (HENSEMA, 1994; WANG, Y. et al., 2018)

$$J = -D \frac{dc}{dx} \quad \text{Equação 1}$$

$$c = Sp \quad \text{Equação 2}$$

$$J = DS \frac{\Delta p}{\delta} \quad \text{Equação 3}$$

$$\frac{J \delta}{\Delta p} = P = D \cdot S \quad \text{Equação 4}$$

Onde, em condições normais de temperatura e pressão (CNTP):

$J$  = Fluxo do gás penetrante ( $\text{cm}^3/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$ )

$D$  = Coeficiente de difusão ( $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )

$S$  = Coeficiente de solubilidade ou sorção ( $\text{cm}^3 \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{cmHg}^{-1}$ )

$\Delta p$  = Diferencial de pressão sobre as membranas. ( $\text{cmHg}$ )

$\delta$  = Espessura da membrana (cm)

$P$  = Permeabilidade do gás (Barrer, 1 Barrer =  $1 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cmHg}^{-1}$ )

A seletividade ideal, que é a capacidade de uma membrana de separar uma mistura de gases, é definida como a razão de permeabilidade do gás mais permeável pela permeabilidade do gás menos permeável, ou seja, é o produto entre seletividade devido a sorção e a seletividade devido à difusão, esse parâmetro é dado pela Equação 5. (HENSEMA, 1994)

$$\alpha_{AB} = \frac{P_A}{P_B} = \frac{D_A}{D_B} \times \frac{S_A}{S_B} \quad \text{Equação 5}$$

Tendo em vista que tanto a seletividade quanto a permeabilidade são propriedades dos materiais, o que determina o desempenho da membrana é a escolha do polímero. (HENSEMA, 1994)

### 3.1.3.2.2 Sorção

O coeficiente de solubilidade ou sorção é um termo termodinâmico e está relacionado com a condensação dos penetrantes e interações específicas com a matriz polimérica. (WANG et al., 2018)

Para o estado borrachoso, a sorção pode ser correlacionada com a Lei de Henry (Equação 6), entretanto para polímeros em estado vítreo é necessário levar em consideração a quantidade de volume livre em excesso através do modelo de adsorção de Langmuir (Equação 7). (CHOUDALAKIS; GOTSIS, 2012; HENSEMA, 1994)

$$C = k_D p \quad \text{Equação 6}$$

$$C = \frac{C_H \cdot b \cdot p}{1 + b \cdot p} \quad \text{Equação 7}$$

Onde, em condições normais de temperatura e pressão (CNTP):

$C$  = concentração de gás sorvida no polímero ( $\text{m}^3 \text{ gás} / \text{m}^3_{\text{polímero}}$ )

$k_D$  = Contante de Henry ( $\text{m}^3 \text{ gás} / \text{m}^3_{\text{polímero}} \cdot \text{atm}$ )

$p$  = Pressão do gás sobre a membrana (atm)

$C_H$  = Constante de Langmuir ( $\text{m}^3 \text{ gás}/\text{m}^3 \text{ polímero} \cdot \text{atm}$ )

$b$  = afinidade entre o polímero e o gás ( $1/\text{atm}$ ).

Desta forma, a sorção de gases em polímeros vítreos são tradicionalmente descritos pela teoria da sorção em modo duplo. Esse conceito sugere que um segundo mecanismo de sorção está implícito no comportamento de difusão de moléculas, isso por que o estado vítreo provoca uma distribuição de micro vazios na estrutura à medida que o polímero é resfriado abaixo de sua  $T_g$ . Assim, relacionando as Equações 6 e 7, é possível obter a equação para a sorção em modo duplo, como mostra a Equação 8.(VIETH; HOWELL; HSIEH, 1976)

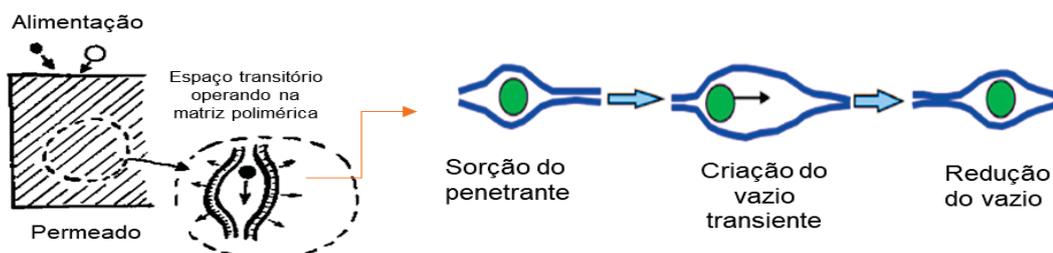
$$S = k_D + \frac{C_H \cdot b \cdot p}{1 + b \cdot p} \quad \text{Equação 8}$$

### 3.1.3.2.3 Difusão

O coeficiente de difusão é um fator cinético determinado pelo tamanho das moléculas do gás e propriedades intrínsecas do polímero, como movimento das cadeias, volume livre e distribuição de volume livre. (WANG et al., 2018)

Isso ocorre, pois a difusão depende do movimento dos segmentos de cadeia para gerar espaços transitórios que possibilitam a passagem do gás a partir de saltos difusionais, esses saltos são aleatórios, mas como a atividade das moléculas do gás na alimentação é maior do que no permeado, o fluxo de difusão ocorre na direção do permeado, este esquema é demonstrado na Figura 9. (EIRAS; LABRECHE; PESSAN, 2016)

Figura 9 – Esquema da passagem de gás na membrana através de espaços



Fonte: adaptado de Eiras, Labreche, Pessan (2016) e Koros e Fleming (1993).

Tendo em vista que essa agitação das cadeias é causada pela ação de temperatura, a difusão pode ser relacionada com a equação de Arrhenius (Equação 9). (KOROS; FLEMING, 1993)

$$D = D_0 \exp \left[ -\frac{E_D}{RT} \right] \quad \text{Equação 9}$$

De modo que:

$D$  = Coeficiente de difusão.

$D_0$  = Fator pré-exponencial (dependente da estrutura do polímero).

$E_D$  = Energia de ativação.

$R$  = Constante universal dos gases ideais.

$T$  = Temperatura absoluta.

Além disto, a Equação 9 está relacionada com uma energia de ativação necessária para que ocorra a abertura do espaço transitório, como apresenta a Equação 10. (KOROS; FLEMING, 1993)

$$E_D = \lambda \pi \sigma^2 \frac{DEC}{4} \quad \text{Equação 10}$$

Onde:

$\lambda$  = Comprimento do salto difusional.

$\sigma$  = Diâmetro do penetrante.

$DEC$  = Densidade de energia coesiva do polímero.

Tendo em vista que quanto maior a densidade de energia coesiva do polímero, maiores serão as forças atrativas entre as cadeias poliméricas e conseqüentemente maiores serão os gastos de energia para abrir um espaço transitório para a passagem do penetrante. (KOROS; FLEMING, 1993)

Outro aspecto importante na difusão é a fração de volume livre, que consiste basicamente na quantidade de espaço livre entre as moléculas, decorrente de um empacotamento ineficiente das cadeias desordenadas em regiões amorfas do polímero. (COWIE; ARRIGHI, 2007)

A teoria do volume livre foi utilizada pela primeira vez por Cohen e Turnbull (1959), que analisaram que moléculas esféricas em um líquido produziam um movimento de translação quando uma abertura suficientemente grande para acomodar está molécula se formava a partir de variações térmicas aleatórias, então, eles desenvolveram uma expressão que relacionada a probabilidade de isto acontecer (Equação 11). (COHEN; TURNBULL, 1959; RAMESH et al., 2011)

$$D = A_0 \exp\left(-\frac{\gamma\bar{V}}{V_f}\right) \quad \text{Equação 11}$$

Onde:

$A_0$  = Constante de velocidade cinética do gás.

$\gamma$  = Fator de compartilhamento de volume livre entre moléculas.

$\bar{V}$  = Volume mínimo de uma abertura.

$V_f$  = Volume livre médio.

Logo, Cohen e Turnbull (1959) determinaram que uma molécula não precisava atingir uma energia específica para superar uma energia de ativação da membrana, mas poderiam passar por movimentos de translação simplesmente pulando em um buraco de volume livre resultante da redistribuição contínua de volume livre dentro do material. (RAMESH et al., 2011)

Mais tarde Vrentas e Duda (1977), elaboraram ainda mais os estudos de Cohen e Turnbull (1959), considerando que as moléculas penetrantes precisam de uma energia crítica para superar as forças atrativas que as prendem aos seus adjacentes, então relacionando Equação 9 e 11, foi possível derivar a Equação 12.

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_D}{RT}\right) \exp\left(-\frac{\gamma\bar{V}}{V_f}\right) \quad \text{Equação 12}$$

Entretanto, esses dados são frequentemente utilizados para correlacionar dados de difusão principalmente de polímeros vítreos. Em polímeros homogêneos acima da sua temperatura de transição vítrea, a difusividade do solvente é dominada

pela quantidade de espaços de volume livre, podendo ser determinado apenas pela Equação 11. (LV; WANG; KONG, 2009; RAMESH et al., 2011)

### 3.1.3.3 Trade-off e *Upper Bound* de Robeson

Apesar das vantagens intrínsecas na utilização de membranas poliméricas densas na separação de gases, existe um fator limitante neste processo que é conhecido como “*trade-off*”, ou a dependência entre seletividade e permeabilidade, isso ocorre, pois, membranas que tem uma ampla distribuição de volume livre são mais permeáveis o que conseqüentemente leva a um transporte não seletivo devido à dificuldade de controlar as moléculas a serem separadas. (PARK et al., 2017)

Essa relação começou a ser investigada a partir do aumento da comercialização de membranas de separação de gases em 1970, porém durante os anos de 1980 a permeabilidade de seis gases comuns (He, H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>) foram combinadas e analisadas as relações de dependência entre a permeabilidade e seletividade. (PARK et al., 2017)

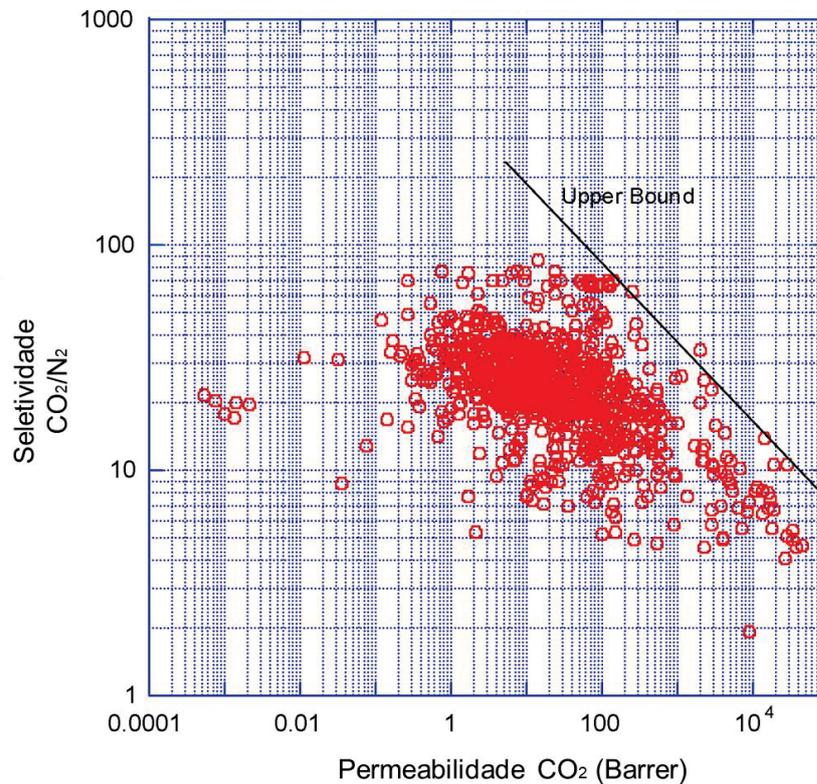
Robeson (1991) correlacionou as melhores combinações dos pares de gases e desenvolveu um gráfico de relação exponencial entre a seletividade e a permeabilidade dos pares de gases, essa linha exponencial é conhecida como “*Upper Bound*” (limite superior), e é dada a partir da combinação empírica representada na Equação 13.

$$\alpha_{A/B} = \beta_{A/B} \cdot P_A^{-\lambda_{A/B}} \quad \text{Equação 13}$$

A relação indica que à medida que o limite superior do polímero para o gás A ( $P_A$ ) aumenta, diminui a seletividade do polímero do gás A em relação ao B ( $\alpha_{A/B}$ ), outros parâmetros são dependentes dos pares de gases, como a solubilidade ( $\beta_{A/B}$ ) e o diâmetros dos gases ( $\lambda_{A/B}$ ). (FREEMAN, 1999; PARK et al., 2017)

Esses dados foram de grande influência para a busca e novos materiais e foram revisados por Robeson (2008), com bases de dados maiores, um exemplo de separação de CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> está representada na Figura 10.

Figura 10 – *Upper Bound* de Robeson de 2008 para o CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>



Fonte: adaptado de Robeson (2008).

A Figura 10 representa os limites propostos por Robeson de 2008. A partir do gráfico, é possível notar que quanto maior a permeabilidade menor a seletividade e vice-versa. Os materiais que apresentam maior desempenho estão representados no canto superior direito, no canto inferior esquerdo, abaixo das linhas, estão a maioria dos materiais poliméricos estudados. (FREEMAN, 1999; PARK et al., 2017)

## 3.2 Conceitos específicos

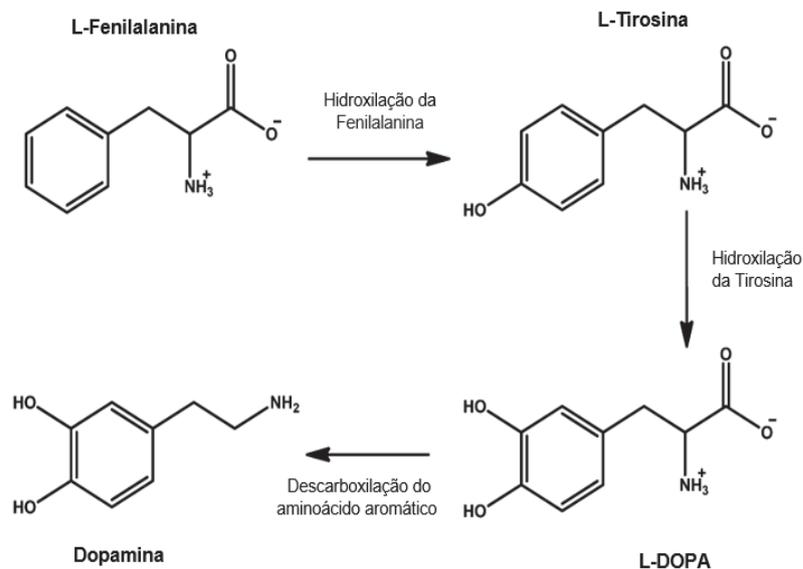
### 3.2.1 Dopamina

Há mais de 60 anos, a dopamina era descoberta como um neurotransmissor do cérebro, essas descobertas e futuros estudos deram a Arvid Carlsson e Paul Greengard o Prêmio Nobel de Medicina em 2000, além disto, também contribuíram na compreensão de doenças neuropsiquiátricas e desenvolvimento da fármacos modernos. (IVERSEN, S.; IVERSEN, L. 2007)

Dentro do sistema nervoso central, a dopamina se liga a receptores de membrana específicos presentes nos neurônios e desempenha o papel fundamental no controle da locomoção, aprendizagem, memória de trabalho, cognição e emoção. (DROZAK; BRYŁA, 2005)

A dopamina faz parte da família das catecolaminas assim como a adrenalina e a norepinefrina. Seu mecanismo de formação começa com a hidroxilação da fenilalanina à Tirosina, então ocorre novamente o processo de hidroxilação da Tirosina para a Levodopa ou mais conhecida como L-DOPA, por conseguinte acontece a descarboxilação do aminoácido aromático, gerando a dopamina, este esquema está apresentado na Figura 11. (HADDAD et al., 2018)

Figura 11 – Esquema de formação da dopamina



Fonte: adaptado de Haddad et al. (2018).

Essas reações da dopamina são importantes para a descoberta da polidopamina, tendo em vista que Lee et al. (2007), se baseou em proteínas presentes em mexilhões, os quais eram ricos em L-DOPA que em meio alcalino apresentavam alta aderência, para realizar um estudo de mimetização de modificação superficial que deu origem a polidopamina.

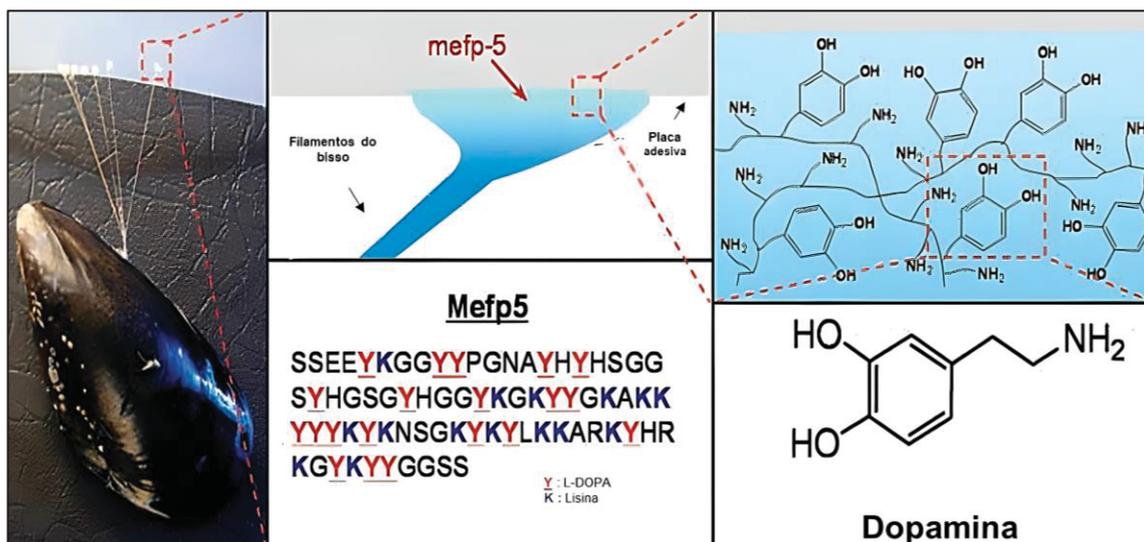
### 3.2.2 Materiais bionspirados – Polidopamina (PDA)

#### 3.2.2.1 Sistema “Mussel-Inspired” de Lee et al. (2007)

Como o nome já diz, o estudo de Lee et al. (2007), foi inspirado em mexilhões marinhos (*Mytilus Edulis*), mais especificamente em sua capacidade de conseguir aderir às mais adversas superfícies úmidas.

Em seguida, os autores descobriram que essa capacidade adesiva ocorre pela composição dos aminoácidos das proteínas encontradas no bisso (feixe de filamentos) na base do pé dos mexilhões, principalmente a (Mefp-5), rica em 3,4-di-hidroxi-L-fenilalanina (L-DOPA) e lisina, como mostra a Figura 12. (LEE et al., 2007)

Figura 12 – Sistema “Mussel-Inspired” de Lee et al. (2007)



Fonte: adaptada de Lee et al. (2007).

Portanto, isto foi determinante para a escolha da dopamina, um composto que possuía ambas as funcionalidades do grupo catecol (L-DOPA) e amina (lisina). Em suma, juntamente com a observação de que este processo ocorria em meio alcalino (água do mar) e na presença de um oxidante (ar atmosférico), foi possível mimetizar um material sintético que simulasse as propriedades adesivas dos mexilhões, que foi chamada de polidopamina. (LEE et al., 2007)

A partir daí a polidopamina ganhou bastante destaque, principalmente como material de revestimento, já que poderia ser depositado em praticamente todos os tipos de substratos e superfície desde metais, óxidos e semicondutores, até cerâmicas

e polímeros, com um filme fino de propriedades ópticas e eletrônicas. (LIU; AI; LU, 2014)

Além disto, a estrutura e as propriedades dos materiais produzidos da oxidação de catecolaminas são semelhantes aos das eumelaninas, que são pigmentos de cores mais escuras (variam de marrom a preto) presentes na pele e nos cabelos, logo, um dos parâmetros para garantir uma síntese bem sucedida é avaliar se a coloração da solução vai ficando escura, à proporção que a reação acontece. (BALL et al., 2012)

A partir de 2007, os estudos relacionados com a polimerização oxidativa da dopamina cresceram consideravelmente, como será apresentado nos próximos tópicos, além da investigação do uso desse material para diversas outras aplicações, como as modificações de superfície, sínteses de microesferas, retardantes de chamas, catálises, encapsulamentos e principalmente nas áreas biológicas e biomédicas, entre muitas outras. (LIU; AI; LU, 2014)

Todavia, mesmo com todos os avanços, um campo que ainda é muito discutido e pouco explorado é o mecanismo de formação da estrutura deste material, um dos fatores pode ser conveniente as suas amplas aplicações e diversas formas de obtenção.

### 3.2.2.2 Mecanismo de formação e estrutura da polidopamina

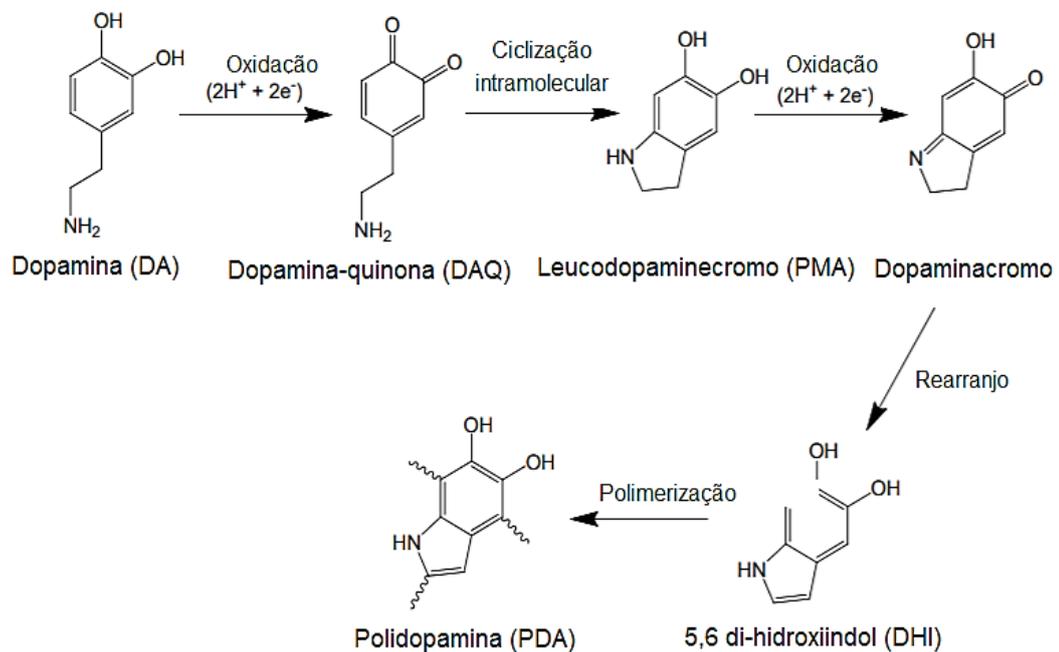
Um dos fatores determinantes sobre os aspectos estruturais da polidopamina é a versatilidade e diversidade de aplicação, porém sua estrutura e mecanismos de formação ainda é de difícil compreensão, isso ocorre pois existe uma diferença na unidade monomérica neste processo, tornando-o complexo. (COSKUN et al., 2018; LEE, H. A.; PARK; LEE, 2020)

Diante disto, é possível estabelecer que para cada tipo e objetivo de aplicação existem certas condições e parâmetros de síntese, como os solventes utilizados, temperatura, pH, catalisador, tempo de deposição, onde pequenas alterações podem gerar uma estrutura totalmente diferente. (COSKUN et al., 2018; LEE, H. A.; PARK; LEE, 2020)

Desta forma é possível entender a diversidade de estruturas e estudos propostos referente a isso. Porém a estrutura mais conhecida do processo da

oxipolimerização da dopamina em polidopamina inicia na oxidação da dopamina (DA) em dopamina-quinona (DAQ), ocorrendo então a ciclização intramolecular em leucodopaminecromo (PMA), e, novamente a oxidação gerando a dopaminacromo, logo após a molécula realiza o rearranjo resultando no 5,6 di-hidroxiindol (DHI), e, por fim a polimerização do indol e seus derivados originando a polidopamina (PDA), como apresentados na Figura 13. (COSKUN et al., 2018)

Figura 13 – Esquema da oxipolimerização da dopamina em polidopamina



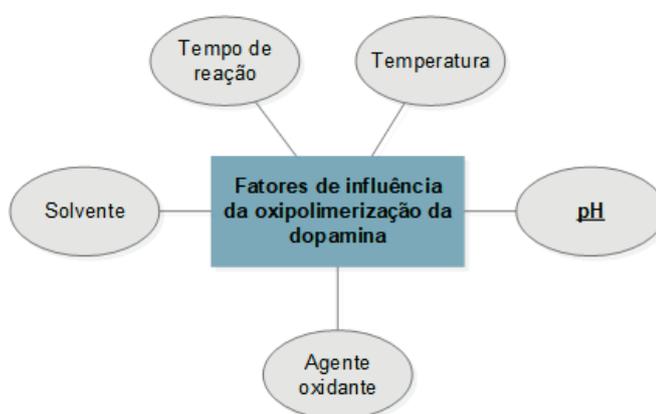
Fonte: adaptado de Coskun et al. (2018) e Lee; Park; Lee, (2020).

