



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Rubiane Marta Mayer Ferreira

Modificação Pós-Polimerização da Poli(éter imida) ULTEM® 1000
Obtenção de membranas para separação de gases e relação estrutura/propriedade

Florianópolis

2022

Rubiane Marta Mayer Ferreira

Modificação Pós-Polimerização da Poli(éter imida) ULTEM® 1000
Obtenção de membranas para separação de gases e relação estrutura/propriedade

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em
Química da Universidade Federal de Santa Catarina para
a obtenção do título de Doutora em Química
Orientador: Prof. Dr. Thiago Ferreira da Conceição

Florianópolis

2022

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Mayer Ferreira, Rubiane Marta

Modificação pós-polimerização da poli(éter imida) Ultem 1000 : obtenção de membranas para separação de gases e relação estrutura/propriedade / Rubiane Marta Mayer Ferreira ; orientador, Thiago Ferreira Da Conceição, 2022. 160 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas, Programa de Pós-Graduação em Química, Florianópolis, 2022.

Inclui referências.

1. Química. 2. Modificação pós-polimerização. 3. Poli(éter imida) . 4. Relação estrutura/propriedade. 5. Permeabilidade a gás. I. Da Conceição, Thiago Ferreira. II. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós Graduação em Química. III. Título.

Rubiane Marta Mayer Ferreira

Modificação Pós-Polimerização da Poli(éter imida) ULTEM® 1000
Obtenção de membranas para separação de gases e relação estrutura/propriedade

O presente trabalho em nível de doutorado foi avaliado e aprovado por banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Prof.^a Dra. Maria Alice Witt

Pontifícia Universidade Católica do Paraná

Prof.^a Dra. Camila Fabiano de Freitas

Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Dr. Alan Ambrosi

Universidade Federal de Santa Catarina

Certificamos que esta é a **versão original e final** do trabalho de conclusão que foi julgado adequado para obtenção do título de doutor em Química.

Prof. Dr. Giovanni Finoto Caramori
Coordenador do Programa de Pós-Graduação

Prof. Dr. Thiago Ferreira da Conceição
Orientador(a)

Florianópolis, 2022

Este trabalho é dedicado ao meu querido esposo, minha mãe e aos meus queridos amigos.

AGRADECIMENTOS

Ao professor Thiago Ferreira da Conceição pela orientação, paciência nos momentos difíceis, por me dar liberdade de decisão no percurso do projeto, por sua contribuição no meu desenvolvimento profissional e pelas palavras de incentivo. Gratidão!

Ao professor Alexandre pelo imenso apoio pessoal e profissional e por todo o apoio no andamento do doutorado, principalmente no momento crítico da pandemia.

Aos professores Alan Ambrosi e Marco Di Luccio pela abertura e disponibilidade do laboratório LabSem para realização das análises de permeabilidade a gases. Uma imensa gratidão ao professor Alan pelo total apoio científico, me incluindo nas agendas concorridíssimas de uso do laboratório no período da pandemia, fornecimento de gases, do equipamento e ajuda nas discussões. Me senti como parte do grupo LabSem.

Agradeço ao professor Bruno Silveira pelo apoio fundamental para o desenvolvimento da tese com abertura do seu laboratório para realização de sínteses, fornecimento de gás, reagentes e equipamentos e troca de materiais. Gratidão!! Aos professores Miguel, Daniela, Adriana e Eduard pelo apoio no desenvolvimento do projeto, contribuições as quais me convence, cada vez mais, que pesquisa se desenvolve com parcerias.

Aos técnicos Eliene, Glauber e Nito pelas análises realizadas. Não poderia deixar de mencionar a Nathalia (carinhosamente Nati) que além do imenso apoio profissional a boa amizade que lembrarei com carinho para a vida.

Uma imensa gratidão ao Laboratório de Ressonância Magnética Nuclear da Universidade Federal de Goiás-UFG, em especial ao professor Luciano Lião, pela total disposição na realização das análises de ressonância no momento crítico da pandemia. Sou grata por ter sido sua aluna.

Agradeço imensamente aos colegas e amigos do POLIMAT pelo apoio, acolhimento, discussões de imensa contribuição, risadas que alegravam os dias tensos. Apesar das dificuldades no trajeto do doutorado, contar com o apoio e presença de vocês tornou os quatro anos menos pesado. Em especial, agradeço o imenso apoio com o uso de equipamentos, contatos e é claro a amizade dos amigos Rodrigo (carinhosamente Alemão), Marielle, Guiliana, Idijean, Adalberto (Júnior), Carla, Andressa e Carlos. Gratidão!

Agradeço a Diretora do ICET/CUA-UFMT Loyse Tussolini e ao SINTUF/MT pelo apoio no difícil processo de liberação para cursar o doutorado.