Como é possível observar, este mecanismo é baseado no esquema de oxidação e polimerização, onde ligações covalentes e não covalentes, como interações de transferência de carga, empilhamento  $\pi$ - $\pi$  e ligações de hidrogênio são fundamentais. Assim, quando as moléculas de DHI sofrem reações de ramificações, gerando diversos isômeros dímeros e posteriormente a oligômeros maiores, formando a estrutura covalente da polidopamina, sendo essa apenas uma representação elucidativa, já que a mesma não tem uma estrutura definida. (DING; FLOREN; TAN, 2016; LEE et al., 2007; YANG et al., 2015)

### 3.2.2.3 Fatores que influenciam e controlam o mecanismo de oxipolimerização da dopamina

Existem uma série de condições experimentais que podem alterar o processo de oxipolimerização da dopamina na formação da polidopamina, os principais estão apresentados na Figura 14, essas condições são determinantes para qualquer aspecto ou utilização da polidopamina.

Figura 14 – Parâmetros de controle nas sínteses de polidopamina



Fonte: a autora.

Desta forma, para obter uma síntese mais controlada é de suma importância entender a influência que cada parâmetro tem dentro do processo em geral, assim, serão discutidos os aspectos mais importantes, principalmente nas sínteses de partículas.

#### 3.2.2.3.1 pH

Apesar das divergências das estruturas finais da polidopamina, a parte inicial da reação, intitulada como auto-oxidação é bem definida, já que a formação de quinona é favorecida em condições básicas onde o grupo catecol pode ser desprotonado e conseqüentemente perder elétrons, entretanto em  $\text{pH} > 10$ , as quinonas não são estáveis e participam de reações laterais. (SALOMÄKI et al., 2018; WU et al., 2020)

Conforme Barclay et al. (2017), a reação redox da polidopamina é termodinamicamente independente do pH, entretanto a cinética da reação é dependente, devido à tendência do grupo catecol de sofrer oxidação em pH básico.

Estudos como o de Ho e Ding (2013), que avaliaram o efeito do pH no controle de tamanho de microesferas de polidopamina, puderam comprovar essas teorias, pois avaliaram que o pH alcalino (7,5 a 9) de todas as reações tiveram uma taxa de diminuição ( $\pm 0,5$  unidade de pH/h) e segundo eles isso ocorre uma vez que no processo de oxipolimerização, o próton liberado causa a diminuição do valor de pH na solução.

Outro fator, é que em uma solução com pH mais alto, há uma concentração maior de hidroxila ( $\text{OH}^-$ ), fazendo com que a polimerização seja acelerada, causando uma supersaturação, assim, mais núcleos são formados, consumindo rapidamente a dopamina, reduzindo a disponibilidade de dopamina para o crescimento de partículas, essa aceleração também gera um rendimento maior. Ao contrário de pH mais baixo, que tem a taxa de polimerização desacelerada, o que resulta em partículas com tamanhos maiores e menores rendimentos. (HO; DING, 2013; WU et al., 2020)

Isto posto, é possível confirmar que o passo fundamental para a formação da polidopamina é a oxidação da dopamina para a dopamina-quinona, entretanto, existem diversos fatores que podem desencadear essa conversão ( $\text{DA} \rightarrow \text{DAQ}$ ), assim as sínteses de PDA podem ser executadas em várias condições experimentais. (LAKSHMINARAYANAN; MADHAVI; SIM, 2018)

#### 3.2.2.3.2 Agentes oxidantes e aditivos

É de conhecimento que outro fator determinante na oxipolimerização, é que a mesma nunca ocorrerá sem a presença de oxidantes. Sendo que usualmente o oxigênio sob condições ambientais (atmosférico), já é suficiente para induzir o processo, entretanto, sob essas circunstâncias, as soluções devem ser agitadas para manter a concentração de oxigênio constante em toda a mistura de reação. (BARCLAY et al., 2017; BATUL et al., 2017)

No entanto, outros oxidantes já foram utilizados para este processo, como persulfato de amônio, periodato de sódio, sulfato de sódio, peróxido de hidrogênio clorato de potássio e também metais de transição ( $\text{Ce(IV)}$ ,  $\text{Cu(II)}$ ,  $\text{Fe(III)}$ , e  $\text{Mn(III)}$ ), na

presença ou não de oxigênio (BATUL et al., 2017; SALOMÄKI et al., 2018; WU et al., 2020)

Pesquisas como a de Wei et al. (2010), que analisaram a modificação superficial por polimerização da dopamina induzida por oxidantes, determinaram que a partir deste meio, revestimentos podem ser preparados em meios ácidos, neutros e alcalinos, independente do material. Além disto, com a adição do oxidante, a velocidade de reação da dopamina em meio alcalino aumentou.

Todavia, o método de oxipolimerização induzida por pH ainda é o mais aplicado, e algumas das soluções mais utilizadas para o ajuste de pH são o tampão *Tris buffer*, hidróxido de amônio e o hidróxido de sódio. Dentre os solventes, estudos indicam que o principal uso do *tris buffer* é na aplicação de revestimentos a base de polidopamina, já que tem efeito significativo na espessura dos filmes, dependendo da sua concentração, onde a dopamina poderia reter o *buffer* em um grau variável. (BARCLAY et al., 2017; DELLA VECCHIA et al., 2013)

Assim, aparentemente o *Tris* poderia se acoplar aos anéis aromáticos da catecolamina, estabilizando as estruturas reativas da quinona (dependendo de sua concentração). Logo, podendo gerar efeitos na polimerização de revestimento, e também na morfologia e conseqüentemente nas propriedades. Já a amônia e o hidróxido de sódio, são mais comumente empregados na síntese de partículas, basicamente para controlar os tamanhos das mesmas (BARCLAY et al., 2017)

De acordo com Jiang, Wang e Li (2014) que analisaram a influência da concentração de amônia na produção de microesferas de polidopamina, foi determinado que ela teve um grande efeito no tamanho, porém não na morfologia das partículas. Além disto, a amônia pode ser aplicada tanto em estado sólido quanto gasoso, resultando em um aumento da homogeneidade da polidopamina. (BARCLAY et al., 2017)

Entretanto, a solução mais utilizada como componente básico na formação de partículas de polidopamina, é o hidróxido de sódio, isso acontece pois o controle de partículas é dado de acordo com a relação estequiométrica de cloridrato de dopamina e NaOH na solução, ou seja, à medida que DA:NaOH apresentam uma razão molar mais próximas (1:1), a tendência das partículas é diminuir e vice-versa, tornando-se um método simples e eficaz. (WU; HONG, 2016)

### 3.2.2.3.3 Temperatura e tempo de reação

O tempo de reação e a temperatura se tornam inversamente proporcionais neste processo, tendo em vista que com o aumento da temperatura a taxa de reação também aumenta e conseqüentemente o tempo de reação tenderá a diminuir. (BATUL et al., 2017)

Conforme estudos de Wu et al. (2020), que analisou a variação produção de partículas de PDA em uma variação de temperatura de 25°C a 75°C, e estipulou que com aumento da temperatura as partículas apresentaram distribuição de tamanhos mais larga. Isso ocorre, pois a temperatura afeta a difusividade das moléculas, assim, com o aumento da mesma, os íons OH<sup>-</sup> difundem rapidamente formando menos núcleos. Além disto, nestes casos as partículas tendem a aglomerar, devido ao aumento da taxa de reação tornando o pH da solução ácido mais rapidamente, o que causa alteração na carga superficial da polidopamina. (HO; DING, 2013; BATUL *et al.*, 2017)

Wu et al. (2020) também analisaram o efeito do tempo de reação estipulados em 6h, 24h e 48h e chegaram na conclusão que as partículas tem tendência a aumentar devido ao término da polimerização auto-oxidativa da dopamina. Assim, os mesmos constataram que o uso da temperatura como controle de tamanho de partícula foi ineficaz, devido à complexidade no processo, logo, para o controle de diâmetro, os autores sugerem que o procedimento mais propício é utilizando a razão molar, no caso de DA:NaOH. (HO; DING, 2013; WU et al., 2020)

### 3.2.2.3.4 Concentração de dopamina

Assim como os outros parâmetros, a concentração da dopamina também tem grande influência na reação, de acordo com Della Vecchia et al. (2013), que analisou o efeito em duas concentrações diferentes de dopamina de  $0,5 \times 10^{-3}$  e  $10 \times 10^{-3}$  e o aumento da concentração apresentou proporções maiores de amins não cíclicas, enquanto em concentrações menores os níveis são mais elevados de indóis cíclicos, o que confere uma semelhança maior com a eumelanina (análogo a polidopamina).

Logo, com uma quantidade maior de dopamina a concentração disponível para cada núcleo de polidopamina também aumenta, de modo que o núcleo tem um crescimento e sucessivamente um diâmetro maior. (AMIN et al., 2017; WU et al., 2020)

Desta forma, autores como Ho e Ding (2013), Ju et al. (2011) e Wu et al. (2020), ao analisarem a influência da concentração de dopamina, determinaram que a melhor forma de controle de síntese é manter uma razão equimolar entre o cloridrato de dopamina e o agente neutralizador.

Isso tem relação principalmente com a cinética da reação, que é dependente do pH, logo, quanto maior essa equivalência, mais próximo o pH da faixa 9 a 9,5, que é a faixa de pHs que apresentaram melhores resultados em estudos. (HO; DING, 2013; JU et al., 2011; WU, M. et al., 2020)

### 3.2.2.3.5 Solvente

Tendo em vista que o solvente é de suma importância em uma reação, chegando a apresentar 90% da massa total da solução, além de afetar diretamente a solubilidade, taxa e equilíbrio de reação. Logo, a escolha correta do solvente e/ou mistura de solventes é um fator de extrema importância nas reações químicas. (JIANG; WANG; LI, 2014)

No caso da dopamina, que pode ser dissolvida em vários solventes, entre os mais comuns estão: água, etanol e metanol. Entretanto, a relação destes solventes, pode afetar diretamente a polimerização, dispersão e tamanho homogêneo das partículas. (YOU et al., 2017; YUE et al., 2013)

Portanto, alguns parâmetros podem ser gerenciados na escolha de um melhor solvente. O Parâmetro de solubilidade de Hansen (HSP), que é uma relação semiempírica com intuito de explicar o comportamento de dissolução, avaliando a solubilidade e compatibilidade dos materiais e solventes, ou seja, quantifica a semelhança entre duas substâncias, especificamente à similaridade de um soluto e um solvente em potencial, essa relação é dada a partir da Equação 14. (HANSEN, 2007; JIANG; WANG; LI, 2014)

$$Ra = [4(D_{solv} - D_{solu})^2 + (P_{solv} - P_{solu})^2 + (H_{solv} - H_{solu})^2]^{0,5} \quad \text{Equação 14}$$

Essa equação resulta em um parâmetro de distância ( $Ra$ ), que relaciona forças de dispersão ( $D$ ), energias polares ( $P$ ) e ligações de hidrogênio ( $H$ ), entre um soluto e

solvente, assim, quanto menor o valor desta distância ( $R_a$ ), maior é a solubilidade esperada entre ambos. (HANSEN, 2007; JIANG; WANG; LI, 2014)

Esta teoria também pode ser aplicada para solventes mistos, onde cada um dos parâmetros é uma função linear da composição da mistura, como realizados nos estudos de Jiang, Wang e Li (2014), que determinaram as melhores misturas de solventes para a polimerização da dopamina, os valores dos solventes de água e etanol, assim como suas respectivas misturas, que são o foco principal deste estudo, como também a dopamina estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 – Parâmetros de Solubilidade de Hansen (HSP)

Químicos	D	P	H	$R_{aDA}$	$R_{aPEBAX}$
Dopamina	18,2	9	17,1	-	7,0
PEBAX® MH-1657	18,8	5,4	11,2	7,0	-
Água	18,1	12,9	15,5	4,2	8,8
Etanol	15,8	8,8	19,4	5,3	8,1
30 % (A) 70 % (E)	16,42	9,9	18,4	3,9	9,7
50 % (A) 50 % (E)	16,84	10,6	17,6	3,2	9,2
70 % (A) 30 % (E)	17,25	11,4	16,9	3,0	8,8

Fonte: adaptado de Isanejad, Azizi, Mohammadi (2017) e Jiang; Wang; Li (2014).

Os dados da Tabela 3 indicam que a dopamina tem uma maior afinidade ( $< R_a$ ) com a solução de solvente contendo 70% de água e 30% de etanol, também é possível notar que o PEBAX possui uma boa solubilidade com a dopamina. Como o PEBAX é constituído por dois segmentos diferentes, algumas vezes essa relação pode apresentar divergências em relação a sua solubilização em certos solventes.

Como mencionado anteriormente, o solvente tem relação direta com aspectos importantes na polimerização da dopamina, desta forma, os parâmetros de solubilidade de Hansen, são alternativas para uma síntese mais eficiente.

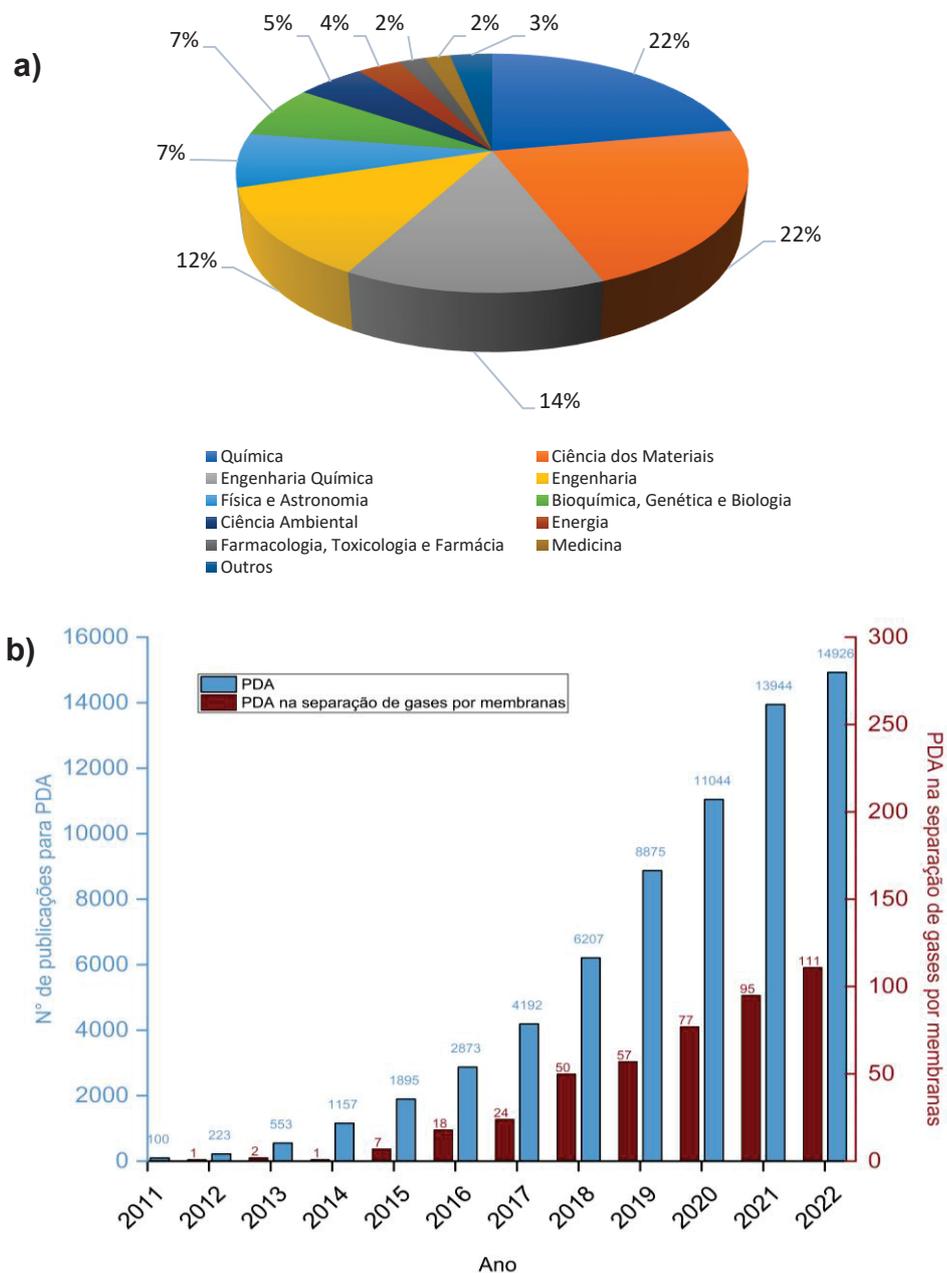
### 3.2.3 Aplicações da polidopamina

A PDA apresenta grande versatilidade em diversas aplicações, possui muitas características como processo de preparação simples, boa biocompatibilidade, forte adesão, fácil funcionalização, alta eficiência de conversão fototérmica, entre outras. A PDA tem atraído considerável atenção, pois fornece um método simples e versátil

para funcionalizar superfícies de materiais e para obter vários nanomateriais multifuncionais. (CHENG et al., 2019)

A Figura 15 apresenta as principais áreas de aplicação e o número de publicações relacionadas com a polidopamina e também a sua aplicação em separação de gases por membranas.

Figura 15 – Base de dados Scopus relacionados com a PDA (a) área de estudo, (b) número de publicações por ano



Fonte: a autora.

A partir dos dados da Figura 15, é possível confirmar que a versatilidade da PDA sendo aplicada e desenvolvida em diferentes áreas, além da crescente das publicações vinculadas, que vem aumentando sucessivamente nos últimos 10 anos, mostrando que o interesse por esse material tem crescido cada vez mais e que sua exploração é de grande interesse no cenário atual de pesquisa e desenvolvimento.

Assim, o cenário de pesquisa e desenvolvimento relacionado com membranas para a separação de gases não foi diferente (Figura 15b), alguns estudos que utilizaram a polidopamina na produção de membranas, como os de LI, P. et al. (2015) onde foi produzida membranas poliméricas multicamadas de Polidimetilsiloxano (PDMS) e polivinilamina (PVAm) e introduziram a PDA entre essas camadas devido a sua capacidade adesiva e biocompatibilidade, servindo como uma camada molecular versátil.

Outros autores, como Zhou et al. (2015) produziram membranas de matriz mistas compostas de PEBAX e funcionalizadas com nanopartículas Janus, onde as partículas de PDA foram sintetizadas e modificadas através da reação de quelação entre  $Ag^+$  e os catecóis da dopamina, formando partículas Janus/Ag e incorporadas nas membranas de PEBAX.

Outros trabalhos, como o de LIU, Yuanyuan et al., (2017) que fizeram microesferas de PDA e obtiveram um enchimento adesivo que gerou forte reações interfaciais com a matriz do PEBAX. LI, B. et al. (2009) realizou a autopolimerização da dopamina em uma membrana de polissulfona através da imersão do substrato microporoso em dopamina aquosa criando uma camada ativa ultrafina.

Esses são alguns exemplos de algumas aplicações da PDA na área de membranas, é possível notar que em todos esses estudos, a PDA é utilizada como uma membrana de modificação superficial, revestimentos, ou é introduzida em forma de partícula na matriz do polímero. Até onde se tem conhecimento, não foram encontrados relatos de sua aplicação da forma que está sendo proposta neste trabalho.

### **3.3 Cenário atual de aplicação**

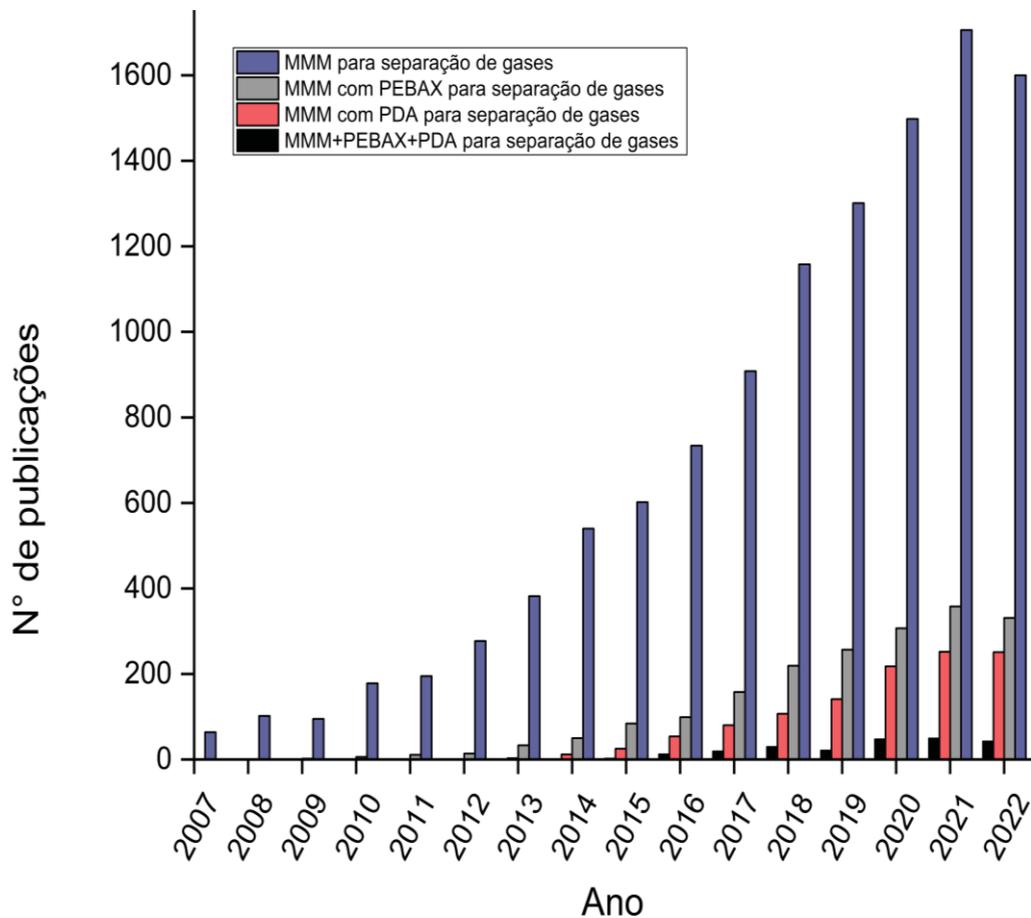
É de conhecimento que as aplicações utilizando membranas de matriz mista para a separação de gases é uma importante tecnologia aplicada na resolução de

desafios relacionados com a poluição ambiental, ou até mesmo na busca de alternativas para retificação de processos primitivos.

A Figura 16 apresenta a base de dados Scopus dos últimos anos relacionados com alguns conceitos e materiais que foram utilizados neste trabalho. O gráfico apresenta a crescente busca por alternativas e tecnologias que visam melhorar o processo de separação de gases, as membranas de matriz mista apresentam vantagens de unir diferentes materiais e suas propriedades buscando materiais híbridos com resultados aprimorados.

A utilização de materiais com um ou mais segmentos na sua estrutura como o PEBAX também tem tido uma demanda maior nos últimos anos, devido suas propriedades já relatadas neste trabalho. A combinação desses dois materiais na produção de membranas de matriz mista é atual, então ainda precisa ser investigada com cautela, embora apresenta um alto potencial de inovação.

Figura 16 – Base de dados relacionados com este trabalho



Fonte: a autora.

Neste contexto, este trabalho relata a permeabilidade e seletividade de membranas densas preparadas por misturas de polímeros PEBAX/PDA pela polimerização *in situ*. O objetivo do trabalho foi aproveitar os grupos das estruturas da polidopamina para produzir um material seletivo para a separação do CO<sub>2</sub>. O PEBAX foi escolhido devido à sua alta permeabilidade e seletividade especialmente para a separação de CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, além de ambos os materiais utilizarem solventes com baixo impacto ambiental na sua produção, visando uma química mais consciente.

## 4. METODOLOGIA

### 4.1 Materiais

Para avaliar a influência da concentração dos solventes tanto na produção de membranas de PEBAX, quanto na produção de partículas de polidopamina, foram estipulados o uso de etanol e água como solventes, nas proporções de 70/30, 50/50 e 30/70 (m/m). A produção das membranas e partículas, assim como suas caracterizações e ensaios foram realizadas nos laboratórios da UFPR e UFSCar.

Para a produção das membranas poliméricas, foi utilizado o copolímero PEBAX MH 1657, fornecido pela Arkema, solução de álcool etílico absoluto P.A com 99,8% de pureza da Êxodo Científica (P.M= 46,07 g/mol) e água destilada produzida na UFPR.

Na síntese das partículas de polidopamina e na polimerização *in situ*, além dos solventes, também foram necessários cloridrato de dopamina fornecido pela Sigma com 98% de pureza (P.M=189,64 g/mol), e solução de hidróxido de sódio 0,1 mol/L preparado a partir do reagente analítico de hidróxido de sódio P.A com 97% de pureza da marca Reagen (P.M= 40 g/mol).

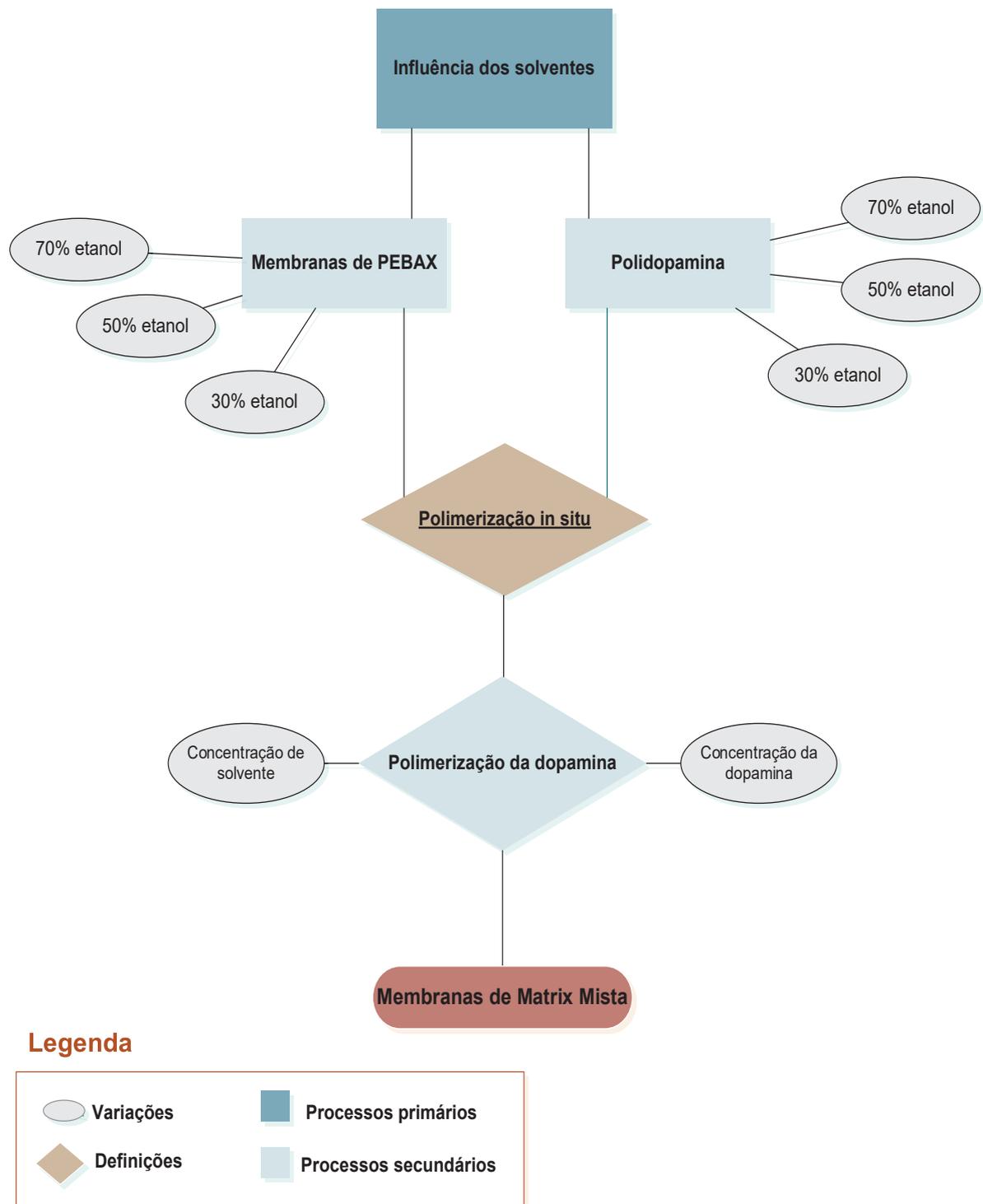
### 4.2 Métodos

Os processos e subprocessos realizados na produção de membranas de matriz mista, assim como as partículas e membranas de PEBAX puras estão detalhados no fluxograma da Figura 17.

Antes do processo de polimerização *in situ*, foram analisadas as concentrações de solventes na produção de membranas de PEBAX pura e nas partículas de polidopamina, para verificar o comportamento dos materiais de forma

individual, então, baseados nos estudos de Guo et al. (2014), foi aplicado o método de polimerização “*in situ*”, onde ocorreu a polimerização oxidativa da dopamina na matriz polimérica das membranas de PEBA.

Figura 17 – Fluxograma detalhado do processo de produção de MMM



Fonte: a autora.

## 4.2.1 Produção de membranas de matriz mista

### 4.2.1.1 Sínteses das partículas

Para a síntese das partículas, foi utilizado como base as técnicas de Wu et al. (2020) e Jiang, Wang e Li (2014) onde o cloridrato de dopamina foi dissolvido na solução de etanol e água destilada, respectivamente nas proporções 70/30, 50/50, 30/70 (m/m) e o agente oxidante utilizado foi a solução de NaOH 0,1 mol/L. A concentração do cloridrato de dopamina foi estabelecida em 1,0 mg/mL de solução e a razão molar entre NaOH:DA foi de 2/3.

As partículas foram centrifugadas com auxílio de uma centrifuga digital da marca Edutec a 4100 rpm por 30 minutos, lavadas com água destilada, centrifugadas por mais 30 minutos e secas em uma estufa da marca Labstore com circulação de ar por 24 horas á 100°C. Para a determinação da influência dos resíduos de NaOH e DA parte da solução após polimerização foi apenas seca em estufa.

### 4.2.1.2 Membranas de PEBAX

Para a produção de membranas de PEBAX foi utilizada a técnica descrita no trabalho de Rahman et al. (2014), onde 3% de massa do copolímero foi solubilizada em uma mistura contendo etanol e água destilada (70/30 de massa), sob refluxo á 80°C por 2 horas, em uma atmosfera controlada de nitrogênio.

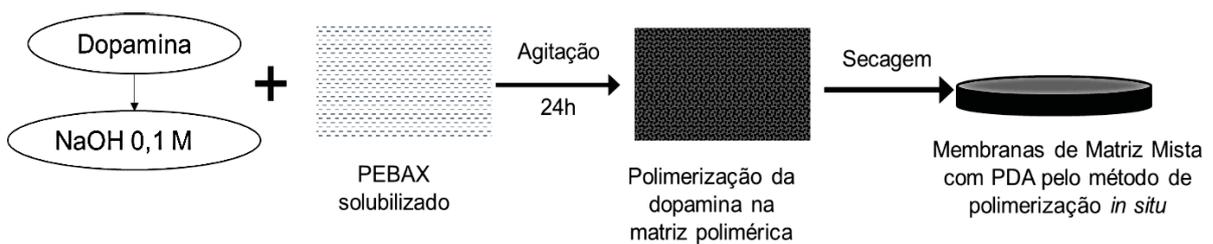
Após a completa homogeneização, a solução foi resfriada em temperatura ambiente e transferida para placas de Petri fabricadas em Teflon, em seguida foram secas em estufa da marca Thermo Fisher Precision Vacuum Oven por 24 horas à 35°C, em uma atmosfera controlada através do recobrimento das placas por uma lâmina de vidro, por fim, para completa remoção de solventes, as membranas foram deixada por mais 24 horas sob vácuo.

Além disto, foram produzidas membranas contendo diferentes proporções de água e etanol, esse processo ajuda a entender o comportamento do PEBAX com essas variações de solvente, tendo em vista que esse processo também é importante na produção da polidopamina, logo tem influência direta na polimerização *in situ*. Embora existem outros trabalhos que utilizam a concentrações de 70/30 e 50/50 (etanol/água), não foram encontrados registros com 30/70.

#### 4.2.1.3 MMM sintetização *in situ*

O método de polimerização *in situ* da polidopamina na matriz polimérica está representado pela Figura 18.

Figura 18 – Representação do método "*in situ*"



Fonte: autora.

Neste processo, após o preparo das soluções de PEBAX, foi adicionado na solução polimérica o cloridrato de dopamina em diferentes concentrações (0,5, 1, e 1,5 mg/mL) e a solução de NaOH 0,1 mol/L, com o volume determinado a partir da razão molar entre DA:NaOH.

Assim, para ocorrer a reação de oxidação e polimerização da dopamina para a formação de polidopamina que ocorre através do meio alcalino e do contato com ar atmosférico a solução foi agitada a temperatura ambiente, por um agitador magnético da marca IKA modelo C-MAG HS7, por 24 horas.

Posteriormente, as membranas foram transferidas para placas de Teflon, secas em estufa da marca Thermo Fisher Precision Vacuum Oven por 24 horas à 50°C, em uma atmosfera controlada através do recobrimento das placas por uma lâmina de vidro, por fim, para completa remoção de solventes, as membranas foram deixadas por mais 24 horas sob vácuo.

#### 4.2.2 Caracterização dos materiais

##### 4.2.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As análises de morfologia superficial das partículas sintetizadas foram realizadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) no Centro de Microscopia Eletrônica (CME) da UFPR, por um equipamento JEOL, modelo JMS 6360-LV, com

magnitude de 75 kX e resolução de 500 nm, as amostras foram fixadas nos suportes com fita dupla face de carbono e metalizadas com ouro. O objetivo deste ensaio, foi determinar o tamanho médio das partículas, assim como seu formato, e a influência dos solventes e reagentes na síntese das partículas.

Além disto, foram realizadas as análises de MEV nas superfícies de fratura para averiguar a possível influência dos solventes e partículas na superfície das membranas. O preparo das amostras foi realizado a partir da imersão das membranas em nitrogênio líquido e com auxílio de pinças foi feita a fratura da amostra, então foram fixadas nos suportes com fita dupla face de carbono e metalizadas com ouro. As análises foram realizadas em um microscópio XL-30 FEG, da fabricante Philips, pelo Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE) no Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa) da UFSCar.

#### 4.2.2.2 Análises estruturais

Para caracterizar da estrutura química e investigação das alterações na membrana com a adição da polidopamina dos filmes formados, foram realizados os ensaios de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). Estes ensaios foram realizados na empresa Next Chemical, pelo Espectrômetro Bruker VERTEX 70v, utilizando um acessório de reflexão total atenuado (ATR), realizados na faixa de 4000-400  $\text{cm}^{-1}$  com resolução de 4,0  $\text{cm}^{-1}$ , acumulando um total de 32 varreduras por amostra analisada, o detector utilizado foi o DLATGS com janela de KBr.

Para definir as propriedades cristalinas, foi realizado o ensaio de DRX, que foi realizado no Laboratório de Materiais Vítreos (LaMaV) no Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa) da UFSCar. O modelo do difratômetro é o Ultima IV, do fabricante Rigaku, com uma radiação de cobre ( $\text{CuK}_{\alpha}$   $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ), velocidade de varredura de 1000 graus/min em uma faixa de ângulos de 5 a 90 graus.

#### 4.2.2.3 Análises Térmicas

Foram realizados os ensaio de calorimetria exploratória de varredura (DSC) a fim de determinar as transições térmicas das membranas, desta forma, foi possível observar se a composição do solvente e concentração dos materiais tem interação na

sua estabilidade térmica. O ensaio foi executado no Departamento de Química da UFPR, com um equipamento da marca NETZSCH, modelo DSC 200F3.

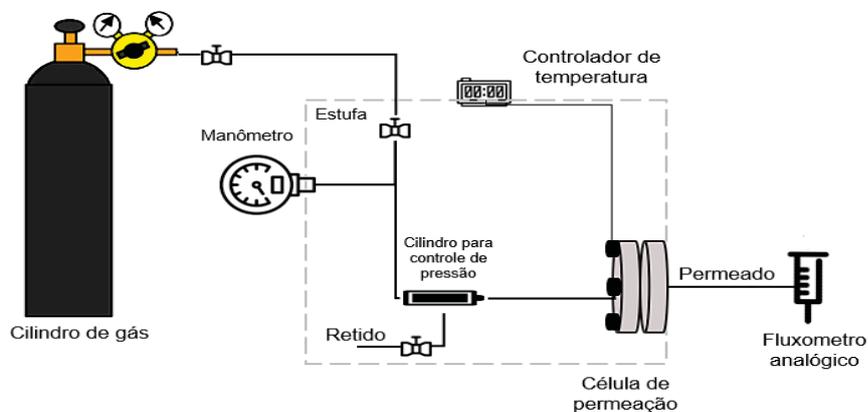
As condições dos ensaios foram baseadas no trabalho de Liu et al., (2017) e Meshkat, Kaliaguine e Rodrigue (2019). Para as membranas, as amostras foram aquecidas até 120°C, para remover qualquer umidade presente nas amostras, após isso ocorreu a remoção do histórico térmico do material, onde a amostra foi resfriada a -60°C, aquecida até 250°C e resfriada novamente até -60 °C. Por fim, a amostra foi aquecida de -60°C a 250° em uma atmosfera de nitrogênio com fluxo de 20 mL/min.

#### 4.2.3 Ensaio de permeação de gases

Para a determinação da permeação de gases, foi utilizado um sistema composto por uma célula de permeação de volume variável/pressão constante, onde foram dispostas as amostra das membranas, está célula fica ajustada dentro de uma estufa com controladores de temperatura, esse esquema está apresentado na Figura 19.

No lado da alimentação de gases ( $N_2$ ,  $CH_4$  e  $CO_2$ ), a pressão é controlada pelas válvulas dos cilindros de gases e por um manômetro conectado à célula de permeação, desta forma, a pressão foi mantida constante e a vazão do permeado foi medida através de um fluxometro de bolha na saída da célula em função do tempo, o ensaio foi realizado até a vazão permanecer com uma diferença menor do que 5% entre uma medição e outra.

Figura 19 – Esquema da configuração utilizada para os ensaios de permeação de gases



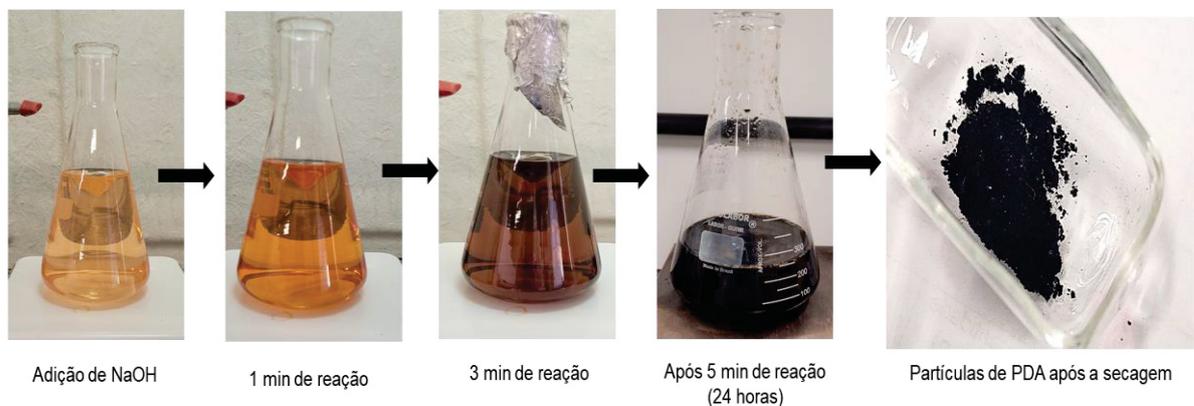
Fonte: a autora.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 Sintetize e caracterização das partículas de polidopamina

As partículas de PDA foram sintetizadas com diferentes concentrações de água/etanol, conforme os parâmetros de solubilidade estipulados na Tabela 3. A síntese ocorreu de forma satisfatória para todas as concentrações, que após a adição do NaOH apresentaram uma coloração alaranjada seguida de uma coloração escura, efeito característico da oxipolimerização da dopamina, como mostra a Figura 20.

Figura 20 – Reação de oxipolimerização da dopamina para formação de PDA.



Fonte: a autora.

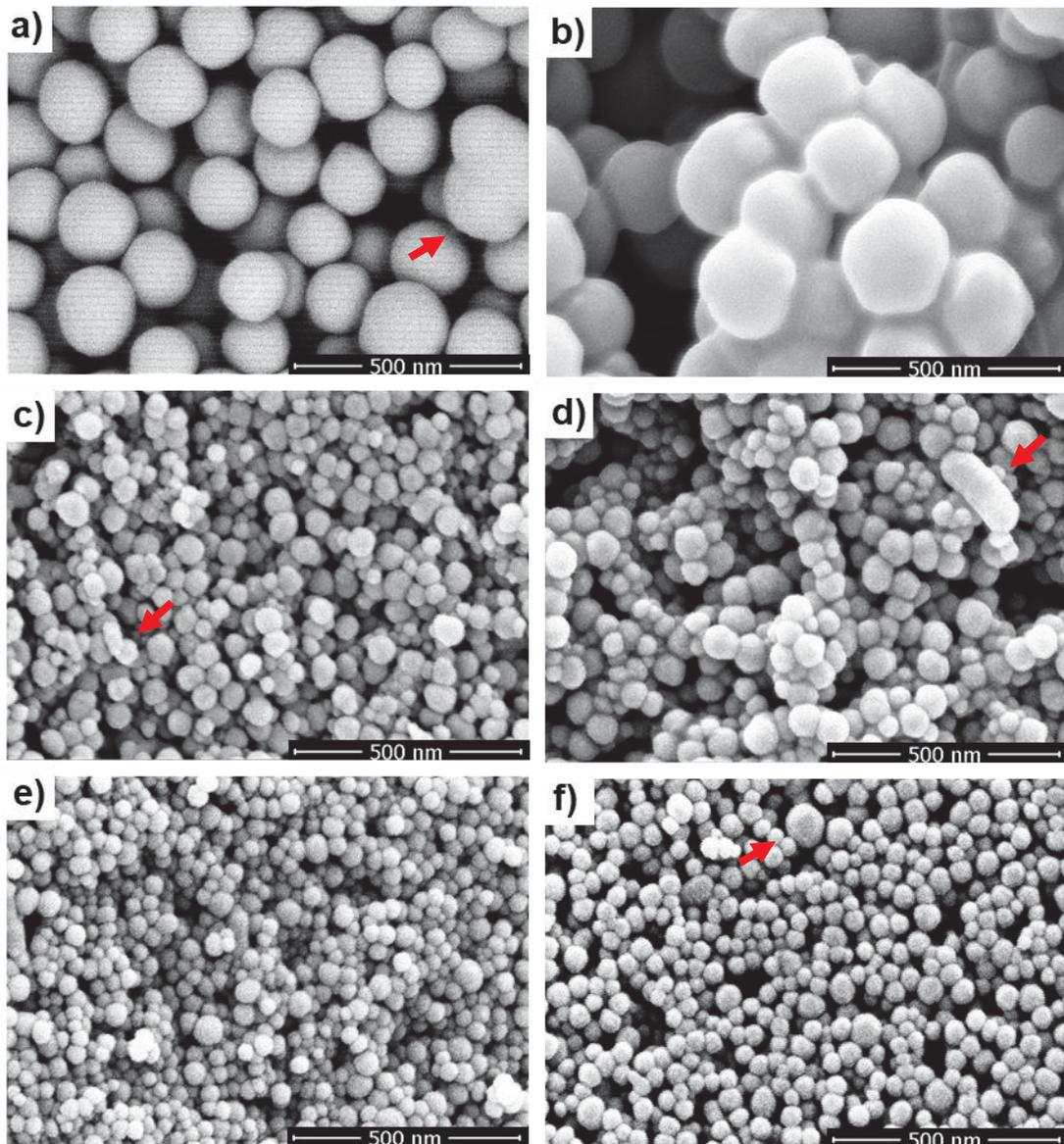
O uso das diferentes concentrações de solvente na produção das partículas foi avaliado devido a influência dessas concentrações tanto na produção das partículas quanto nas membranas tendo em vista que o PEBA é produzido frequentemente com uma com uma concentração de 70% etanol para 30% de água, assim, é de suma importância avaliar o comportamento da morfologia da PDA de forma isolada, assim como para o PEBA também.

#### 5.1.1 Morfologia das partículas

As análises morfológicas das partículas, assim como a influência da concentração de solventes nas mesmas, foram determinadas a partir de Microscopia Eletrônica de Varredura, como apresentados na Figura 21, sendo que as imagens dispostas no lado esquerdo (a, c, e) são as que foram lavadas após a centrifugação, e as imagens do lado direito (b,d,f) são as que foram secas sem o processo de

lavagem, para análise da influência do NaOH e resíduos de dopamina nas partículas, tendo em vista que isto terá influência no processo de polimerização *in situ*.

Figura 21 – Análises de MEV com diferentes composições de etanol (a,b) 70%, (c,d) 50% e (e,f) 30%



Fonte: a autora.

Como observado na Figura 21, os parâmetros de Hansen condizem com os resultados obtidos, tendo em vista que a mistura com menor distância (Figura 21c e 21d -  $R_a = 3,05$ ) foi a que obteve partículas com menores diâmetros.

Com estes dados, é possível observar que o tamanho das partículas reduz à medida que o volume de etanol também diminui, isso pode estar relacionado com taxa

de polimerização da dopamina em relação com aumento da concentração de etanol. (YUE et al., 2013)

Também é possível observar que algumas partículas apresentam formatos irregulares (indicados na Figura 21), ou seja, com forma geométrica não definida e tamanhos divergentes, isso pode ser o efeito de NaOH na rugosidade das partículas, esse efeito também foi observado nos estudos de Patel et al. (2018).

Outros efeitos do NaOH são a tendência das partículas de se aglomerarem, isso pode ocorrer pois a lavagem das amostras servem principalmente para remoção dos solventes residuais, grânulos insolúveis e principalmente dos sais inorgânicos presentes como o NaCl ( $\text{Na}^+$  proveniente do NaOH, e  $\text{Cl}^-$  do cloridrato de dopamina). Os valores dos diâmetros médios obtidos pelo programa ImageJ estão apresentadas na Tabela 4. (PATEL et al., 2018; WU, T. F.; HONG, 2016)

Tabela 4 – Valores obtidos a partir da síntese das partículas de polidopamina

Amostra	$C_{\text{Etanol}}$ (%)	Lavagem após centrifugação	Diâmetro Médio (nm)
PDA-1	70	S	393,4
		N	513,0
PDA-2	50	S	142,0
		N	142,2
PDA-3	30	S	93,2
		N	105,8

Fonte: a autora.

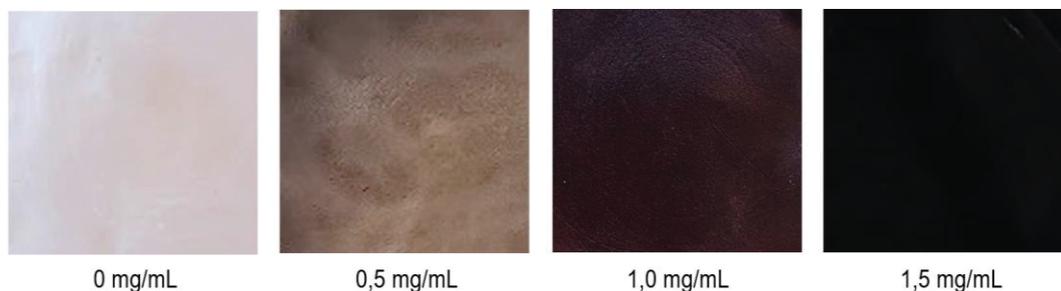
Com estes dados, é possível confirmar que a concentração dos solventes tem grande influência no tamanho das partículas, e que os resíduos remanescentes podem influenciar a aglomeração e formato de algumas partículas, entretanto, esses efeitos devem ser analisados dentro da polimerização *in situ*.

## 5.2 Membranas de matriz mista

### 5.2.1 Produção de Membranas

As membranas foram produzidas conforme a concentração de etanol definida em 70, 50 e 30%, as membranas *in situ* com a concentração de DA respectivamente de 0,5, 1,0 e 1,5 mg/mL. A Figura 22 representa as membranas para as diferentes concentrações de DA na concentração de 70% etanol, que é a mais usual em trabalhos encontrados na literatura.

Figura 22 – Representação de membranas de PEBAX com 70% de etanol com diferentes concentrações de dopamina



Fonte: a autora.

A partir da Figura 22, é possível avaliar que conforme a concentração de dopamina aumenta, mais escura é a membrana, essa coloração é característica da polimerização da dopamina, logo isto foi um indicativo que a polimerização *in situ* ocorreu de forma semelhante a polimerização de partículas de PDA, como apresentado na Figura 20.

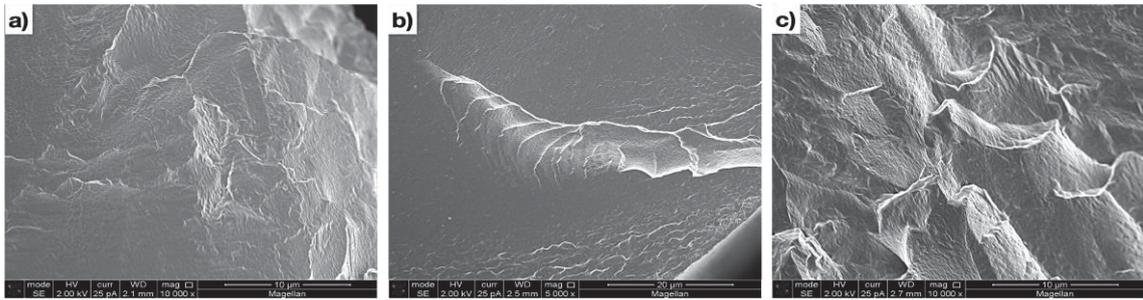
## 5.2.2 Morfologia das membranas

### 5.2.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura

Foram realizadas análises de MEV para determinar o efeito da PDA na morfologia do PEBAX. Como PEBAX é um copolímero, sua morfologia está diretamente relacionada à composição e cinética de cristalização. A Figura 23 apresenta a morfologia da seção transversal das membranas de PEBAX puras nas diferentes concentrações de etanol.

As membranas de PEBAX geralmente tendem a se apresentar de forma lisa e homogênea devido a sua natureza densa (LIU, Yuanyuan et al., 2017). Com base nisto, compreende-se que a morfologia do PEBAX não foi afetada pelas diferentes concentrações de solventes, embora algumas amostras apresentarão rugosidade, como observado na Figura 23c que poderia ser explicada pelo protocolo de fratura da amostra.

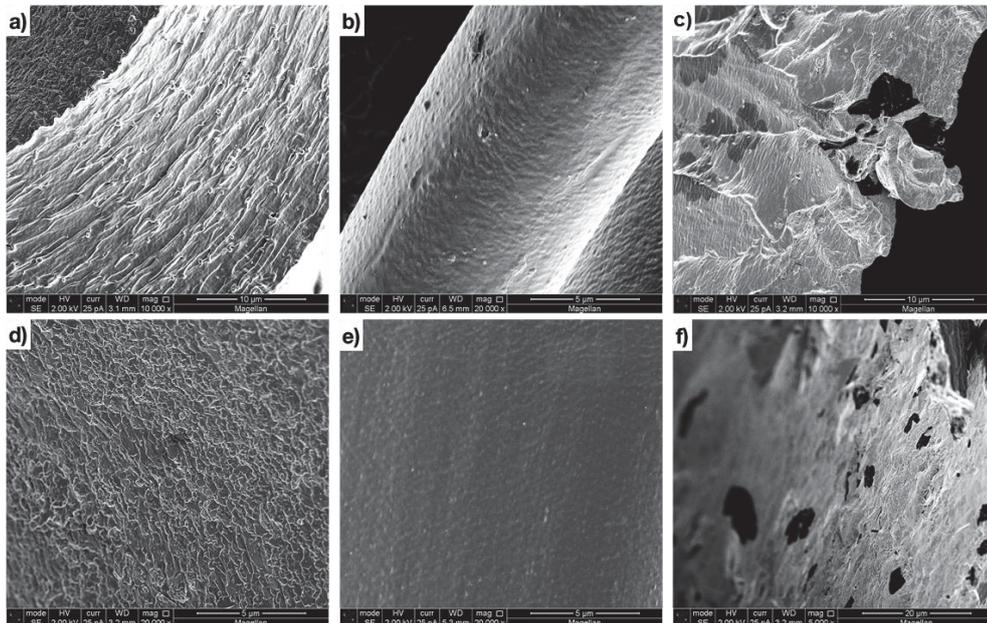
Figura 23 – Morfologia da seção transversal das membranas de PEBAx puras com (a) 70% etanol, (b) 50% etanol e (c) 30% etanol



Fonte: a autora.

Para analisar o efeito da PDA, foram realizados ensaios da seção transversal e da superfície das membranas com a concentração de dopamina de 1,0 mg/mL nas diferentes composições de etanol, como mostra a Figura 24.

Figura 24 – Morfologia da seção transversal das membranas de PEBAx com  $C_{DA}=1,0$  mg/mL e compostas de (a) 70% etanol, (b) 50% etanol, (c) 30% etanol e morfologia da superfície (e) 70% etanol, (f) 50% etanol e 30% etanol



Fonte: a autora.

Como demonstrado na Figuras 24a e 24d, a amostra preparada com a mistura de solventes contendo 70% de etanol tem uma morfologia em camadas com uma superfície apresentando uma certa orientação. Para a concentração de 50% etanol (Figura 24b e 24e) foi observada uma morfologia definida com alguns pequenos

poros e para a concentração de 30% de etanol (Figura 24c e 24f) a morfologia é lisa e densa com alguns pontos escuros na superfície que podem estar relacionado com a dispersão e até mesmo possíveis impurezas do processo da polimerização da dopamina.

Com a adição de PDA na matriz polimérica, as mudanças morfológicas são significativas e parecem depender da mistura de solventes. Isso pode acontecer devido a diferença de concentração usual da produção dos materiais, ou seja, a concentração de dissolução usual do PEBAX é 70/30 (etanol/água) e da dopamina 30/70 (etanol/água). A Figura 25 demonstra essa relação entre concentração de solvente e tempo de reação, onde apresenta a solução de preparo das membranas durante a polimerização *in situ* com  $C_{DA} = 1 \text{ mg/mL}$ , para as diferentes concentrações de etanol, em temperatura ambiente e tempo de reação de 10 minutos após a adição do agente oxidante (NaOH).

Figura 25 – Polimerização *in situ* após 10 minutos de reação para (a) 70% etanol, (b) 50% etanol e (c) 30% etanol



Fonte: a autora.

Foi possível notar que a polimerização da dopamina ocorre de forma mais rápida conforme a redução da concentração de etanol (Figura 25c), assim como na polimerização das partículas, isso está relacionado com a solubilidade e taxa de reação da dopamina, como já discutido anteriormente (HO; DING, 2013; WU et al., 2020). Entretanto, essa taxa de reação dentro da matriz polimérica pode causar problemas de dispersão e resíduo, como foi possível observar na Figura 25c e 25d.

Os resultados indicam que houve uma boa dispersão da PDA na matriz do material e a que incorporação da PDA influencia a morfologia final do PEBAX. A morfologia do PEBAX e todos os copolímeros de blocos é influenciada pelo processo de cristalização e pela fração de cada bloco. Diferentes morfologias podem ser um indicativo da influência do PDA no processo de cristalização do PEBAX. Os resultados

também corroboram a ideia de que a amostra de PEBAX-PDA,  $C_{DA} = 1 \text{ mg/mL}$ ,  $C_{ETANOL} = 70\%$ , tem uma morfologia única em comparação com as outras membranas.

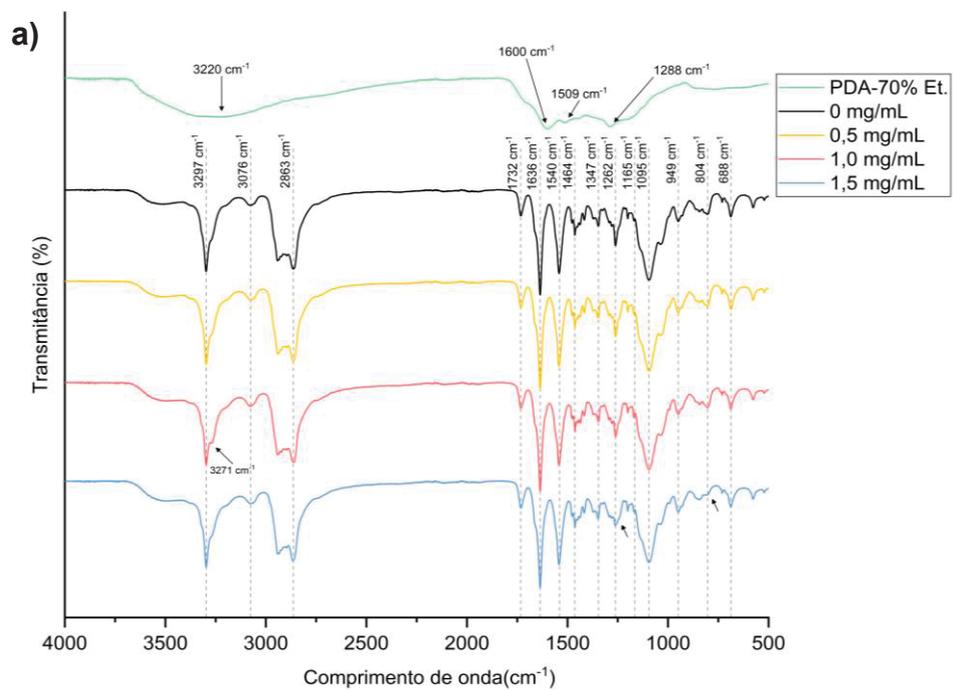
### 5.2.3 Análises estruturais

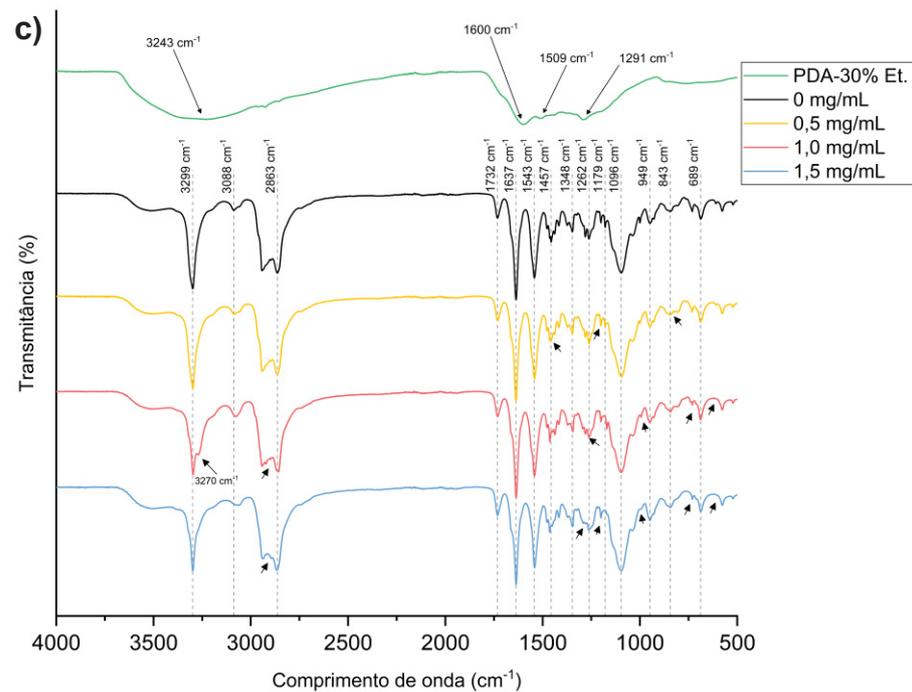
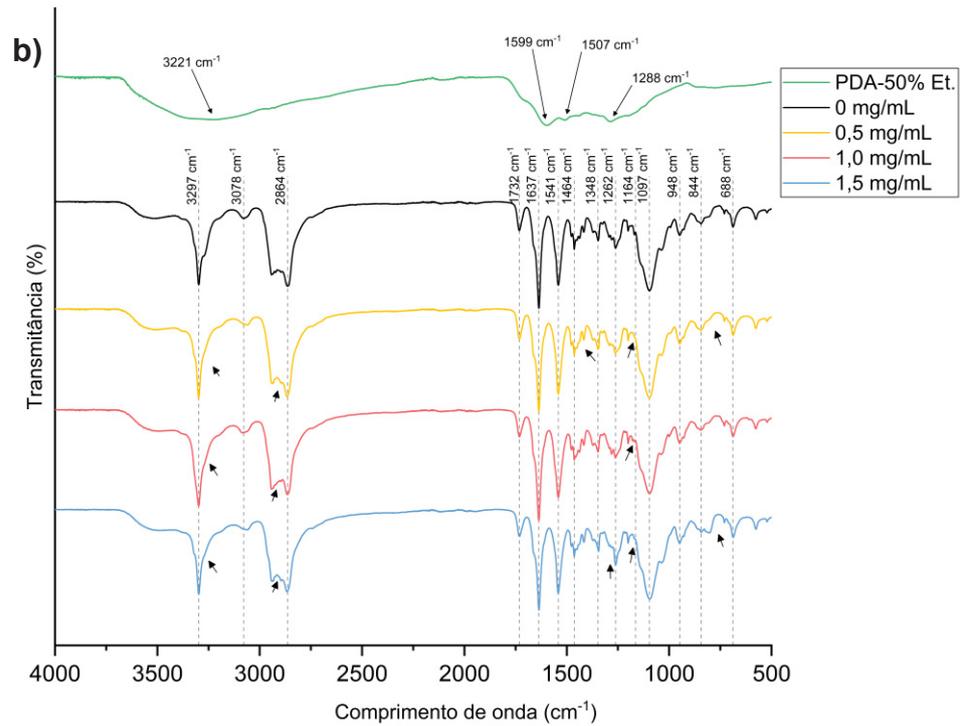
#### 5.2.3.1 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR)

Para entender a influência dos elementos da dopamina na matriz do PEBAX, foram realizados ensaios de FT-IR, tendo em vista que o espectro infravermelho pode identificar a estrutura de produtos químicos com base na interação dos átomos com a radiação infravermelha. (YUEN et al., 2005)

A Figura 26 representa os gráficos relacionando a transmitância com o comprimento de onda para as amostras das partículas de polidopamina, membranas de PEBAX puras e as membranas de polimerização *in situ*, para as diferentes concentrações de etanol.

Figura 26 – Análises de FTIR das amostras de partículas e membranas para as concentrações de (a) 70% etanol, (b) 50% etanol e (c) 30% etanol membranas





Fonte: a autora.

Desta forma, com auxílio dos dados da Tabela 5, onde é apresentado para cada região do espectro infravermelho seus possíveis grupos funcionais e componentes, contribuindo para a interpretação das análises experimentais.

Tabela 5 – Grupos e componentes referente a regiões do espectro infravermelho

Região (cm <sup>-1</sup> )	Grupos	Possíveis componentes presentes ou ausentes
3700 - 3100	-OH, -NH, ≡C-H	Álcoois, aldeídos, ácidos carboxílicos, amidas, aminas, alquinos.
3100 - 3000	=C-H, -CH <sub>2</sub> ou -CH=CH-	Compostos aromáticos, alquenos ou anéis insaturados.
3000 - 2800	-CH, -CH <sub>2</sub> , -CH <sub>3</sub>	Grupos alifáticos.
2800 - 2600	-CHO	Aldeídos (dupla de Fermi).
2700 - 2400	-POH, -SH, -PH	Compostos de fósforo, tióis, fosfina.
2400 - 2000	-C≡N, -N=N <sup>+</sup> =N <sup>-</sup> , -C≡C-	Nitrilos, azidas, Alquinos.
1870 - 1650	C=O	Haletois ácidos, aldeídos, amidas, aminoácidos, anidridos, ácidos carboxílicos, ésteres, cetonas, lactamas, lactonas, quininas.
1650 - 1550	C=C, C=N, NH	Alifáticos insaturados, aromáticos, heterocíclicos insaturados, amidas, aminas, aminoácidos
1550 - 1300	NO <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> e CH <sub>2</sub>	Nitroderivados, alcanos, alcenos, etc.
1300 - 1000	C-O-C e C-OH, S=O, P=O, C-F	Éteres, álcoois, açúcares, compostos de enxofre, fósforo e flúor.
1100 - 800	Si-O e P-O	Compostos de Organossilício e fósforo
1000 - 650	=C-H, -NH	Alcenos e compostos aromáticos, aminas alifáticas
800 - 400	C-Halogênio, Anéis aromáticos	Compostos de halogênio, compostos aromáticos

Fonte: adaptado de Yuen et al. (2005).

Assim, com base nos dados da Figura 26 e da Tabela 5 foi relacionado cada grupo funcional com as regiões características para o PEBAX puro e partículas de PDA, as regiões e picos mais intensos encontrados neste trabalho, assim como valores encontrados por outros autores, além dos grupos relacionados com estas regiões estão apresentados na Tabela 6.

A Tabela 6 apresenta os dados para o PEBAX puro nas diferentes concentrações de etanol, com base nisto, foi possível observar que a concentração de etanol/água das membranas não tiveram alterações significativas nos picos mais intensos comparados com os valores de referência obtidos por outros autores.

Os picos mais intensos do PEBAX relacionado a  $\approx 1100 \text{ cm}^{-1}$  e  $\approx 1640 \text{ cm}^{-1}$ , podem ser atribuídas as vibrações de estiramento da ligação éter-oxigênio e as vibrações de estiramento ligadas e livres do grupo C=O em H-N-C=O, respectivamente no segmento de PEO. (BERNARDO; CLARIZIA, 2020; HOSSEINZADEH BEIRAGH et al., 2016)

Tabela 6 – Relação de regiões/picos das amostras e seus grupos relacionados

Amostra	Região/Picos - referência (cm <sup>-1</sup> )	Região/Picos - experimental (cm <sup>-1</sup> )	Grupo relacionado
PEBAX (puro)	1095 <sup>1</sup> , 1099 <sup>2</sup>	1095 <sup>a</sup> , 1097 <sup>b</sup> , 1096 <sup>c</sup>	C-O-C
	1637 <sup>1</sup> , 1638 <sup>2</sup>	1636 <sup>a</sup> , 1637 <sup>b,c</sup>	-C=O (H-N-C=O)
	1732 <sup>1,2</sup>	1732 <sup>a,b,c</sup>	-C=O
	2867 <sup>2</sup>	2863 <sup>a,c</sup> , 2864 <sup>b</sup>	-CH <sub>3</sub>
	3298 <sup>1</sup> , 3299 <sup>2</sup>	3297 <sup>a,b</sup> , 3299 <sup>c</sup>	-NH
PDA	1288 <sup>3</sup> , 1292 <sup>4</sup>	1288 <sup>a,b</sup> , 1291 <sup>c</sup>	C-OH
	1500 <sup>3</sup> , 1512 <sup>4</sup>	1509 <sup>a,c</sup> , 1507 <sup>b</sup>	C=N, C=C
	1627 <sup>3,4</sup>	1600 <sup>a,c</sup> , 1599 <sup>b</sup>	C=O
	2800-3700 (≈3375 <sup>3</sup> , 3379 <sup>4</sup> )	2800-3700 (3220 <sup>a</sup> , 3221 <sup>b</sup> , 3243 <sup>c</sup> )	-OH, -NH <sub>2</sub>

<sup>a</sup> Concentração de 70% etanol

<sup>b</sup> Concentração de 50% etanol

<sup>c</sup> Concentração de 30% etanol

Fonte: adaptado de BERNARDO; CLARIZIA (2020)<sup>1</sup>, HOSSEINZADEH BEIRAGH et al. (2016)<sup>2</sup>, RAHOUI et al. (2018)<sup>3</sup>, LUO et al. (2015)<sup>4</sup>.

Além disto, os picos observados em 1732 cm<sup>-1</sup>, ≈ 2865 cm<sup>-1</sup> e ≈3300 cm<sup>-1</sup>, são relacionados relativamente na vibração de estiramento do grupo -C=O ligados aos ésteres saturados, à vibração de estiramento simétrico do -CH<sub>3</sub> e as ligações de -NH nos segmentos de PA. (BERNARDO; CLARIZIA, 2020; HOSSEINZADEH BEIRAGH et al., 2016)

Para as partículas de PDA não foi observado mudanças nos picos relacionados com a concentração de etanol/água, já as membranas de PEBAX puras, apresentaram uma pequena alteração no pico de 3300 cm<sup>-1</sup>, onde o mesmo se apresentou de forma mais aguda, conforme a concentração de etanol diminuía, que pode indicar uma pequena alteração das ligações de -NH dos segmentos de PA relacionada com o solvente.

As regiões dos picos de ≈1290 cm<sup>-1</sup> que tem relação com o grupo catecol da PDA e caracteriza o estiramento da vibração de C-OH. Os picos em ≈1500 e ≈1600 cm<sup>-1</sup>, relacionados com os grupos C=N, C=C, C=O são atribuídos as características de absorção do grupo fenil. (LUO et al., 2015; RAHOUI et al., 2018)

Já a variação do comprimento de onda encontrado entre 2800-3700 cm<sup>-1</sup>, são atribuídas ao estiramento dos grupos -OH e -NH<sub>2</sub> das unidades DHI da PDA. Neste caso, não é possível observar nitidamente o pico no comprimento de onda (≈3320 cm<sup>-1</sup>), entretanto, a região está dentro do espectro 3700-3100 cm<sup>-1</sup> (Tabela 5) o que indica que os grupos relacionados são os mesmos. (LUO et al., 2015; RAHOUI et al., 2018)

A membranas com polimerização *in situ*, não apresentam muitas variações relacionadas com as membranas de PEBAX puras, isso pode ter ocorrido devido à baixa concentração de dopamina utilizada na produção dessas membranas, outro fator, é que os picos característicos da PDA coincidem com as regiões do PEBAX dificultando a visualização de alguma alteração nas curvas.

Contudo, é possível observar alguns pequenos picos de variação entre as membranas puras e as com polimerização *in situ* (sinalizadas com marcadores na Figura 26), dentro das regiões dos espectros pertinente a PDA (Tabela 6) principalmente quando se aumenta a concentração da dopamina nas membranas, o que pode indicar a incorporação da PDA dentro da matriz polimérica do PEBAX pelo método *in situ*.

#### 5.2.3.2 Difração de raio X (DRX)

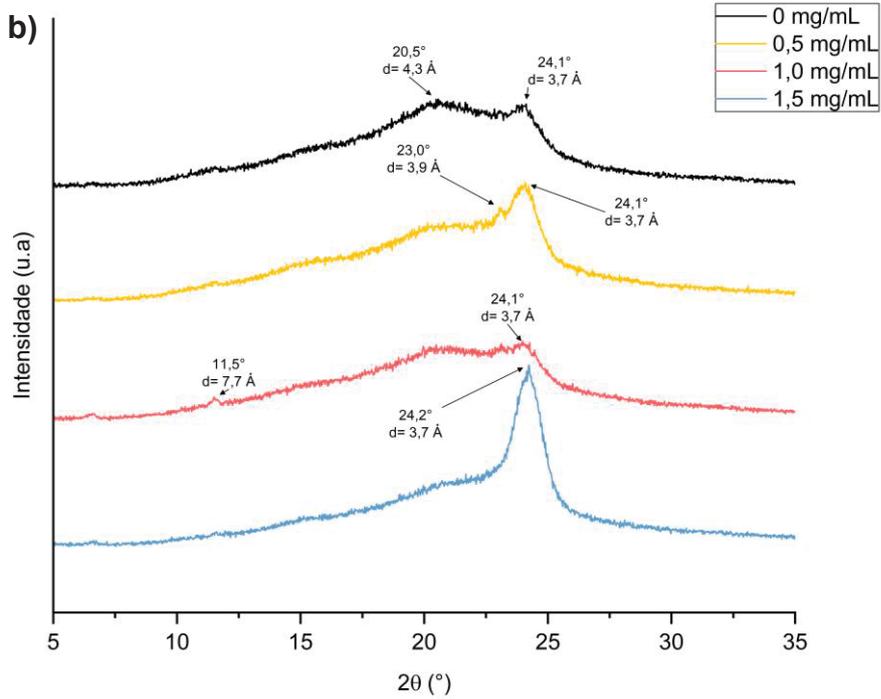
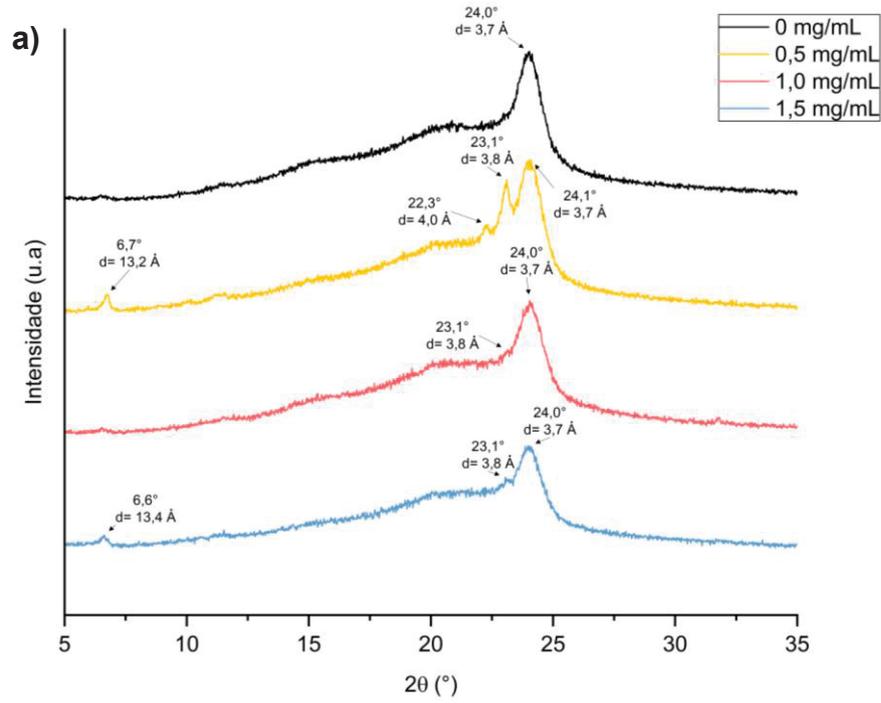
As análises de DRX foram realizadas para determinar estrutura cristalina, assim como as fases presentes, e definir a influência da adição e concentração de dopamina na matriz do copolímero. O estudo do comportamento dessa difração pode ser estabelecida pela Lei de Bragg (Equação 15), que relaciona o comprimento de onda da radiação utilizada ( $\lambda$ ) o espaçamento interplanar ( $d$ ), com o ângulo dos feixes de raio-x ( $\theta$ ).

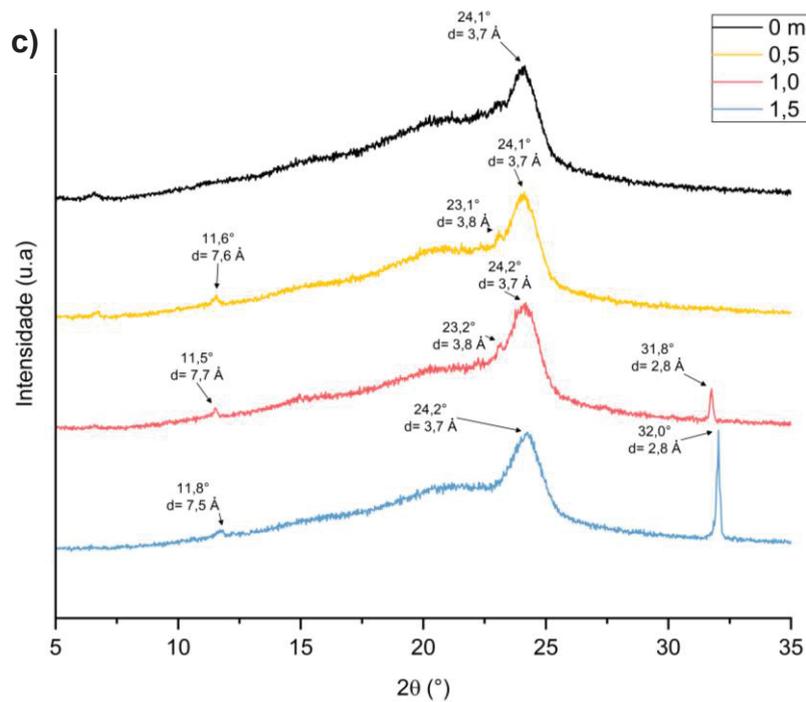
$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

Equação 15

Assim, as curvas de DRX para as amostras de membranas de PEBAX puras e as com diferentes concentração de DA e solvente, como também seu pico de difração ( $2\theta$ ) e seu espaçamento interplanar calculados pela Equação 15, utilizando a constante de radiação do cobre ( $\text{CuK}\alpha \lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ), estão apresentados na Figura 27.

Figura 27 – Análises de DRX das membranas para as concentrações de (a) 70% etanol, (b) 50% etanol e (c) 30% etanol





Fonte: a autora.

Com base na Figura 27, é possível observar que o PEBA tem um pico característico de  $2\theta \approx 24^\circ$  ( $d = 3,7 \text{ \AA}$ ), esse pico pode variar de  $15^\circ$  a  $30^\circ$  e pode ser associado com a fase cristalina do segmento de PA por ligações de hidrogênio. (KHALILINEJAD; KARGARI; SANAEPUR, 2017; ZHAO et al., 2014)

Esse pico pode ser observado nas três concentrações de etanol/água, entretanto para as concentrações de 50% e 30% de etanol (Fig. 27c e 27d), se evidencia de forma menos intensa e o pico é mais amplo do que a concentração usual de 70% de etanol (Fig. 27a), isso indica que a ligação de hidrogênio entre os segmentos de PA no PEBA além da cristalinidade do material são alteradas pela concentração de solvente, corroborando com os dados obtidos por FTIR, que apresentaram uma pequena alteração no pico de comprimento de onda relacionados com as ligações dos segmentos de PA. (ZHAO et al., 2014)

Conforme o estudo de Luo et al. (2015) um amplo pico de difração da PDA pode ser encontrado em  $2\theta \approx 23^\circ$  atribuídos as estruturas amorfas da mesma, logo, na polimerização *in situ*, principalmente nas membranas com a concentração de 70% de etanol (Fig. 27a), é possível notar a presença destes picos em  $2\theta \approx 23,1^\circ$ , nas outras concentrações (50 e 30%) nem todos os picos são visíveis neste ângulo, isso

pode ter relação com a proximidade dos picos de difração da PDA e do PEBA, respectivamente de 23° e 24°.

Além disto, com a incorporação da PDA, aparecem pequenos picos de  $2\theta \approx 7^\circ$  ( $d \approx 13 \text{ \AA}$ ) para as concentrações de 70% de etanol e  $2\theta \approx 12^\circ$  ( $d \approx 8 \text{ \AA}$ ) para as concentrações de 50 e 30% de etanol, e dois picos intensos em  $2\theta \approx 32^\circ$  ( $d \approx 3 \text{ \AA}$ ) para as membranas com composição de 30% etanol e  $C_{DA}$  de 1,0 e 1,5 mg/mL.

Os resultados indicam que a incorporação do PDA cria uma estrutura cristalina diferente na qual o espaçamento  $d$  é maior. Este é outro indicativo de que o PDA pode afetar a cristalização e criar regiões com diferentes propriedades de transporte e separação.

A amostra apresenta uma intensidade de acordo com o pico de difração  $2\theta$ , a redução deste valor estabelece que os valores de espaçamento aumentam, tendo em vista que este espaçamento é uma medida de distância entre as moléculas d poliméricas, assim, um aumento deste valor ratifica uma tendência de transporte de moléculas de gás. (FALLAHI; MORADI; BEHBAHANI, 2019)

#### 5.2.4 Análises térmicas

Para determinação da influência da dopamina nas temperaturas de fusão, cristalização, transição vítrea ( $T_g$ ) e no grau de cristalinidade do PEBA, foram feitos os ensaios de DSC para as membranas de PEBA puras e *in situ* com a solução de etanol/água com as concentrações de etanol de 70%, 50% e 30% e as concentrações de dopamina de 0,5, 1,0 e 1,5 mg/mL.

Os valores de  $T_g$  de cada membrana foi determinada a partir do ponto médio da alteração da capacidade térmica, enquanto as temperaturas de fusão ( $T_M$ ) e cristalização ( $T_C$ ) foi estimado pelo ponto de pico endotérmico e exotérmico, respectivamente, e o grau de cristalinidade ( $X_C$ ) foi calculado com base na Equação 16. (WANG, Yuanyuan et al., 2015)

$$X_C = \frac{\Delta H_f}{W_i \cdot \Delta H_f^*} \quad \text{Equação 16}$$

Onde, a entalpia de fusão ( $\Delta H_f$ ) é determinada pela área do pico endotérmico da curva de DSC, ( $W_i$ ) o percentual de massa das fases do polímero (PA= 40% e

PEO= 60%), e a entalpia da fase cristalina pura ( $\Delta H_f^*$ ), que são dados tabelados (PA= 230 J/g, PEO= 166,4 J/g). (WANG, Yuanyuan et al., 2015)

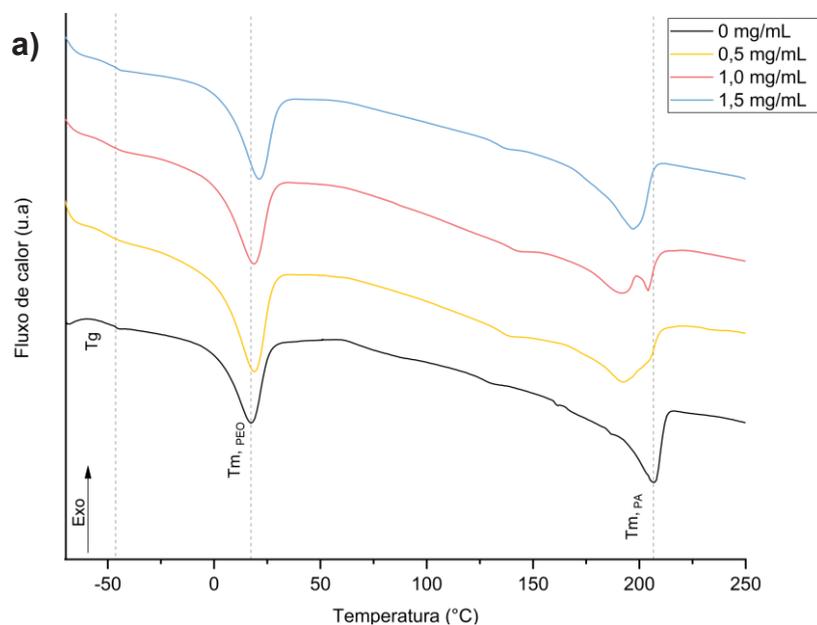
Como o PEBA é um copolímero composto por dois materiais, existem duas temperaturas tanto para a fusão quanto cristalização, onde os pontos mais baixos são dos segmentos flexíveis do PEO e os mais altos dos segmentos rígidos de PA. Entretanto, a  $T_g$  das curvas é do segmento de PEO, já que as cadeias vítreas de PA são de difícil detecção neste tipo de ensaio. (MESHKAT; KALIAGUINE; RODRIGUE, 2018)

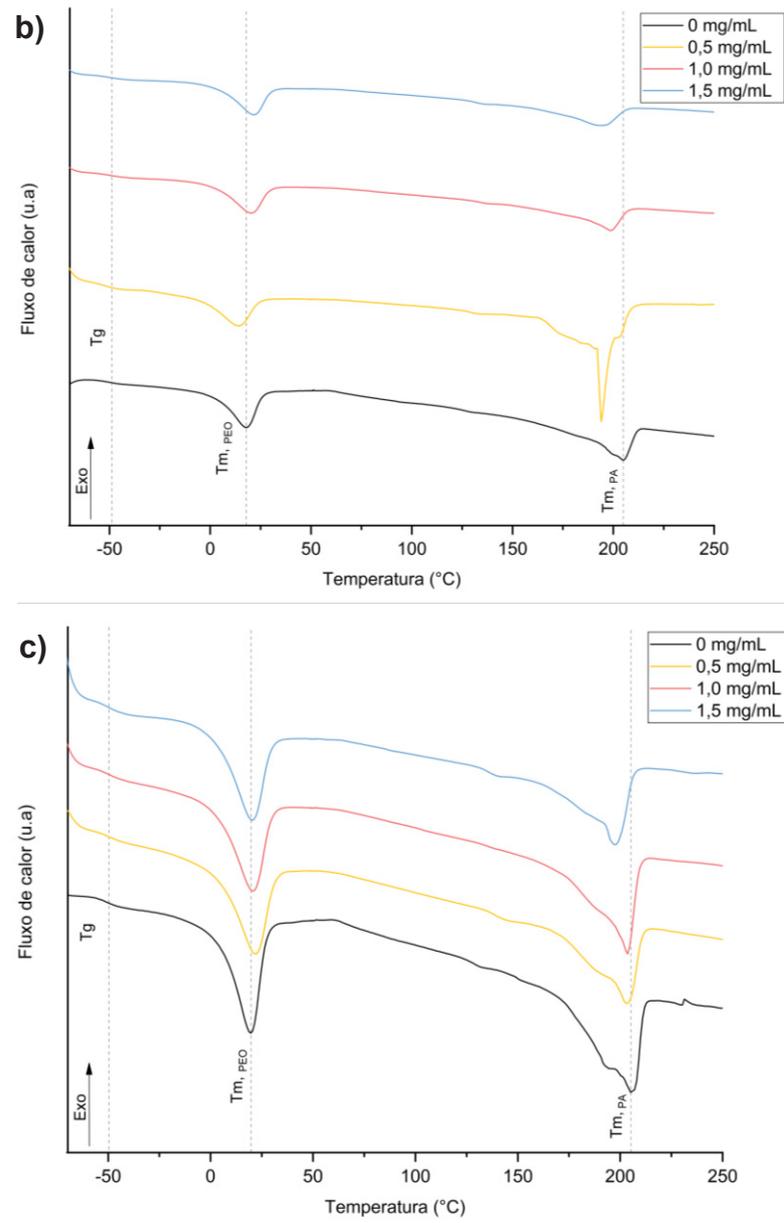
A análises foram avaliadas em termos de primeiro e segundo aquecimento, onde no primeiro aquecimento foram considerados as propriedades das membranas e no segundo os efeitos da PDA nas propriedades dos polímeros sem os efeitos do processamento em solução.

#### 5.2.4.1 Primeiro aquecimento

Na curva de primeiro aquecimento está contido informações sobre histórico térmico das membranas, influência dos solventes e etapas de processamento. Essas curvas para as diferentes concentrações de solvente e dopamina para as membranas estão apresentados na Figura 28.

Figura 28 – Curvas DSC do primeiro aquecimento para as membranas com (a) 70% etanol, (b) 50% etanol e (c) 30% etanol





Fonte: a autora.

A Figura 28 apresenta os dados do primeiro aquecimento das membranas de diferentes composições de solvente e dopamina, é possível observar uma pequena mudança entre os picos endotérmicos relacionados ao PEO comparado à os componentes de PEBAx puro com as diferentes concentrações de dopamina. Para os picos endotérmicos relacionados com PA nota-se uma distanciamento maior entre os topos dos picos e também alterações nas áreas comparadas com os materiais puros. Para uma melhor análise, os dados determinados na Figura 28 estão especificados na Tabela 7.

Tabela 7 – Dados de ensaio de DSC para o primeiro aquecimento

C <sub>ETANOL</sub> (%)	C <sub>DA</sub> (mg/mL)	T <sub>g</sub> (°C)	T <sub>m, PEO</sub> (°C)	T <sub>m, PA</sub> (°C)	X <sub>C, PEO</sub> (%)	X <sub>C, PA</sub> (%)	X <sub>T</sub> (%)
70	0	-46,3	17,4	208,5	20,3	26,4	22,7
	0,5	-50,3	18,9	192,7	25,4	24,2	24,9
	1,0	-49,4	18,7	204,0	21,6	14,1	18,6
	1,5	-46,3	21,1	197,2	21,8	22,3	22,0
50	0	-48,8	19,5	205,1	26,2	44,8	33,6
	0,5	-49,2	14,0	193,9	21,3	73,3	42,1
	1,0	-47,4	20,2	198,6	23,8	24,5	24,1
	1,5	-55,5	21,5	194,2	24,0	19,8	22,3
30	0	-49,6	19,9	208,5	24,3	41,9	31,3
	0,5	-60,6	21,7	203,3	23,4	28,7	25,5
	1,0	-50,6	20,7	203,4	18,1	33,3	24,2
	1,5	-48,0	20,1	197,8	22,9	24,8	23,7

Constantes:  $\Delta H_f^* \text{ PA} = 230 \text{ J/g}$  ( $W_i = 40\%$ ),  $\Delta H_f^* \text{ PEO} = 166,4 \text{ J/g}$  ( $W_i = 60\%$ )

$$X_T = (0,6 \cdot X_{C,PEO}) + (0,4 \cdot X_{C,PA})$$

Fonte: a autora.

Com base nestes dados, foi possível observar que a concentração do solvente para as amostras de PEBAX puras causaram pequenas alterações nas temperaturas ( $T_g$  e  $T_m$ ), entretanto à medida que a concentração de etanol reduz ocorre um aumento no grau de cristalinidade de  $X_{C, PEO}$  ( $70\%$ ) = 20,3% para  $X_{C, PEO}$  ( $50\%$ ) = 26,6% e  $X_{C, PEO}$  ( $30\%$ ) = 24,3% e para a PA de  $X_{C, PA}$  ( $70\%$ ) = 26,4%  $X_{C, PA}$  ( $50\%$ ) = 44,8%  $X_{C, PA}$  ( $30\%$ ) = 41,9%, tendo um acréscimo de > 4% e > 15% respectivamente, que está relacionado com o aumento da área do pico.

Contudo, essa variação não aparece nas curvas contendo dopamina, com exceção da amostra  $X_{C, PA}$  ( $50\%$ - $C_{DA} = 0,5 \text{ mg/mL}$ ) = 73,3%, que apresentou uma cristalinidade > 28% do material puro, as outras amostras tiveram um valor inferior de cristalinidade comparada com suas respectivas amostras puras de PEBAX.

As variações observadas para PA podem ter ligação com a sua formação, pois apresenta duas estruturas cristalinas diferentes ( $\alpha$  e  $\gamma$ ), as moléculas do cristal  $\alpha$  apresentam uma conformação de cadeia em zigue-zague planar estendida, sendo uma estrutura termodinamicamente estável e formada sob cristalização lenta, enquanto as do cristal  $\gamma$  formam uma estrutura helicoidal e metaestável favorecida pela cristalização rápida, essas estruturas são visíveis em algumas amostras, que apresentam dois picos na região de fusão de PA. (SHARMA et al., 2019)

Outro fator considerado foi a influência de NaOH nestas membranas, considerando que grupos como PEG (estrutura química semelhante ao PEO, o que

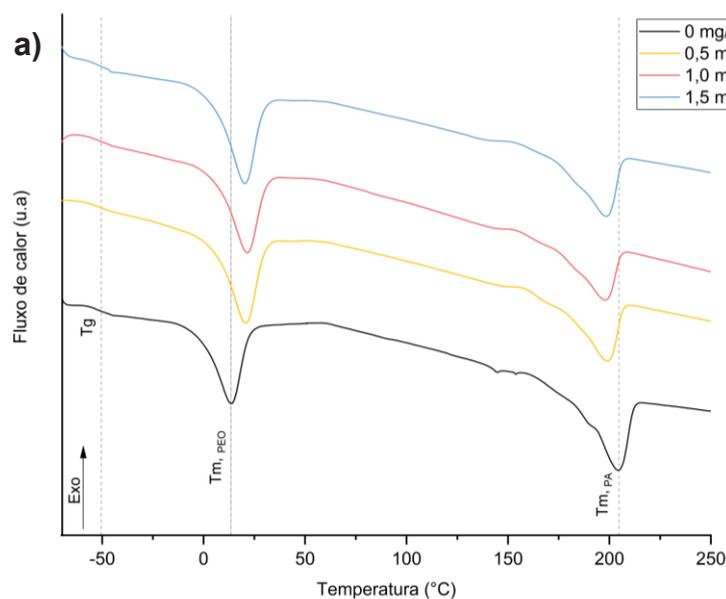
difere em ambos é o peso molecular) sofrem uma ligação cruzada através das ligações de éter entre os grupos hidroxila do polímero e os grupos alquenos em ambientes básicos, que poderia ter ocasionado alterações nas propriedades dos polímeros relacionados com a solução de NaOH utilizado nas membranas de polimerização *in situ*. (CESTEROS, 2011)

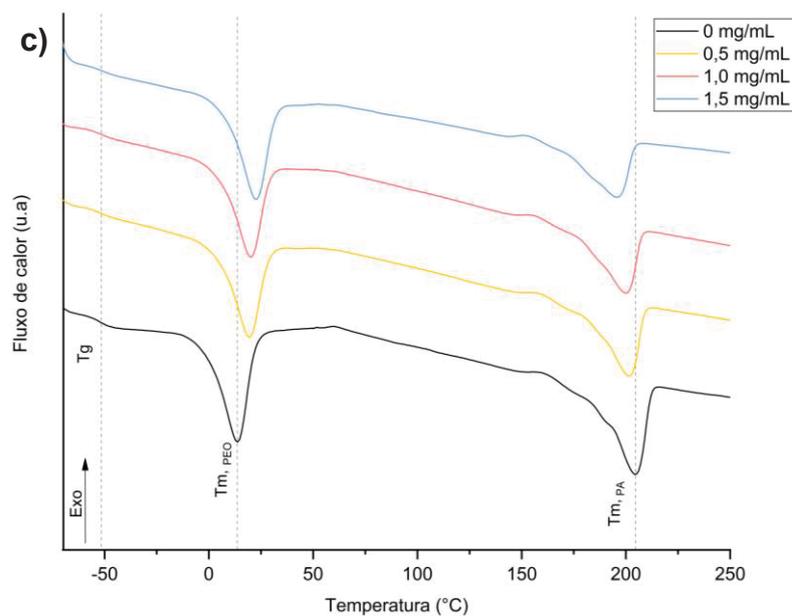
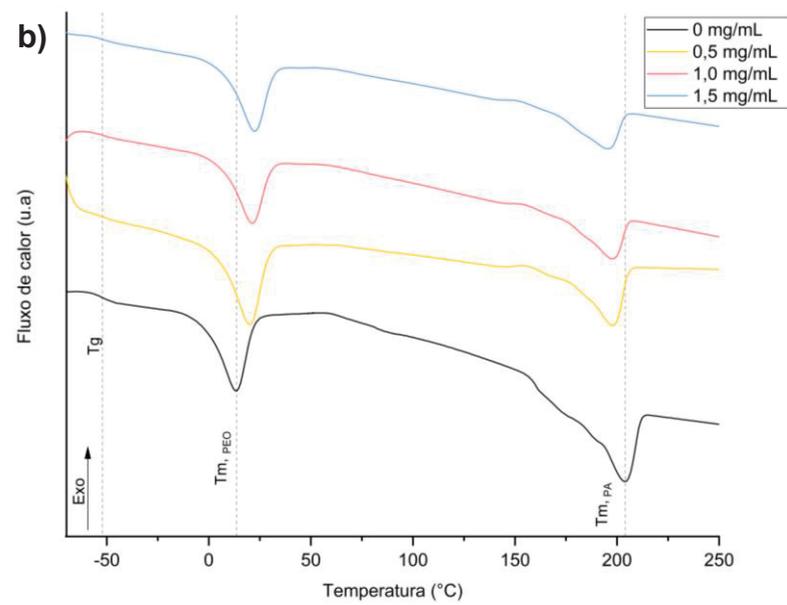
Os dados do primeiro aquecimento não segue um padrão distinto para a comparação das curvas, isso pode ocorrer pelos vários efeitos do processamento do polímero, influência dos solventes residuais, sínteses entre outros fatores, assim, a segunda curva de aquecimento pode ser analisada considerando o efeito da PDA no polímero.

#### 5.2.4.2 Segundo aquecimento

Para avaliar o efeito da polimerização da dopamina nas membranas de PEBA, foram avaliados a segunda curva de aquecimento, após a remoção do histórico térmico das amostras realizado com o primeiro aquecimento, os gráficos para as diferentes concentrações de solvente e dopamina estão apresentados na Figura 29.

Figura 29 – Curvas DSC do segundo aquecimento para as membranas com (a) 70% etanol, (b) 50% etanol e (c) 30% etanol





Fonte: a autora.

As curvas de DSC para todas as concentrações de etanol apresentam um aumento de  $T_{M, PEO}$  e redução de  $T_{M, PA}$  das membranas *in situ* comparado com as do material puro. As áreas dos picos endotérmicos relacionado com PEO não exibiram uma variação notável comparado com o material puro, porém as relacionadas com PA apresentaram uma redução de área. Esses dados estão apontados de forma detalhada na Tabela 8.

Tabela 8 – Dados de ensaio de DSC para o segundo aquecimento.

C <sub>ETANOL</sub> (%)	C <sub>DA</sub> (mg/mL)	T <sub>g</sub> (°C)	T <sub>m, PEO</sub> (°C)	T <sub>m, PA</sub> (°C)	X <sub>C, PEO</sub> (%)	X <sub>C, PA</sub> (%)	X <sub>T</sub> (%)
70	0	-50,5	13,5	204,1	18,6	30,9	23,5
	0,5	-55,9	20,8	198,9	22,6	17,1	20,4
	1,0	-51,5	21,3	197,5	20,9	15,8	18,9
	1,5	-47,4	20,1	198,1	23,4	20,1	22,1
50	0	-52,1	13,2	203,6	25,1	45,6	33,3
	0,5	-46,5	20,1	197,8	27,2	27,7	27,4
	1,0	-64,5	21,1	197,5	21,2	14,8	18,6
	1,5	-54,4	22,3	195,3	23,8	16,7	21,0
30	0	- 51,5	13,6	204,2	23,4	28,2	25,3
	0,5	- 62,3	19,4	201,4	22,0	22,4	22,2
	1,0	- 54,4	20,1	199,7	17,8	22,2	19,6
	1,5	- 61,1	22,7	195,8	23,3	18,7	21,5

Constantes:  $\Delta H_f^* \text{ PA} = 230 \text{ J/g}$  ( $W_i = 40\%$ ),  $\Delta H_f^* \text{ PEO} = 166,4 \text{ J/g}$  ( $W_i = 60\%$ )

$$X_T = (0,6 \cdot X_{C,PEO}) + (0,4 \cdot X_{C,PA})$$

Fonte: a autora.

Com os dados da Tabela 8, nota-se que a concentração do solvente de produção das membranas não causam grandes variações na T<sub>g</sub> dos materiais (< 2°C), além disto, estes valores estão dentro da faixa estabelecida por outros autores que variam de - 51°C a - 56°C (± 0,5°C). Os valores de T<sub>M, PEO</sub> e T<sub>M, PA</sub> também não apresentam grandes alterações que podem ser relacionada com a concentração de solvente na produção das membranas, dados encontrados na literatura variam de 11°C a 17°C (± 0,5°C) para PEO e 204°C a 210°C para PA (± 0,5°C). (KHOSRAVI; OMIDKHAH, 2015; MARTÍNEZ-IZQUIERDO et al., 2019; RAHMAN et al., 2014; SOLE et al., 2018)

No entanto, nota-se que a dopamina causa variações perceptíveis em todas as temperaturas de fusão, houve aumento em T<sub>M, PEO</sub>, redução em T<sub>M, PA</sub> e variações que aparentemente não estão relacionadas com C<sub>DA</sub> para a T<sub>g</sub>, tendo em vista que não segue uma tendência de aumentar ou diminuir de acordo com o aumento da C<sub>DA</sub>. Essas variações da T<sub>g</sub> estão relacionadas com a flexibilidade de PEO, que tendem a variar de acordo com o volume livre do polímero, entretanto novas pesquisas serão necessárias para entender qual a influência da PDA nestes casos. (KHOSRAVI; OMIDKHAH, 2015)

Apesar da T<sub>g</sub> ter relação com a mobilidade das moléculas, o efeito da PDA nas propriedades térmicas do PEBA, neste caso, só é relevante para transições que ocorrem acima da temperatura ambiente, porque os testes de permeação são realizados a 35°C, o que significa que tanto a mobilidade molecular quanto a estrutura

cristalina dos blocos PEO não devem ter grande influência sobre as propriedades de separação do PEBAX.

Foi possível perceber também, que a incorporação da PDA reduziu o grau de cristalinidade e a temperatura de fusão dos segmentos de PA, indicando que a PDA diminui suas interações dificultando sua mobilidade molecular afetando assim a sua cristalização.

Esse efeito foi observado por Bai et al. (2015) que analisaram a incorporação do líquido iônico [bmim]PF<sub>6</sub> no PEBAX resultando em uma ampliação no pico de fusão. O estudo da cinética de cristalização não-isotérmica revelou que o líquido iônico reduz a porcentagem de cristalinidade primária, mas induz uma cristalização secundária que produz uma estrutura menos ordenada, criando regiões seletivas para alguns gases.

Outro fator importante, foi a redução da cristalinidade total ( $X_T$ ) das membranas de polimerização *in situ* comparadas com as de PEBAX puras, conforme Fallahi, Moradl e Behbahani, (2019) a incorporações de outros materiais, como nanopartículas podem diminuir sua cristalinidade as tornando mais amorfas, e, essas mudanças afetam a permeabilidade do gás devido ao aumento do volume livre dos polímeros.

Assim, as membranas com  $C_{DA} = 1,0$  mg/mL para todas as concentrações de solvente, foram as que tiveram um menor grau de cristalinidade total, de  $X_{T(70\%)} = 18,9\%$ ,  $X_{T(50\%)} = 18,6\%$  e  $X_{T(30\%)} = 19,6\%$  que representaram respectivamente uma redução de 4,6%, 14,7% e 5,7% das membranas de PEBAX puras para sua respectiva concentrações, logo, foi esperado um aprimoramento na permeabilidade dos gases principalmente para essas membranas.

#### 5.2.5 Permeação de gases

Os dados da permeabilidade e seletividade foram calculados a partir das Equações 4 e 5, respectivamente, para melhor compreensão os dados estão distribuídos a partir da concentração de etanol de preparo das membranas, e depois discutidos de forma conjunta.

### 5.2.5.1 Propriedades da permeação de gás em membranas de PEBAX

Foram realizados os ensaios de permeação de gases, nas pressões de 10 e 15 bar, nas membranas com diferentes concentrações de solvente e dopamina. Primeiramente, foi analisado a influência dos parâmetros de pressão de alimentação dos gases na matriz da membrana de PEBAX pura e como as mesmas reagiram conforme o preparo com diferentes concentrações de solvente, esses dados estão apresentados na Tabela 9.

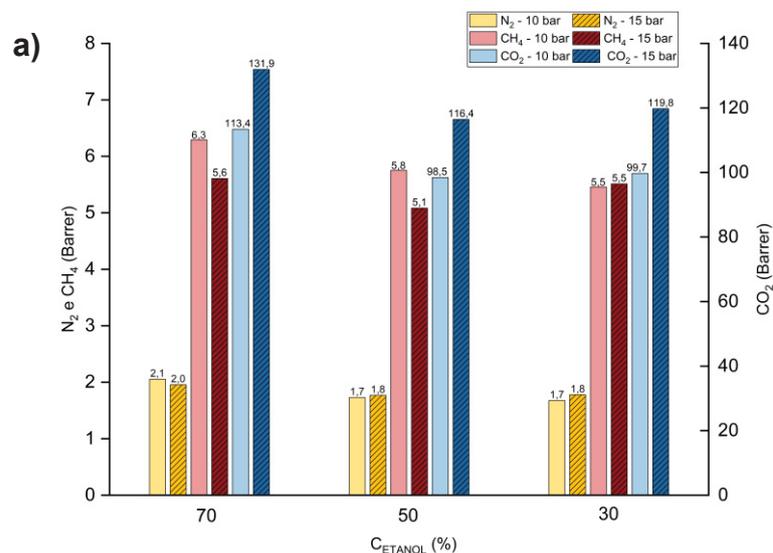
Tabela 9 – Dados de permeabilidade e seletividade de membranas de PEBAX puras

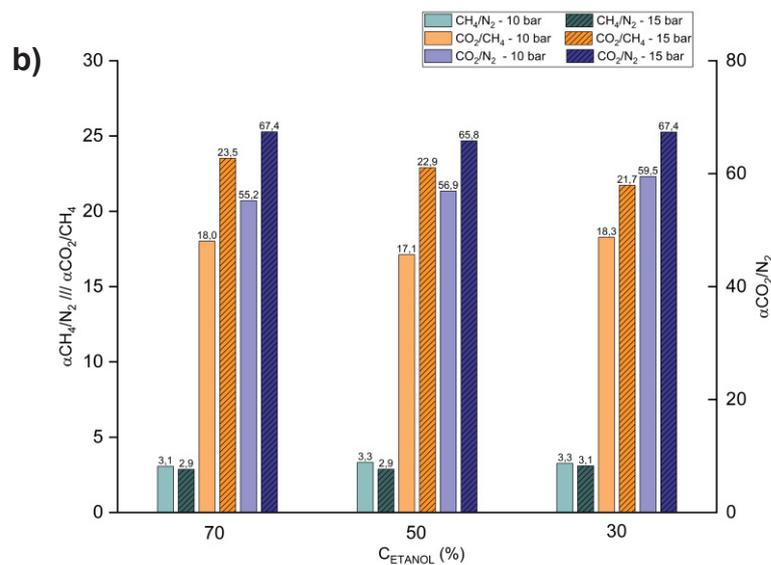
C <sub>ETANOL</sub> (%)	P (bar)	Permeabilidade (Barrer)			Seletividade		
		N <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>	CH <sub>4</sub> /N <sub>2</sub>
70	10,0	2,1	6,3	113,4	55,2	18,0	3,1
	15,0	2,0	5,6	131,9	67,4	23,5	2,9
50	10,0	1,7	5,8	98,5	56,9	17,1	3,3
	15,0	1,8	5,1	116,4	65,8	22,9	2,9
30	10,0	1,7	5,5	99,7	59,5	18,3	3,3
	15,0	1,8	5,5	119,8	67,4	21,7	3,1

Fonte: a autora.

Os dados estão esquematizados em diagramas de colunas na Figura 30, para a visualização das alterações da permeabilidade e seletividade dos gases correlacionadas com a pressão e concentração de etanol na solução de mistura de solvente no preparo das membranas.

Figura 30 – Relação das alterações de (a) permeabilidade e (b) seletividade com a concentração de etanol nas pressões de 10 e 15 bar.





Fonte: a autora.

A Figura 30a apresenta os dados de permeabilidade e suas mudanças conforme o aumento da pressão de alimentação dos gases e a redução da concentração de etanol na solução de produção das membranas.

Assim, foi possível notar que a permeabilidade do  $\text{N}_2$  não parece ter uma influência significativa com o aumento da pressão, tendo uma variação de  $\pm 0,1$  Barrer, entretanto, pode-se perceber que a alteração de concentração do solvente fez com que houvesse uma queda na permeabilidade do gás da membrana de cerca de 19% para 10 bar e 10% para 15 bar. Para o  $\text{CH}_4$ , foi possível observar que a crescente da pressão reduziu a permeabilidade para as membranas com concentração de 70% e 50% de etanol e permaneceu constante para 30%, em relação a concentração, conforme a redução de etanol a permeabilidade também teve uma pequena redução.

Todavia, a permeabilidade do  $\text{CO}_2$  teve um aumento significativo com o aumento da pressão, independente da concentração de solvente. Embora a permeabilidade apresente uma queda com a redução da concentração de etanol de  $\approx 13\%$  para a pressão de 10 bar e  $\approx 12\%$  para 15 bar nas concentração de 50% e 30% respectivamente, em comparação a concentração de 70% etanol, todas as concentrações apresentaram um aumento  $> 16\%$  com o aumento da pressão de 10 para 15 bar.

Em relação com a seletividade para os pares de gases a Figura 30b mostra que os resultados foram muito semelhantes para todas as concentrações de

solventes, onde para CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub> apresentou-se uma queda em relação ao aumento da pressão, enquanto CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> apresentaram um aumento.

O aumento da seletividade em função da concentração e da pressão para CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> mostra que a permeabilidade de CO<sub>2</sub> foi menor do que a permeabilidade do N<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>. Já a redução de CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub>, demonstra que a redução da permeabilidade de CH<sub>4</sub> é maior do que a de N<sub>2</sub>, sendo de aproximadamente 0,1 e 0,7 Barrer, respectivamente, isso ocorre devido ao PEBAX ser mais seletivo para N<sub>2</sub> do que CH<sub>4</sub>, que pode ser explicado pela solubilidade de cada gás, ou seja, a sorção de CH<sub>4</sub> é maior que a do N<sub>2</sub>. (LIU, Yuanyuan et al., 2017)

Para averiguar os resultados obtidos neste trabalho, foram ponderados alguns dados da literatura produzidos por outros autores para a separação de gases utilizando o copolímero PEBAX® MH1657 com a mistura de solvente etanol/água, estes estão retratados na Tabela 10.

Tabela 10 – Dados de levantamento do PEBAX em membranas para a separação de gases

C <sub>PEBAX® MH-1657</sub> (%)	P (bar)	T (°C)	Permeabilidade (Barrer)			Seletividade			Ref.
			N <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>	CH <sub>4</sub> /N <sub>2</sub>	
3 <sup>b</sup>	7	35	1,3	-	78	60	-	-	[1]
3 <sup>b</sup>	14	35	0,8	-	72	90	-	-	[1]
6 <sup>a</sup>	15	amb.	-	5,6	95	-	17	-	[2]
4 <sup>a</sup>	10	amb.	1,9	-	80	42	-	-	[3]
4 <sup>a</sup>	15	amb.	2,4	-	98	40,8	-	-	[3]
5 <sup>a</sup>	10	35	1,4	4,1	70,1	50,1	17,2	2,9	[4]

<sup>a</sup> Concentração de 70% etanol

<sup>b</sup> Concentração de 50% etanol

[1] (WANG, Yuanyuan et al., 2015)

[2] (ISANEJAD; AZIZI; MOHAMMADI, 2017)

[3] (SURYA MURALI et al., 2010)

[4] (MESHKAT; KALIAGUINE; RODRIGUE, 2019)

Fonte: a autora.

Como visto anteriormente, a redução da concentração de etanol nas membranas, fez com que a permeabilidade de N<sub>2</sub> diminuísse, resultados semelhantes ao trabalho de Wang Y. et al. (2015) [1] que utilizaram uma concentração de 50% de etanol na produção das membranas e também dois compostos diferentes de PEBAX (1657 e 1074), conforme os autores a redução pode estar relacionada com o efeito da compressão hidrostática que pode estar associado a ordenação das estruturas de PA, tendo em vista que o composto de PEBAX com

estrutura mais desordenada (PEBAX-1074, com PA12) foi limitado, não sendo possível observar esse efeito da compressão na permeabilidade de N<sub>2</sub>, neste estudo.

Além disto, ao comparar com os resultados de Surya Murali et al. (2010) [3], onde foi utilizado a concentração usual de 70% de etanol no preparo das membranas, não foi observada a queda da permeabilidade de N<sub>2</sub> relacionado com o aumento da pressão. Assim, é possível que a concentração de etanol esteja relacionado com a redução da permeabilidade do N<sub>2</sub> das membranas.

Todavia, o efeito do aumento da pressão da alimentação nos ensaios foi observado para o CO<sub>2</sub> tanto neste trabalho, quanto de outros autores, como mostra a Tabela 9 e Tabela 10. Este comportamento está associado com a natureza densa do PEBAX (como confirmado nos ensaios de MEV), que tem como mecanismo a solução-difusão na permeação dos gases. Assim, o aumento da pressão resulta em um maior gradiente de concentração e conseqüentemente, a difusão ocorre de forma mais rápida ocasionando uma maior permeabilidade de gás. (MESHKAT; KALIAGUINE; RODRIGUE, 2019)

Também deve ser considerado a afinidade do CO<sub>2</sub> com as estruturas de PEO do PEBAX tornando-o mais solúvel nas membranas. Além disto, existe o fator da plastificação do material que podem ser ocasionadas pelo CO<sub>2</sub>, que causam um aumento no espaçamento e mobilidade entre as cadeias, fazendo com que o coeficiente de difusão aumente. (ISANEJAD; AZIZI; MOHAMMADI, 2017; MESHKAT; KALIAGUINE; RODRIGUE, 2018)

Embora este comportamento também foi pertinente para o CH<sub>4</sub>, como é possível observar nos resultados de Meshkat, Kaliaguine e Rodrigue (2019)[4] e Isanejad, Azizi e Mohammadi (2017) [2], outros autores como Farashi et al. (2019) , que utilizaram DMF como solvente, também relataram o aumento da permeabilidade do CH<sub>4</sub> em função da pressão, resultados diferentes deste trabalho, que mostrou uma tendência de queda da permeabilidade de CH<sub>4</sub> com o aumento da pressão

Segundo Farashi et al. (2019), isto pode estar associado com compactação das membranas à medida que a pressão de alimentação dos gases aumentem, podendo ocasionar a redução da fração do volume livre, ou seja, conforme ocorre o aumento da pressão de alimentação do ensaio o volume específico do polímero diminuí por causa do empacotamento das cadeias, então, devido a relação do volume

livre com o coeficiente de difusão do penetrantes (Equação 11), ocasionando a redução na taxa de permeação dos gases. .

Apesar do aumento da permeabilidade do CO<sub>2</sub> estar relacionado com o aumento da pressão do gás da alimentação, também foi possível constatar que existe uma relação com a concentração da solução de etanol na produção das membranas, já que com a queda da concentração de etanol, foi perceptível também o decréscimo da permeabilidade de CO<sub>2</sub>, apesar do aumento relacionado com a pressão.

Assim, foi possível confirmar que concentração de solvente tem efeito principalmente na permeabilidade do PEBA<sub>X</sub>, apresentando uma redução conforme a concentração de etanol também reduzia, como apresentados anteriormente. Isso tem relação com os Parâmetros de Solubilidade de Hansen dos solventes com o PEBA<sub>X</sub> (Tabela 3), onde a distância com menor valor seria para 30% de etanol ( $R_a = 8,85$ ), logo, apresenta uma maior afinidade e o a mobilidade das cadeias também será maior, resultando em estruturas mais cristalinas, e portanto membranas menos permeáveis. (MARTÍNEZ-IZQUIERDO et al., 2019)

Os resultados das cristalinidades obtidas pelo ensaio DSC corroboram com isso, tendo em vista que os valores da cristalização total foram de  $X_{T(70\%)} = 23,5\%$ ,  $X_{T(50\%)} = 33,3\%$  e  $X_{T(30\%)} = 25,3\%$ . Com um aumento da cristalinidade nas concentrações de 50% e 30% de etanol para os segmentos de PEO que apresentam maior afinidade com CO<sub>2</sub>, podendo causar uma redução na sua permeabilidade e uma maior cristalinidade para PA na concentração de 50% de etanol, tendo em vista que PA está relacionado com o grupo amida, que promovem ligações de hidrogênio e causam menores taxas de permeação de gases. (BERNARDO; CLARIZIA, 2020)

#### 5.2.5.2 Propriedades da permeação de gás em membranas de matriz mista

Após a análise da influência dos parâmetros de concentração de solvente na produção das membranas de PEBA<sub>X</sub> e da pressão de alimentação de gases na permeação, foi possível averiguar a influência a polimerização *in situ* da PDA na produção de membranas de matriz mista. A Tabela 11 apresenta os dados de permeabilidade e seletividade nas diferentes  $C_{ETANOL}$  e  $C_{DA}$  para a pressão de 10 bar.

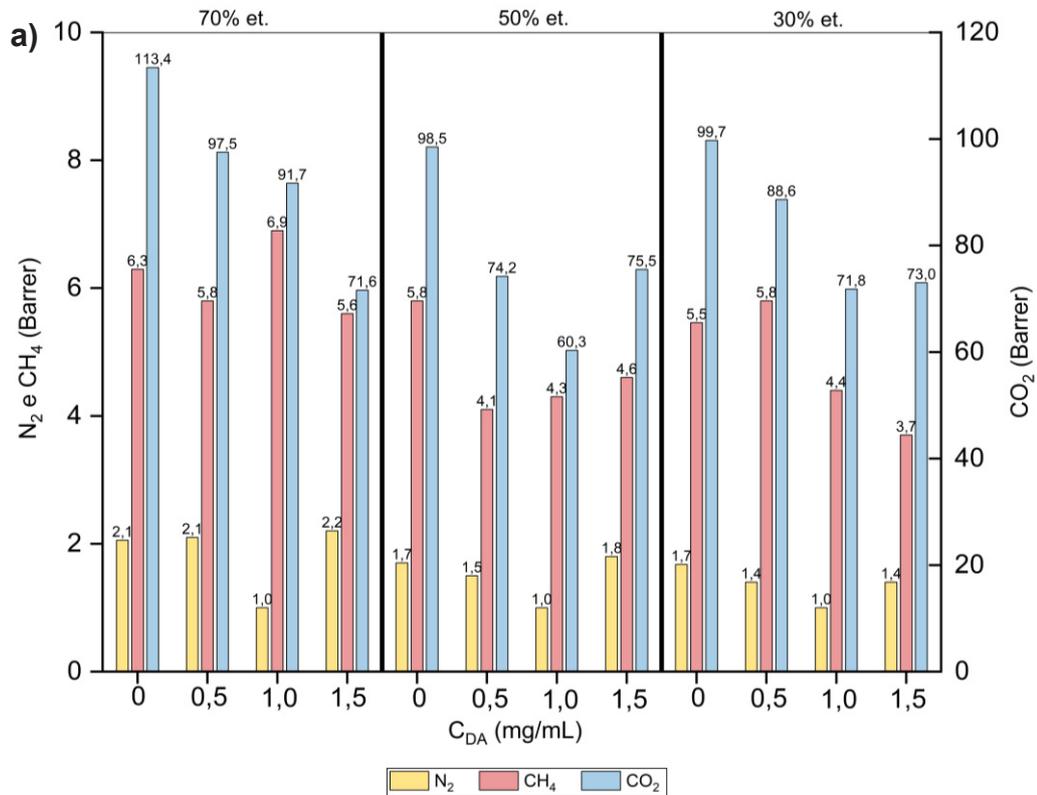
Os dados da Tabela 11, também estão expressos em forma de gráficos na Figura 31 para uma melhor análise das informações.

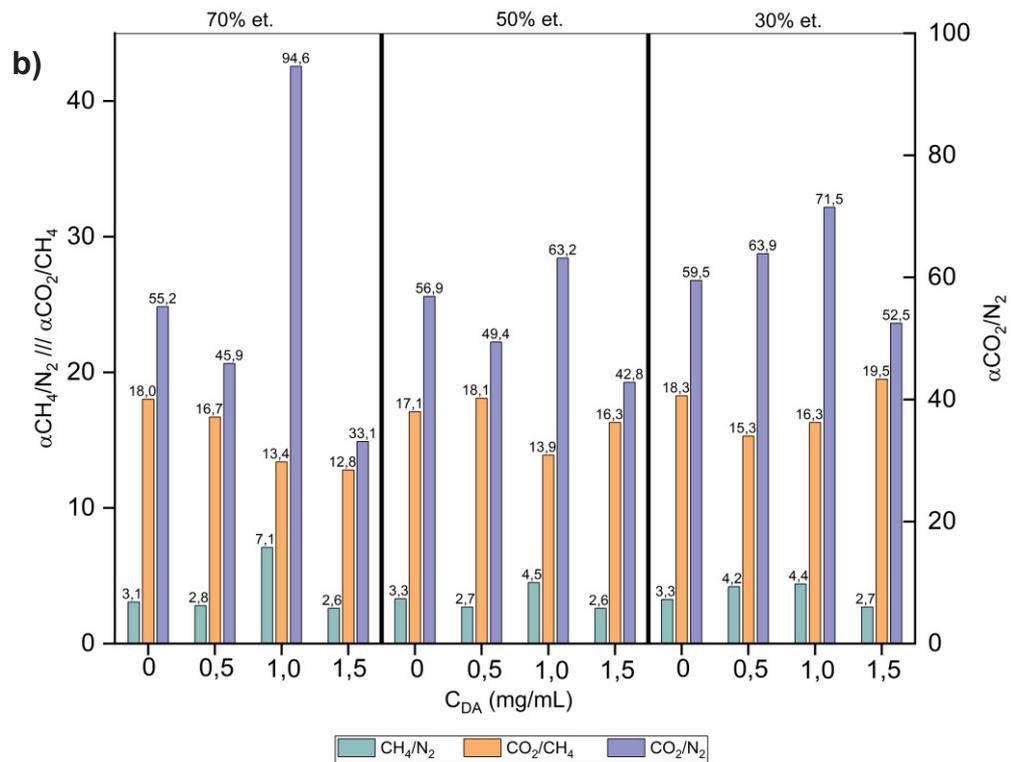
Tabela 11 – Dados de permeabilidade e seletividades para membranas de PEBAX-PDA para 10 bar

C <sub>ETANOL</sub> (%)	C <sub>DA</sub> (mg/mL)	Permeabilidade (Barrer)			Seletividade		
		N <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>	CH <sub>4</sub> /N <sub>2</sub>
70	0	2,1	6,3	113,4	55,2	18,0	3,1
	0,5	2,1	5,8	97,5	45,9	16,7	2,8
	1	1	6,9	91,7	<b>94,6</b>	13,4	<b>7,1</b>
	1,5	2,2	5,6	71,6	33,1	12,8	2,6
50	0	1,7	5,8	98,5	56,9	17,1	3,3
	0,5	1,5	4,1	74,2	49,4	18,1	2,7
	1	1	4,3	60,3	<b>63,2</b>	13,9	<b>4,5</b>
	1,5	1,8	4,6	75,5	42,8	16,3	2,6
30	0	1,7	5,5	99,7	59,5	18,3	3,3
	0,5	1,4	5,8	88,6	63,9	15,3	4,2
	1	1	4,4	71,8	<b>71,5</b>	<b>16,3</b>	<b>4,4</b>
	1,5	1,4	3,7	73	52,5	19,5	2,7

Fonte: a autora.

Figura 31 - Relação das alterações de (a) permeabilidade e (b) seletividade com adição de dopamina para 10 bar de pressão.





Fonte: a autora.

Conforme o gráfico da Figura 31a, observou-se que a tendência da redução da permeabilidade de  $N_2$  conforme a redução de  $C_{ETANOL}$  também foi perceptível na polimerização *in situ*, porém é visível que para  $C_{DA} = 1,0$  mg/mL em todas as concentrações de etanol, houve um ponto mínimo de permeação ( $C_{DA} = 1,0$  mg/mL, permeabilidade = 1,0 Barrer) e logo após este evento ocorreu um aumento da permeabilidade muito próximo aos obtidos nas membranas de PEBAx pura.

O efeito contrário foi observado para a permeabilidade do  $CH_4$  na concentração de 70% etanol, onde a permeabilidade apresentou uma queda, então um ponto máximo em  $C_{DA} = 1,0$  mg/mL, logo após voltou a cair. Na concentração de 50% de etanol, houve uma redução da permeabilidade comparada com o PEBAx puro, porém, esses valores aumentaram conforme  $C_{DA}$  também aumentava. A concentração de 30% mostrou um aumento na  $C_{DA} = 0,5$  mg/mL, porém com o aumento da  $C_{DA}$  houve uma redução acentuada na permeabilidade de  $CH_4$ .

Já a permeabilidade do  $CO_2$  parece ter reduzido ainda mais com a adição da dopamina na matriz, em  $C_{ETANOL} = 70\%$  a queda foi acontecendo conforme o aumento

de  $C_{DA}$ . Nas concentrações de 50% e 30% de etanol, também houve uma queda até a  $C_{DA} = 1,5$  mg/mL, porém com um aumento mais acentuado na  $C_{ETANOL} = 50\%$

A Figura 31b mostra a seletividade dos pares de gases, para  $CH_4/N_2$ , houve um aumento considerável na  $C_{DA} = 1,0$  mg/mL, para todas as concentrações de etanol, e também em  $C_{DA} = 0,5$  mg/mL na concentração de 30% de etanol. Para  $CO_2/CH_4$  houve uma queda continua conforme o aumento de  $C_{DA}$  na concentração de 70% etanol, uma variação com um ponto mínimo em  $C_{DA} = 1,0$  mg/mL na concentração de 50% e uma redução seguida de um aumento conforme a  $C_{DA}$  aumentava na para 30% de etanol .

Para os pares de gases  $CO_2/N_2$ , houve um ponto máximo de crescimento em  $C_{DA} = 1,0$  mg/mL, com um aumento de 72%, 12% e 20% nas concentrações de 70%, 50% e 30% respectivamente, comparados com os valores de PEBAX puros nas suas distintas composições. No restante dos resultados houve uma queda de seletividade conforme o aumento de  $C_{DA}$  em todas as concentrações, com exceção de um aumento para  $C_{DA} = 0,5$  mg/mL na concentração de 30% de etanol.

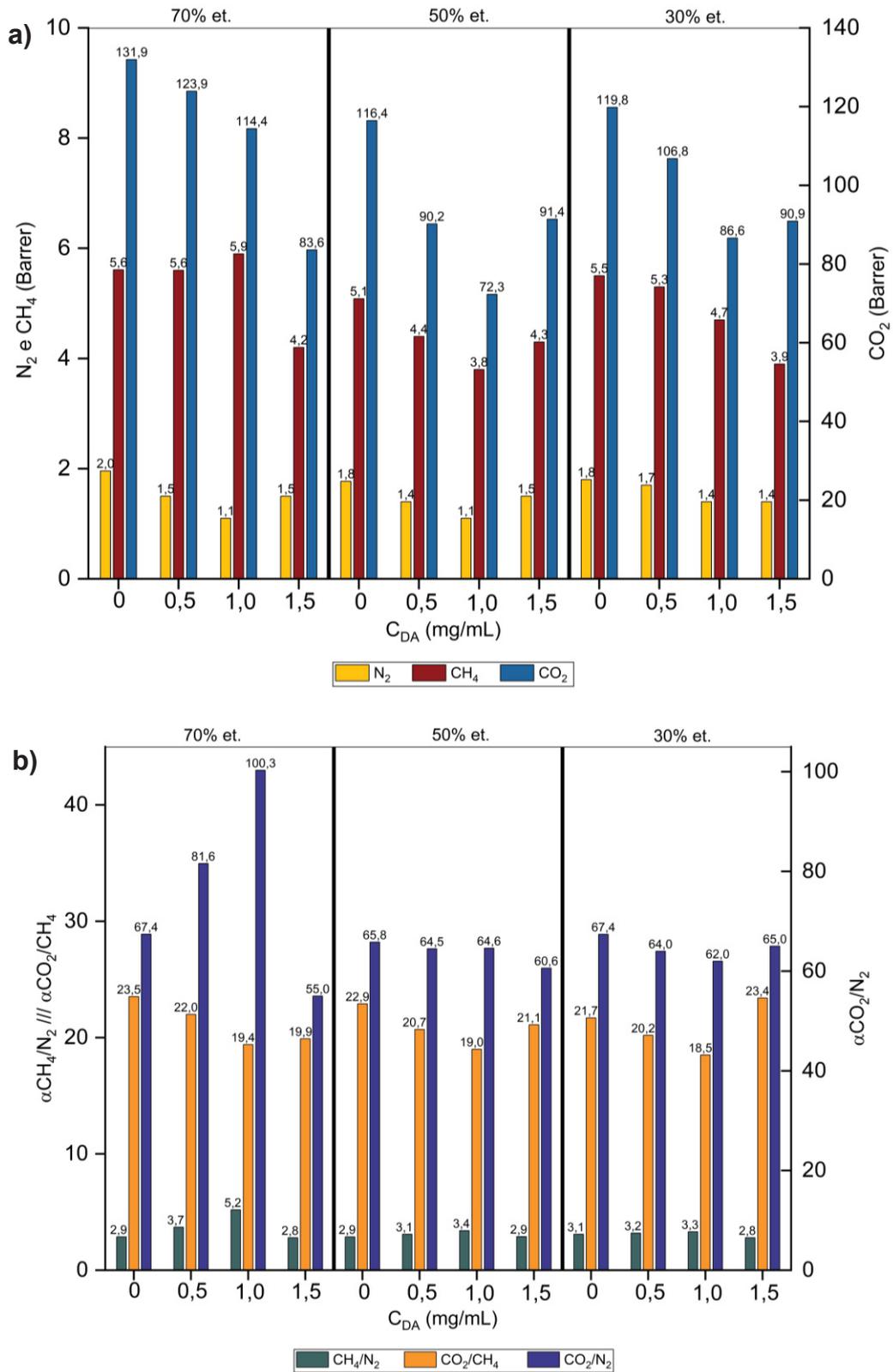
Os ensaios de permeabilidade e seletividade também foram realizados para a pressão e alimentação de 15 bar, os dados estão apresentados na Tabela 12, seguido dos gráficos para esses valores na Figura 32.

Tabela 12 – Dados de permeabilidade e seletividades para membranas de PEBAX-PDA para 15 bar

$C_{ETANOL}$ (%)	$C_{DA}$ (mg/mL)	Permeabilidade (Barrer)			Seletividade		
		$N_2$	$CH_4$	$CO_2$	$CO_2/N_2$	$CO_2/CH_4$	$CH_4/N_2$
70	0	2,0	5,6	131,9	67,4	23,5	2,9
	0,5	1,5	5,6	123,9	81,6	22	3,7
	1	1,1	5,9	114,4	<b>100,3</b>	<b>19,4</b>	<b>5,2</b>
	1,5	1,5	4,2	83,6	55	19,9	2,8
50	0	1,8	5,1	116,4	65,8	22,9	2,9
	0,5	1,4	4,4	90,2	64,5	20,7	3,1
	1	1,1	3,8	72,3	<b>64,6</b>	<b>19</b>	<b>3,4</b>
	1,5	1,5	4,3	91,4	60,6	21,1	2,9
30	0	1,8	5,5	119,8	67,4	21,7	3,1
	0,5	1,7	5,3	106,8	64	20,2	3,2
	1	1,4	4,7	<b>86,6</b>	<b>62</b>	<b>18,5</b>	<b>3,3</b>
	1,5	1,4	3,9	90,9	65	23,4	2,8

Fonte: a autora.

Figura 32 - Relação das alterações de (a) permeabilidade e (b) seletividade com adição de dopamina para 15 bar de pressão.



Fonte: a autora.

A relação de permeabilidade apresentada na Figura 32a, demonstrou comportamento semelhante para a permeabilidade de  $N_2$  em 10 bar na  $C_{ETANOL} = 70\%$ , porém a taxa de redução foi menor em todas as concentrações, também apresentado um valor mínimo na  $C_{DA} = 1,0$  mg/mL.

Os dados foram bastante semelhantes também para a  $C_{ETANOL} = 50\%$ , onde os valores apresentaram uma mínima redução em  $C_{DA} = 1,0$  mg/mL, e logo após um acréscimo, já em  $C_{ETANOL} = 30\%$  houve uma queda conforme o aumento de  $C_{DA}$ , porém não teve o mínimo apresentado em  $C_{DA} = 1,0$  mg/mL, ou seja, a permeabilidade baixou, porém, se manteve com o aumento de  $C_{DA}$ .

Para o  $CH_4$ , onde foi associado uma redução de permeabilidade com o aumento da pressão com o material puro, foi possível observar que na  $C_{ETANOL} = 70\%$  a permeabilidade permaneceu constante com a adição de  $C_{DA} = 0,5$  mg/mL, teve um leve aumento em  $C_{DA} = 1,0$  mg/mL seguido de uma redução considerável em  $C_{DA} = 1,5$  mg/mL.

Na  $C_{ETANOL} = 50\%$ , houve uma redução em todas as  $C_{DA}$ , porém em  $C_{DA} = 1,0$  mg/mL apresentou o ponto mínimo seguido de um aumento em  $C_{DA} = 1,5$  mg/mL, com um valor semelhante ao obtido em  $C_{DA} = 0,5$  mg/mL. Na  $C_{ETANOL} = 30\%$  ocorreu uma redução da permeabilidade conforme o aumento de  $C_{DA}$ .

O aumento da permeabilidade de  $CO_2$  está relacionado com o aumento da pressão, porém, em a adição de dopamina fez com que a permeabilidade do gás diminuísse conforme o aumento de  $C_{DA}$  para a  $C_{ETANOL} = 70\%$ . Para as  $C_{ETANOL}$  de 50% e 30% também verificou uma queda, com o ponto mínimo em  $C_{DA} = 1,0$  mg/mL seguido de um aumento em  $C_{DA} = 1,5$  mg/mL.

As seletividades apresentadas na Figura 32b, para o par de gás  $CH_4/N_2$  demonstraram um aumento nas  $C_{DA} = 0,5$  mg/mL e 1,0 mg/mL e um redução na  $C_{DA} = 1,5$  mg/mL para todas as  $C_{ETANOL}$ , como a redução da permeabilidade do  $CH_4$  pode estar relacionada com o aumento da pressão, o aumento apresentado nas diferentes concentrações, podem estar associados com a PDA.

Para  $CO_2/CH_4$  o aumento de pressão ocasionou um aumento também na seletividade em todas as  $C_{ETANOL}$ , porém a adição da PDA fez com que esses valores reduzissem com um mínimo em  $C_{DA} = 1,0$  mg/mL e logo após apresentaram um aumento em  $C_{DA} = 1,5$  mg/mL.

Na seletividade de  $\text{CO}_2/\text{N}_2$ , na  $C_{\text{ETANOL}} = 70\%$  houve um aumento de seletividade à medida que a  $C_{\text{DA}}$  aumentasse, além disto, a  $C_{\text{DA}} = 0,5 \text{ mg/mL}$  apresentou aumento de 78% com o aumento da pressão de 10 para 15 bar comparado com um aumento 6 % para  $C_{\text{DA}} = 1,0 \text{ mg/mL}$ . Entretanto, esses valores subiram 21 % e 48% comparados com o valor de PEBAX puro. Porém, ao aumentar a  $C_{\text{DA}}$  ainda mais, a seletividade apresentou uma queda expressiva.

Nas  $C_{\text{ETANOL}} = 50$  e 30%, as seletividades aumentaram com o aumento da pressão, porém não tiveram grandes variações com a adição da PDA, se mantendo semelhantes aos valores obtidos para as matrizes sem adição de PDA, diferente da pressão de 10 bar, que essa variação se mostrou mais inconstantes.

#### 5.2.5.2.1 Relação da polidopamina no transporte de gases

Os resultados mostram que a PDA influencia as propriedades de transporte de gases nas membranas, onde a incorporação da PDA geralmente reduz a permeabilidade do gás devido a sua interação com as moléculas de gases.

Embora o efeito do PDA possa ser explicado pelas interações com diferentes gases, os resultados apresentados nas Tabelas 11 e 12, mostram que outros efeitos podem influenciar as propriedades de transporte de gás, já que o aumento da  $C_{\text{DA}}$  não leva a uma maior seletividade.

De acordo com Dong et al. (2016) as inúmeras ligações de  $\text{OH}^-$  e a presença dos grupos amina na PDA, apresenta forte interação com as moléculas de  $\text{CO}_2$ , podendo efetivamente facilitar o seu transporte. Assim, considerando que a PDA interage com  $\text{CO}_2$  e  $\text{CH}_4$ , mas não com  $\text{N}_2$ , pode-se afirmar que a permeabilidade dos dois gases que interagem com a PDA é influenciada tanto pelo modelo de solução-difusão quanto pelo modelo de transporte facilitado que surge da interação com a PDA, enquanto a permeabilidade  $\text{N}_2$  é mais influenciada pelo modelo de solução-difusão. (ISANEJAD; AZIZI; MOHAMMADI, 2017)

Com base no mecanismo de transporte facilitado, a incorporação da PDA deve aumentar a seletividade de  $\text{CO}_2/\text{N}_2$ , pois interage com o  $\text{CO}_2$  e não com o  $\text{N}_2$ . Embora a interação entre PDA e  $\text{CO}_2$  influencie a permeabilidade do PEBAX e possivelmente a seletividade, o aumento  $C_{\text{DA}}$  deve resultar em uma maior

seletividade. O fato de que a seletividade aumenta apenas para amostras PEBAX/PDA - 1,0 mg/mL indica que a PDA tem outros efeitos no PEBAX.

Além disto, a estrutura cristalina das membranas PEBAX/PDA é claramente diferente da estrutura cristalina de PEBAX. Os resultados do DRX indicam que as membranas PEBAX/PDA têm estruturas com espaçamento maiores do que PEBAX puro. Os resultados do DSC são semelhantes aos resultados obtidos por Bai et al. (2015) que mostram que líquidos iônicos podem influenciar a cristalização do PEBAX induzindo uma cristalização secundária que leva a uma estrutura mais aberta ou menos ordenada.

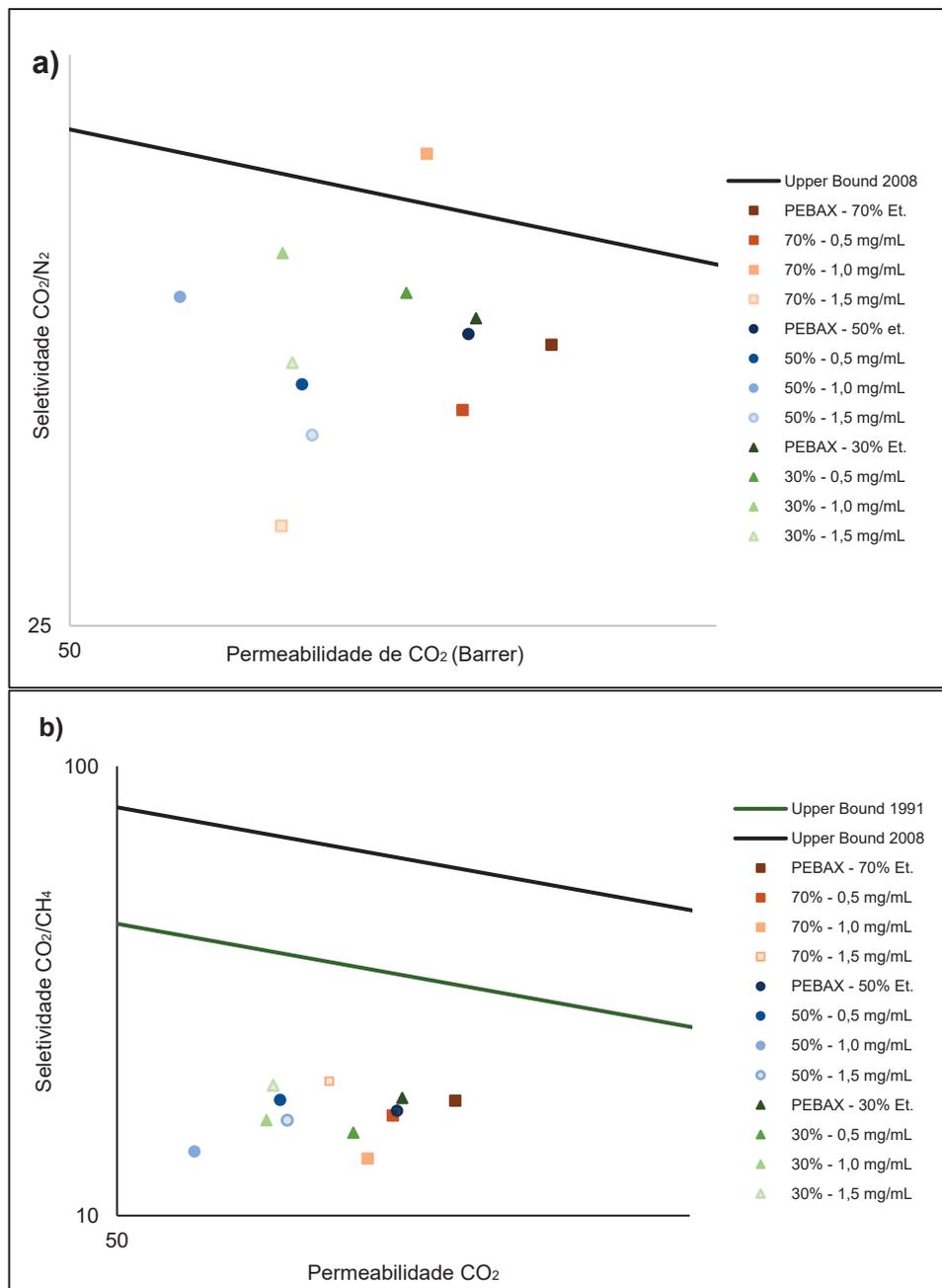
Com base em nas análises de DRX e DSC, os resultados poderiam ser explicados pelo efeito do PDA na cristalização do PEBAX. A incorporação da PDA cria uma estrutura mais aberta que dependendo da  $C_{DA}$ , pode ter uma seletividade muito alta para  $N_2$ . A membrana é mais seletiva para  $N_2$  do que  $CH_4$  porque tanto PEBAX quanto PDA interagem mais com  $CH_4$  do que  $N_2$ , o que significa que o efeito sobre a cristalinidade terá mais influência na permeabilidade do  $N_2$  por causa do efeito na difusão. (DONG et al., 2016)

Outro fator interessante, é que os dados de ensaios de MEV, DRX, e DSC mostraram uma tendência das membranas com  $C_{DA} = 1,0$  mg/mL apresentar um aprimoramento da permeabilidade dos gases, o que foi perceptível nos ensaios de permeação.

#### 5.2.6 Desempenho das membranas no *Upper Bound*

O desempenho das membranas na separação de gases foram analisados a partir da aplicação das constantes definidas nos estudos de Robeson. A partir da Equação 3, foram plotados os gráficos relacionando a seletividade e permeabilidade para cada pressão com a linha de limite superior (*Upper Bound*) estabelecido por Robeson em 1991 para  $CO_2/CH_4$  e 2008 para  $CO_2/CH_4$  e  $CO_2/N_2$ . A Figura 33 apresenta os dados para a pressão de 10 bar.

Figura 33 – *Upper Bound* para pressão de 10 bar relacionando (a)  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  e (b)  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$



Fonte: a autora.

Os dados da Figura 33a mostram que o  $C_{\text{DA}}=1,0$  mg/mL para  $C_{\text{ETANOL}}=70\%$  foi o melhor resultado mostrando propriedades superior a linha de *Upper Bound*, os valores para as membranas de  $C_{\text{ETANOL}}=30\%$  puras e na  $C_{\text{DA}}=0,5$  mg/mL e 1,0 mg/mL, também ficaram próximas a linha.

A Figura 33b mostra que a seletividade de  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  matem uma distância maior das linhas, isso já era esperado, tendo em vista que a PDA reduz a seletividade

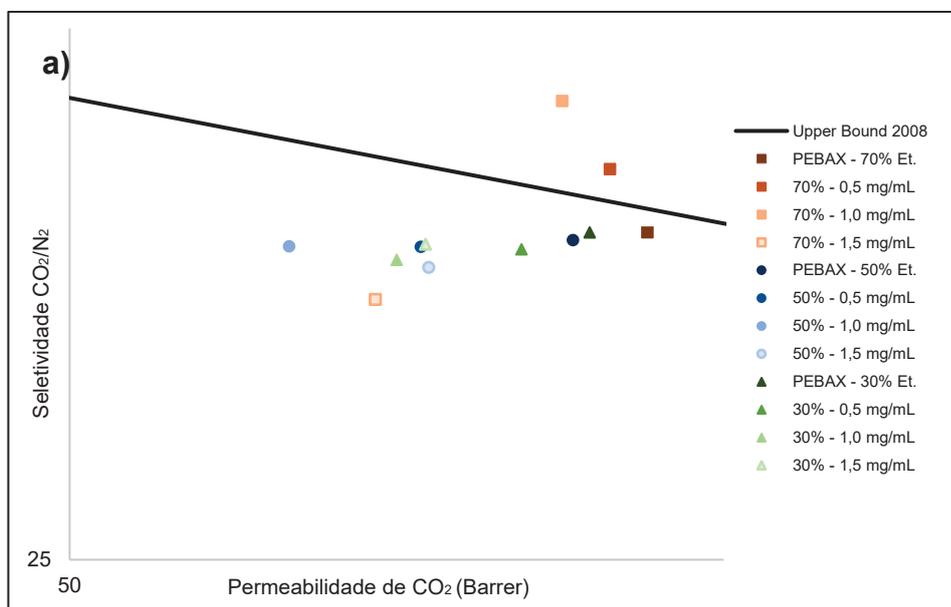
para todas as membranas de todas as concentrações de etanol. Os valores obtidos para a pressão de 15 bar estão apresentados na Figura 34.

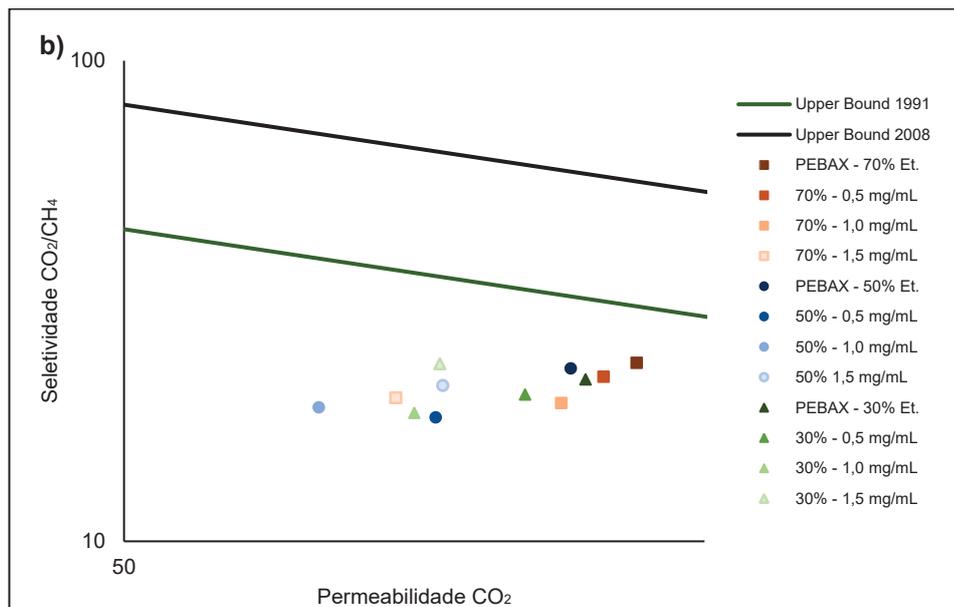
A Figura 34a , mostra que o aumento da pressão fez com que as membranas de  $C_{DA} = 0,5 \text{ mg/mL}$  e  $1,0 \text{ mg/mL}$  para a  $C_{ETANOL} = 70\%$  ultrapassassem a linha *Upper Bound* . Além disto, os valores obtidos para as outras membranas também apresentaram uma aproximação da linha, e sua inclinação para o lado direito do gráfico confirma o aumento da permeabilidade em relação a pressão.

Resultados semelhantes foram apresentados na Figura 34b, com os dados mais próximos ao lado direito e uma distância menor da linha comparada com os valores obtidos para a pressão de 10 bar.

Os dados demonstram que a PDA apresentou uma seletividade ideal superior a *Upper Bound* em três pontos na concentração de 70% de etanol, melhorando a relação de seletividade entre  $\text{CO}_2/\text{N}_2$ , isso demonstra que a incorporação da PDA apesar de causar uma redução de  $\text{CO}_2$ , teve um efeito simultâneo devido a uma taxa de redução ainda maior de  $\text{N}_2$ .

Figura 34 - *Upper Bound* para pressão de 15 bar relacionando (a)  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  e (b)  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$





Fonte: a autora.

Os dados demonstram que a PDA apresentou uma seletividade ideal superior a *Upper Bound* em três pontos na concentração de 70% de etanol, melhorando a relação de seletividade entre  $\text{CO}_2/\text{N}_2$ , isso demonstra que a incorporação da PDA apesar de causar uma redução de  $\text{CO}_2$ , teve um efeito simultâneo devido a uma taxa de redução ainda maior de  $\text{N}_2$ .

Todavia, apesar de não haver um gráfico de *Upper Bound* para os pares de gases  $\text{CH}_4/\text{N}_2$ , somente para o seu inverso  $\text{N}_2/\text{CH}_4$ , devido ao coeficiente de difusão diminuir com o aumento do diâmetro cinético ( $d=3,87 \text{ \AA}$  para  $\text{CH}_4$  e  $d= 3,64 \text{ \AA}$  para  $\text{N}_2$ ), entretanto, o PEBAX apresenta uma afinidade maior com  $\text{CH}_4$ , assim, sua permeabilidade torna-se maior.

É importante ressaltar que a seletividade de  $\text{CH}_4/\text{N}_2$  teve um aumento de aproximadamente 130% e 80% para 10 e 15 bar na  $C_{DA}= 1,0 \text{ mg/mL}$  em membranas compostas de 70% etanol, pois apresentaram um aumento na permeabilidade de  $\text{CH}_4$  e da seletividade entre  $\text{CH}_4/\text{N}_2$ , ou seja, não apresentou o efeito de *trade-off*. Também foi observado um aumento de permeação em quase todas as membranas que tiveram adição de dopamina, independente da sua concentração. (GUAN et al., 2017)

Esses resultados são notáveis, pois a separação desses gases é muito difícil devido à proximidade dos diâmetros cinéticos e sua semelhança na polaridade, além do efeito de *trade-off*. Um exemplo prático disto seria o gás de leito de carvão, que

apesar de apresentar o CH<sub>4</sub> como principal componente, tem uma baixa utilização devido a impureza predominante de N<sub>2</sub>. (GUAN et al., 2017)

Além disto, o CH<sub>4</sub> é considerado uma fonte de energia mais limpa do que o petróleo e o carvão, assim, esses resultados devem ser analisados com mais detalhes para averiguar a utilização da PDA para este tipo de situação, tendo em vista a importância da utilização deste gás e o seu impacto ambiental.

### 5.2.7 Desempenho das membranas comparados com outros trabalhos

Para analisar a relevância dos resultados obtidos neste trabalho estão apresentados na Tabela 13 alguns parâmetros de permeabilidade e seletividade dos gases em membranas de PEBAX funcionalizadas com alguns aditivos (MOF, ZIF, GO, entre outros) encontrados na literatura, e, também estão apresentados os melhores resultados deste estudo. Os solventes utilizados para o preparo das membranas foram solução de etanol água (70/30).

Tabela 13 – Dados de levantamento do PEBAX funcionalizados com aditivos em membranas para a separação de gases

C <sub>PEBAX</sub> <sup>®</sup> MH-1657 (%)	Aditivo	P (bar)	T (°C)	Permeabilidade (Barrer)			Seletividade			Ref.
				N <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>	CH <sub>4</sub> /N <sub>2</sub>	
5	Ácido benzoico (5%)	10	35	1,4	4,7	129,1	92	27	3,4	[1]
5	MIL-53 (10%)	10	35	2,2	5,6	129,0	58,6	23,0	2,5	[2]
5	ZIF-8 (5%)	11	35	2,8	7,0	130	46,4	18,6	2,5	[3]
5	ZIF-67 (5%)	11	35	2,0	6,5	162,0	81,0	24,9	3,3	[3]
4	PEG-PEI-GO (10%)	2	30	2,3	6,0	145	63,0	24,2	2,6	[4]
5	Nanoesferas - PDA (10%)	2	30	2,2	5,4	94,6	43,0	17,5	2,5	[5]
5	Janus (PDA + Ag <sup>+</sup> ) -10%	2	30	2,6	5,8	150,4	57,82	25,9	2,2	[5]
4	Microesferas – PDA (5%)	1	30	-	3,8	69	-	18,2	-	[6]
3	PDA <i>in situ</i> - 0,5 mg/mL	15	35	1,5	5,6	123,9	81,6	22,0	3,7	[7]
3	PDA <i>in situ</i> - 1,0 mg/mL	10	35	1,0	6,9	91,7	94,6	13,4	7,1	[7]
3	PDA <i>in situ</i> - 1,5 mg/mL	15	35	1,1	5,9	114,4	100,3	19,4	5,2	[7]

[1] (MESHKAT; KALIAGUINE; RODRIGUE, 2019)

[2] (MESHKAT; KALIAGUINE; RODRIGUE, 2018)

[3] (MESHKAT; KALIAGUINE; RODRIGUE, 2020)

[4] (LI, X. et al., 2015)

[5] (ZHOU et al., 2015)

[6] (LIU, Yuanyuan et al., 2017)

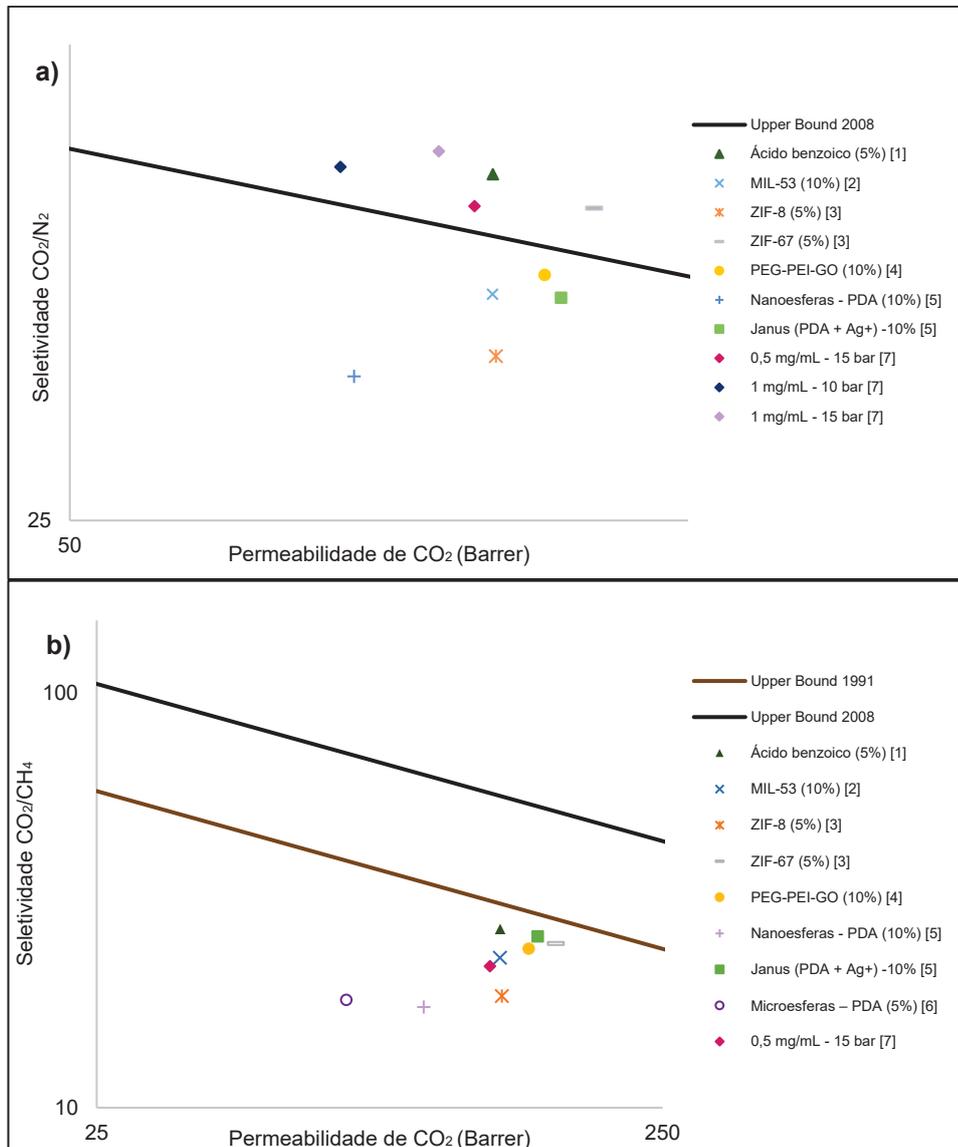
[7] Este trabalho

Fonte: a autora.

Os dados da Tabela 13, apresentaram resultados equivalentes entre a permeabilidade de  $\text{CO}_2$  e a seletividade de  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  para dois casos neste trabalho, devido a visível redução da permeabilidade de  $\text{N}_2$ , essa equivalência não é observada nos resultados de outros autores.

A permeabilidade de  $\text{CH}_4$  ficou dentro da faixa obtida nos outros trabalhos, assim como a seletividade entre  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$ , entretanto, mais uma vez é notável o aumento da seletividade de  $\text{CH}_4/\text{N}_2$  comparado com os valores de outros trabalhos. Foi esquematizado um gráfico relacionando esses valores com o *Upper Bound* para os diferentes pares de gases, como mostra a Figura 35.

Figura 35 - *Upper Bound* para comparação com outros trabalhos para (a)  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  e (b)  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$



Fonte: a autora.

A Figura 35a mostra que apenas as membranas que utilizaram aditivos como Ácido Benzoico (5%) [1] e ZIF-67 (5%) [3] apresentaram uma relação de seletividade e permeabilidade acima da linha de Upper Bound, assim como os dados obtidos neste trabalho, onde o primeiro caso [1] foi semelhante aos dados obtidos, na qual a redução da permeabilidade de N<sub>2</sub> teve maior efeito na seletividade, enquanto no segundo caso [3] o que causou esse efeito foi o aumento da permeabilidade de CO<sub>2</sub>. (MESHKAT; KALIAGUINE; RODRIGUE, 2018, 2020)

A Figura 35b mostra que o aumento da seletividade de CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> para o PEBAX não ocorre de forma tão fácil, já que nenhum dos valores, independente do enchimento conseguiu alcançar a linha, isso ocorre devido a afinidade de ambos os gases com o copolímero, assim, consequentemente as propriedades intrínsecas do aumento da permeabilidade (para a maioria dos casos dos dois gases) causam uma redução na seletividade, ou seja, ocorre o trade-off. (PARK et al., 2017)

Além disto, outros trabalhos que utilizaram a PDA em forma de nanoesferas modificadas com Ag<sup>+</sup> para a formação de partículas Janus [5], e na produção de microesferas para incorporação na matriz polimérica do PEBAX [6], apresentaram resultados abaixo da *Upper Bound*, porém, esses ensaios foram realizados em baixa pressão (1 e 2 bar), o que indica que o aumento da pressão poderia elevar esses valores acima da linha. (LIU, Yuanyuan et al., 2017; ZHOU et al., 2015)

Isto pode significar que a incorporação da PDA na matriz polimérica do PEBAX causam efeitos consideráveis na propriedade de transporte de gases, independente da sua forma de incorporação, já que a PDA é um material versátil e de alta biocompatibilidade, podendo ser utilizado de várias maneiras, até mesmo na polimerização *in situ* na própria matriz polimérica, garantindo assim uma boa dispersão e resultados satisfatórios em relação a separação de gases.

## 6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Tendo em vista os resultados deste trabalho, o desenvolvimento de tecnologias utilizando a PDA para alterar a capacidade de materiais principalmente na área de membranas de matriz mista pelo método de polimerização *in situ*, pode trazer vários benefícios. Entretanto, sugere-se para estudos futuros maiores pesquisas e testes com esse material, entre eles:

- 1) Utilização de outros solventes e/ou misturas de solventes na produção das membranas, tendo em vista a alta biocompatibilidade e facilidade de produção da PDA, podendo se adaptar ao processo de preparação de membranas.
- 2) Alterar variantes do processo como a temperatura, tempo de reação, entre outros.
- 3) Analisar de forma mais profunda os efeitos da PDA na estrutura do PEBAX.
- 4) O desenvolvimento de novos estudo da polimerização *in situ* da PDA em outros polímeros.

## 7. CONCLUSÕES

Os resultados relacionados com a síntese de PDA e produção das membranas apresentaram metodologias de fácil reprodutibilidade, simplicidade de preparo sem o uso de solventes agressivos. O PEBAX apresenta uma dissolução simples e rápida na solução de etanol/água, além da fácil obtenção da PDA a partir do processo de polimerização da dopamina, apresentando versatilidade e compatibilidade tanto com os solventes quanto com o próprio PEBAX.

O uso de diferentes concentrações de solventes na produção de membranas e PDA se mostraram eficazes, não alterando a natureza densa do PEBAX, e agindo no tamanho de partículas e dispersão da PDA, resultados fundamentados através dos ensaios de MEV.

Além da morfologia, a incorporação da PDA na matriz do PEBAX pelo método *in situ* também puderam ser confirmadas pelos dados de FTIR que apresentou pequenas variações dentro do espectro da PDA, corroborando com dados de DSC e DRX que mostraram a influência da PDA na cristalização do PEBAX, gerando uma estrutura que tem maior espaçamento “d” que influencia o transporte de gases.

A presença de PDA nas membranas reduziu a permeabilidade do gás CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> para todas as composições, enquanto a permeabilidade de N<sub>2</sub> foi dependente da concentração do solvente e também da concentração de dopamina. A atuação da PDA na cristalização pode criar uma estrutura cristalina local que seja mais seletiva para a N<sub>2</sub>. A morfologia das amostras com maior seletividade é claramente diferente das outras membranas que sustentam a ideia de que a PDA afeta a cristalização do PEBAX.

Obteve-se três resultados com uma seletividade ideal para  $\text{CO}_2/\text{N}_2$ , para  $C_{\text{DA}} = 0,5 \text{ mg/mL}$  para 15 bar e  $C_{\text{DA}} = 1,0 \text{ mg/mL}$  para ambas as pressões, esses valores foram melhores do que a membrana de PEBAIX pura e ultrapassaram a linha de *Upper Bound*. Também foram encontrados resultados satisfatórios para  $\text{CH}_4/\text{N}_2$ , com aumentos de até 130% comparados com o PEBAIX puro.

Por fim, este estudo comprovou que é possível realizar a polimerização *in situ* da PDA dentro na matriz de PEBAIX utilizando solventes de baixo custo e toxicidade que apresentaram resultados satisfatórios para a separação de  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  e  $\text{CH}_4/\text{N}_2$ .

Ademais, entende-se a importância de impulsionar o estudo de novos compósitos, principalmente abrangendo a nanotecnologia e biotecnologia, que tem cada vez mais espaços no desenvolvimento de diversas áreas, abrindo caminhos para a geração de materiais mais eficientes e compatíveis.

Por fim, pretende-se contribuir com a comunidade científica na publicação de artigos que visam melhorias no processo de separação de gases, tendo em vista a ampliação de novas pesquisas no cenário atual de membranas. E também, fortalecer a busca por energias limpas cooperando com a sustentabilidade e redução de gases prejudiciais a atmosfera e meio ambiente.

## 8. REFERÊNCIAS

- AMIN, D. R. et al. Size control and fluorescence labeling of polydopamine melanin-Mimetic nanoparticles for intracellular imaging. **Biomimetics**, v. 2, n. 3, 1 set. 2017.
- AZIZI, N. et al. Effect of TiO<sub>2</sub> loading on the morphology and CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation performance of PEBAX-based membranes. **Frontiers of Chemical Science and Engineering**, v. 13, n. 3, p. 517–530, 1 set. 2019.
- BAI, Y. et al. Effect of the ionic liquid [bmim]PF<sub>6</sub> on the nonisothermal crystallization kinetics behavior of poly(ether-b-amide). **Journal of Applied Polymer Science**, v. 132, n. 25, 1 jul. 2015.
- BAKER, R. W.; LOW, B. T. Gas separation membrane materials: A perspective. **Macromolecules**, v. 47, n. 20, p. 6999–7013, 28 out. 2014.
- BALL, V. et al. Kinetics of polydopamine film deposition as a function of pH and dopamine concentration: Insights in the polydopamine deposition mechanism. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 386, n. 1, p. 366–372, 15 nov. 2012.
- BARCLAY, T. G. et al. **Versatile Surface Modification Using Polydopamine and Related Polycatecholamines: Chemistry, Structure, and Applications. Advanced Materials Interfaces**. [S.l.]: Wiley-VCH Verlag. , 9 out. 2017.
- BATUL, R. et al. Recent progress in the biomedical applications of polydopamine nanostructures. **Biomaterials Science**, v. 5, n. 7, 1 jul. 2017.
- BERNARDO, P.; CLARIZIA, G. Enhancing gas permeation properties of Pebax® 1657 membranes via polysorbate nonionic surfactants doping. **Polymers**, v. 12, n. 2, 1 fev. 2020.
- BRADU, P. et al. Recent advances in green technology and Industrial Revolution 4.0 for a sustainable future. **Environmental Science and Pollution Research**, 2022.
- CANEVAROLO, S. v. **CIÊNCIA DOS POLÍMEROS Um texto básico para tecnólogos e engenheiros 3ª edição-3ª reimpressão Revisada e ampliada**. . [S.l.: s.n.], 2002. Disponível em: <www.artliber.com.br>.
- CESTEROS, L. C. A simple and green procedure to prepare poly(ethylene glycol) networks: Synthesis and properties. **Green Chemistry**, v. 13, n. 1, p. 197–206, 10 jan. 2011.
- CHENG, W. et al. Versatile Polydopamine Platforms: Synthesis and Promising Applications for Surface Modification and Advanced Nanomedicine. **ACS Nano**, v. 13, n. 8, p. 8537–8565, 27 ago. 2019.
- CHOUDALAKIS, G.; GOTSIS, A. D. **Free volume and mass transport in polymer nanocomposites. Current Opinion in Colloid and Interface Science**. [S.l.: s.n.]. , jun. 2012.

CLARIZIA, G.; BERNARDO, P. **A Review of the Recent Progress in the Development of Nanocomposites Based on Poly(ether-block-amide) Copolymers as Membranes for CO<sub>2</sub> Separation.** *Polymers*. [S.I.]: MDPI. , 1 jan. 2022.

COHEN, M. H.; TURNBULL, D. Molecular transport in liquids and glasses. **The Journal of Chemical Physics**, v. 31, n. 5, p. 1164–1169, 1959.

COSKUN, H. et al. Chemical vapor deposition - based synthesis of conductive polydopamine thin-films. **Thin Solid Films**, v. 645, p. 320–325, 1 jan. 2018.

COWIE, J. M. G.; ARRIGHI, V. **POLYMERS: Chemistry and Physics of Modern Materials**. Third ed. [S.I.]: CRC Press and Taylor & Francis Group , 2007.

CUMMINS, C. et al. **Enabling future nanomanufacturing through block copolymer self-assembly: A review.** *Nano Today*. [S.I.]: Elsevier B.V. , 1 dez. 2020.

DELLA VECCHIA, N. F. et al. Built-block diversity in polydopamine underpins a multifunctional eumelanin-type platform tunable through a quinone control point. **Advanced Functional Materials**, v. 23, n. 10, p. 1331–1340, 13 mar. 2013.

DING, Y. H.; FLOREN, M.; TAN, W. Mussel-inspired polydopamine for bio-surface functionalization. **Biosurface and Biotribology**, v. 2, n. 4, p. 121–136, dez. 2016.

DONG, L. et al. Multi-functional polydopamine coating: Simultaneous enhancement of interfacial adhesion and CO<sub>2</sub> separation performance of mixed matrix membranes. **New Journal of Chemistry**, v. 40, n. 11, p. 9148–9159, 2016.

DROZAK, J.; BRYŁA, J. [Dopamine: not just a neurotransmitter]. **Postepy higieny i medycyny doswiadczalnej (Online)**, v. 59, 2005.

EIRAS, D.; LABRECHE, Y.; PESSAN, L. A. Ultem®/ZIF-8 mixed matrix membranes for gas separation: Transport and physical properties. **Materials Research**, v. 19, n. 1, p. 220–228, 1 jan. 2016.

FALLAHI, C.; MORADI, S.; BEHBAHANI, R. M. **The Synthesis and Implementation of Pebax/PEG 400/NH<sub>2</sub>-MIL125 Nanocomposite Membranes to Separate CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>.** *Chemical Engineering Iranian Journal of Oil & Gas Science and Technology*. [S.I: s.n.], 2019. Disponível em: <<http://ijogst.put.ac.ir>>.

FARASHI, Z. et al. Improving CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation efficiency of Pebax-1657 membrane by adding Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles in its matrix. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, v. 72, 1 dez. 2019.

FARASHI, Z.; AZIZI, N.; HOMAYOON, R. Applying Pebax-1657/ZnO mixed matrix membranes for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation. **Petroleum Science and Technology**, v. 37, n. 24, p. 2412–2419, 17 dez. 2019.

FARD, A. K. et al. **Inorganic membranes: Preparation and application for water treatment and desalination.** *Materials*. [S.l.]: MDPI AG. , 5 jan. 2018.

FREEMAN, B. D. Basis of permeability/selectivity tradeoff relations in polymeric gas separation membranes. *Macromolecules*, v. 32, n. 2, p. 375–380, 26 jan. 1999.

GUAN, P. et al. Enhancement of gas permeability for CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub> separation membranes by blending SBS to Pebax polymers. *Macromolecular Research*, v. 25, n. 10, p. 1007–1014, 1 out. 2017.

GUO, Q. et al. Comparison of in situ and ex situ methods for synthesis of two-photon polymerization polymer nanocomposites. *Polymers*, v. 6, n. 7, p. 2037–2050, 2014.

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

HADDAD, F. et al. **Dopamine and levodopa prodrugs for the treatment of Parkinson's disease.** *Molecules*. [S.l.]: MDPI AG. , 2018.

HANSEN, C. M. **HANSEN SOLUBILITY PARAMETERS: A User's Handbook.** 2nd ed. ed. [S.l.: s.n.], 2007.

HENSEMA, E. R. Polymeric Gas Separation Membranes. *Advanced Materials*, v. 6, p. 269–279, 1994.

HO, C. C.; DING, S. J. The pH-controlled nanoparticles size of polydopamine for anti-cancer drug delivery. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, v. 24, n. 10, p. 2381–2390, out. 2013.

HOSSEINZADEH BEIRAGH, H. et al. Synthesis and characterization of poly (ether-block-amide) mixed matrix membranes incorporated by nanoporous ZSM-5 particles for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation. *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*, v. 11, n. 4, p. 522–532, 1 jul. 2016.

ISANEJAD, M.; AZIZI, N.; MOHAMMADI, T. Pebax membrane for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation: Effects of various solvents on morphology and performance. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 134, n. 9, 5 mar. 2017.

IVERSEN, S. D.; IVERSEN, L. L. **Dopamine: 50 years in perspective.** *Trends in Neurosciences*. [S.l.: s.n.], maio 2007.

Jl, Y. L. et al. **Recent developments in polymeric nano-based separation membranes.** *Fundamental Research*. [S.l.]: KeAi Communications Co. , 1 mar. 2022.

JIANG, X.; WANG, Y.; LI, M. Selecting water-alcohol mixed solvent for synthesis of polydopamine nano-spheres using solubility parameter. *Scientific Reports*, v. 4, 14 ago. 2014.

JU, K. Y. et al. Bioinspired polymerization of dopamine to generate melanin-like nanoparticles having an excellent free-radical-scavenging property.

**Biomacromolecules**, v. 12, n. 3, p. 625–632, 14 mar. 2011.

KAMBLE, A. R.; PATEL, C. M.; MURTHY, Z. V. P. **A review on the recent advances in mixed matrix membranes for gas separation processes.**

**Renewable and Sustainable Energy Reviews**. [S.I.]: Elsevier Ltd. , 1 jul. 2021.

KHALILINEJAD, I.; KARGARI, A.; SANAEEPUR, H. Preparation and characterization of (Pebax 1657 + silica nanoparticle)/PVC mixed matrix composite membrane for CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> separation. **Chemical Papers**, v. 71, n. 4, p. 803–818, 1 abr. 2017.

KHOSRAVI, T.; OMIDKHAH, M. Preparation of CO<sub>2</sub> selective composite membranes using Pebax/CuBTC/PEG-ran-PPG ternary system. **Journal of Energy Chemistry**, v. 26, n. 3, p. 530–539, 1 maio 2017.

\_\_\_\_\_. Preparation of CO<sub>2</sub>-philic polymeric membranes by blending poly(ether-b-amide-6) and PEG/PPG-containing copolymer. **RSC Advances**, v. 5, n. 17, p. 12849–12859, 2015.

KOROS, W. J.; FLEMING, G. K. Membrane-based gas separation. **Journal of Membrane Sciences**, v. 83, p. 1–80, 1993.

LAKSHMINARAYANAN, R.; MADHAVI, S.; SIM, C. P. C. Oxidative Polymerization of Dopamine: A High-Definition Multifunctional Coatings for Electrospun Nanofibers - An Overview. **Dopamine - Health and Disease**. [S.I.]: InTech, 2018. .

LEE, H. et al. Mussel-Inspired Surface Chemistry for Multifunctional Coatings. **Science**, v. 318, n. 5849, p. 426–430, 19 out. 2007.

LEE, H. A.; PARK, E.; LEE, H. **Polydopamine and Its Derivative Surface Chemistry in Material Science: A Focused Review for Studies at KAIST.** **Advanced Materials**. [S.I.]: Wiley-VCH Verlag. , 2020.

LI, B. et al. Ultrathin and stable active layer of dense composite membrane enabled by poly(dopamine). **Langmuir**, v. 25, n. 13, p. 7368–7374, 7 jul. 2009.

LI, P. et al. High-Performance Multilayer Composite Membranes with Mussel-Inspired Polydopamine as a Versatile Molecular Bridge for CO<sub>2</sub> Separation. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 7, n. 28, p. 15481–15493, 22 jul. 2015.

LI, X. et al. Efficient CO<sub>2</sub> capture by functionalized graphene oxide nanosheets as fillers to fabricate multi-permselective mixed matrix membranes. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 7, n. 9, p. 5528–5537, 11 mar. 2015.

LIN, R. et al. **Metal organic framework based mixed matrix membranes: An overview on filler/polymer interfaces.** **Journal of Materials Chemistry A**. [S.I.]: Royal Society of Chemistry. , 2018.

LIU, Yanlan; AI, K.; LU, L. **Polydopamine and its derivative materials: Synthesis and promising applications in energy, environmental, and biomedical fields.** *Chemical Reviews*. [S.l.]: American Chemical Society. , 14 maio 2014.

LIU, Yuanyuan et al. Pebax–polydopamine microsphere mixed-matrix membranes for efficient CO<sub>2</sub> separation. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 134, n. 10, 10 mar. 2017.

LUO, H. et al. Facile synthesis of novel size-controlled antibacterial hybrid spheres using silver nanoparticles loaded with poly-dopamine spheres. *RSC Advances*, v. 5, n. 18, p. 13470–13477, 2015.

LV, H. L.; WANG, B. G.; KONG, Y. Prediction of solvent diffusivities in amorphous polymers by free-volume theory: Group contribution and PALS methods. *Polymer Journal*, v. 41, n. 12, p. 1049–1054, 2009.

MARTÍNEZ-IZQUIERDO, L. et al. Poly(ether-block-amide) copolymer membrane for CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> separation: The influence of the casting solution concentration on its morphology, thermal properties and gas separation performance. *Royal Society Open Science*, v. 6, n. 9, 2019.

MESHKAT, S.; KALIAGUINE, S.; RODRIGUE, D. Comparison between ZIF-67 and ZIF-8 in Pebax® MH-1657 mixed matrix membranes for CO<sub>2</sub> separation. *Separation and Purification Technology*, v. 235, 18 mar. 2020.

\_\_\_\_\_. Enhancing CO<sub>2</sub> separation performance of Pebax® MH-1657 with aromatic carboxylic acids. *Separation and Purification Technology*, v. 212, p. 901–912, 1 abr. 2019.

\_\_\_\_\_. Mixed matrix membranes based on amine and non-amine MIL-53(Al) in Pebax® MH-1657 for CO<sub>2</sub> separation. *Separation and Purification Technology*, v. 200, p. 177–190, 12 jul. 2018.

MINELLI, M. et al. CO<sub>2</sub> plasticization effect on glassy polymeric membranes. *Polymer*, v. 163, p. 29–35, 1 fev. 2019.

NUNES, S. P.; CAR, A. **From charge-mosaic to micelle self-assembly: Block copolymer membranes in the last 40 years.** *Industrial and Engineering Chemistry Research*. [S.l. s.n.]. , 23 jan. 2013.

PARK, H. B. et al. **Maximizing the right stuff: The trade-off between membrane permeability and selectivity.** *Science*. [S.l.]: American Association for the Advancement of Science. , 16 jun. 2017.

PATEL, K. et al. Polydopamine films change their physicochemical and antimicrobial properties with a change in reaction conditions. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 20, n. 8, p. 5744–5755, 2018.

PEREZ, E. v. et al. **Origins and evolution of inorganic-based and MOF-based mixed-matrix membranes for gas separations.** *Processes*. [S.l.]: MDPI AG. , 1 set. 2016.

RAHMAN, M. M. et al. Influence of temperature upon properties of tailor-made PEBAX® MH 1657 nanocomposite membranes for post-combustion CO<sub>2</sub> capture. **Journal of Membrane Science**, v. 469, p. 344–354, 1 nov. 2014.

RAHOUI, N. et al. Particles Size Estimation of Polydopamine Based Polymeric Nanoparticles Using Near-Infrared Spectroscopy Combined with Linear Regression Method. **American Journal of Analytical Chemistry**, v. 09, n. 05, p. 273–285, 2018.

RAMESH, N. et al. **Application of free-volume theory to self diffusion of solvents in polymers below the glass transition temperature: A review.** **Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics**. [S.l: s.n.], 1 dez. 2011.

ROBESON, L. M. Correlation of separation factor versus permeability for polymeric membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 62, p. 165–185, 13 fev. 1991.

ROBESON, L. M. The upper bound revisited. **Journal of Membrane Science**, v. 320, n. 1–2, p. 390–400, 15 jul. 2008.

SALOMÄKI, M. et al. Effects of pH and Oxidants on the First Steps of Polydopamine Formation: A Thermodynamic Approach. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 122, n. 24, p. 6314–6327, 21 jun. 2018.

SAMADDAR, P.; DEEP, A.; KIM, K. H. **An engineering insight into block copolymer self-assembly: Contemporary application from biomedical research to nanotechnology.** **Chemical Engineering Journal**. [S.l.]: Elsevier B.V., 15 jun. 2018.

SHARMA, P. et al. A stable polymeric chain configuration producing high performance PEBAX-1657 membranes for CO<sub>2</sub> separation. **Nanoscale Advances**, v. 1, n. 7, p. 2633–2644, 2019.

SOLE, B. B. et al. Preparation of mechanically strong poly (ether block amide)/Mercaptoethanol breathable membranes for biomedical applications. **Journal of Polymer Research**, v. 25, n. 9, 1 set. 2018.

SURYA MURALI, R. et al. Gas permeation behavior of pebax-1657 nanocomposite membrane incorporated with multiwalled carbon nanotubes. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 49, n. 14, p. 6530–6538, 21 jul. 2010.

VIETH, W. R.; HOWELL, J. M.; HSIEH, J. H. **Review paper DUAL SORPTION THEORY.** **Journal of Membrane Science**. [S.l: s.n.], 1976.

VRENTAS, J. S.; DUDA, J. L. **Diffusion in Polymer-Solvent Systems. I. Reexamination of the Free-Volume Theory.** **JOURNAL OF POLYMER SCIENCE Polymer Physics Edition**. [S.l: s.n.], 1977.

WANG, Y. et al. **Polymers of intrinsic microporosity for energy-intensive membrane-based gas separations.** **Materials Today Nano**. [S.l.]: Elsevier Ltd., 1 ago. 2018.

WANG, Yuanyuan et al. Effect of Fabrication and Operation Conditions on CO<sub>2</sub> Separation Performance of PEO-PA Block Copolymer Membranes. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 54, n. 29, p. 7273–7283, 29 jul. 2015.

WEI, Q. et al. Oxidant-induced dopamine polymerization for multifunctional coatings. **Polymer Chemistry**, v. 1, n. 9, p. 1430–1433, nov. 2010.

WU, M. et al. Adjustable synthesis of polydopamine nanospheres and their nucleation and growth. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 603, 20 out. 2020.

WU, T. F.; HONG, J. D. Synthesis of water-soluble dopamine-melanin for ultrasensitive and ultrafast humidity sensor. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 224, p. 178–184, 1 mar. 2016.

XU, Z.; HUANG, X.; WAN, L. **Surface engineering of Polymer Membranes**. [S.l.]: Springer-Verlag, 2009.

YANG, H. C. et al. Surface engineering of polymer membranes via mussel-inspired chemistry. **Journal of Membrane Science**, v. 483, p. 42–59, 1 jun. 2015.

YOU, I. et al. Polydopamine coating in organic solvent for material-independent immobilization of water-insoluble molecules and avoidance of substrate hydrolysis. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 46, p. 379–385, 25 fev. 2017.

YUE, Q. et al. A versatile ethanol-mediated polymerization of dopamine for efficient surface modification and the construction of functional core-shell nanostructures. **Journal of Materials Chemistry B**, v. 1, n. 44, p. 6085–6093, 28 nov. 2013.

YUEN, C. W. M. et al. Determining Functional Groups of Commercially Available Ink-Jet Printing Reactive Dyes Using Infrared Spectroscopy. **Research Journal of Textile and Apparel**, v. 9, n. 2, p. 26–38, 1 maio 2005.

ZHANG, Y.; XU, X. Machine learning glass transition temperature of polymers. **Heliyon**, v. 6, n. 10, 1 out. 2020.

ZHAO, D. et al. Gas separation properties of poly(amide-6-b-ethylene oxide)/amino modified multi-walled carbon nanotubes mixed matrix membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 467, p. 41–47, 1 out. 2014.

ZHOU, T. et al. Janus composite nanoparticle-incorporated mixed matrix membranes for CO<sub>2</sub> separation. **Journal of Membrane Science**, v. 489, p. 1–10, 1 set. 2015.