Agradeço aos queridos amigos Silvia, Monica, Eduardo, Bela, Jake e Rosana, a minha mãe e a minha querida madrinha Cida por sempre me apoiarem nos momentos tristes e vibrarem com minhas conquistas.

Ao meu esposo Ricardo Justino por toda a construção da nossa caminhada compartilhando tudo: trajeto da graduação, companheirismo nos momentos tensos de inserção no mercado de trabalho, mestrado, pela paciência no desgaste de morarmos distantes devido ao trabalho e toda cumplicidade e paciência durante o doutorado. Sem seu apoio, contribuição e dedicação, o caminho para construção desta tese teria sido muito mais difícil. Amor e gratidão!

RESUMO

A estratégia de modificação pós-polimerização para a obtenção de derivados de polímeros comerciais, apesar de ser bem conhecida e versátil, é pouco explorada em polímeros aromáticos de alto desempenho, como, por exemplo a poli(éter imida) (PEI). Entretanto, os anéis aromáticos presentes na estrutura química desses polímeros podem ser facilmente funcionalizados por meio de diferentes rotas sintéticas, o que possibilita a preparação de uma verdadeira “biblioteca” de derivados, utilizando diferentes rotas de modificações pós-polimerização. Nesta tese, é proposta a modificação pós-polimerização da poli(éter imida) ULTEM[®] 1000, empregando duas rotas de modificação. O primeiro capítulo traz a via de modificação por meio da reação de acilação de Friedel-Crafts, resultando em derivados com variados grupos laterais e graus de acilação. Os resultados mostram que ao se aumentar o grau de acilação e o tamanho do grupo acila a temperatura de transição vítrea diminui, seguindo uma relação linear, enquanto a estabilidade térmica não é significativamente afetada. Testes de permeabilidade a gás das membranas dos derivados acilados demonstram um aumento na permeabilidade de N₂ e CO₂ à medida que o grau de acilação aumenta. O segundo capítulo traz a segunda via de modificação que consistiu na nitração e posterior redução para obtenção de uma amina lateral que possibilitou o design de uma biblioteca de derivados contendo os seguintes grupos: bases de Schiff, azocomposto e imida lateral. Os resultados obtidos nessa segunda linha mostram o potencial da estratégia adotada para obter uma verdadeira biblioteca de polímeros a partir de métodos clássicos de química orgânica. Ademais, os resultados permitiram a determinação de interessantes relações entre a estrutura do polímero e propriedades óticas, térmicas e a solubilidade. Destaca-se a obtenção de derivados que apresentam fluorescência e a influência do grupo lateral na estabilidade térmica. Os resultados das duas rotas demonstraram o potencial da estratégia adotada para a construção de uma biblioteca de derivados que possibilita estabelecer uma relação estrutura-propriedade, membranas novas e mais eficientes (que a PEI pura) para separação de gases no caso da acilação, materiais fluorescentes entre várias outras possibilidades de aplicação que agregam a comunidade científica e a sociedade na produção de novos materiais partindo de um polímero conhecido.

Palavras-chave: modificação pós-polimerização; poli(éter imida); biblioteca de derivados; permeabilidade a gás.

ABSTRACT

The post-polymerization modification strategy to obtain derivatives of commercial polymers, although well known and versatile, is little explored in high performance aromatic polymers, such as poly(ether imide) (PEI). However, the aromatic rings present in its chemical structure of these polymers can be easily functionalized through different synthetic routes, which allows the preparation of a true “library” of derivatives, using different routes of post-polymerization modifications. In this thesis, the post-polymerization modification of poly(ether imide) ULTEM[®] 1000 is proposed, employing two modification routes. The first chapter brings the modification route through the Friedel-Crafts acylation reaction, resulting in derivatives with different side groups and degrees of acylation. The results show that when increasing the degree of acylation and the size of the acyl group, the glass transition temperature decreases following a linear relationship while the thermal stability is not significantly affected. Gas permeability tests of membranes of acylated derivatives demonstrate an increase in permeability to N₂ and CO₂ as the degree of acylation increases. The second chapter presents the another modification route, which consisted of nitration and subsequent reduction to obtain a lateral amine that allowed the design of a library of derivatives containing the following groups: Schiff bases, azocompound and lateral imide. The results obtained in this second line show the potential of the strategy adopted to obtain a true library of polymers from classical methods of organic chemistry. Furthermore, the results allowed the determination of interesting relationships between polymer structure and optical, thermal and solubility properties. It is worth mentioning the obtaining of derivatives that present fluorescence and the influence of the side group on thermal stability. The results of the two routes demonstrated the potential of the strategy adopted for the construction of a library of derivatives that makes it possible to establish a structure-property relationship, new and more efficient membranes (than pure PEI) for gas separation in the case of acylation, fluorescent materials among several other application possibilities that bring together the scientific community and society in the production of new materials from a known polymer.

Keywords: post-polymerization modification; polyetherimide; derivative library; gas permeation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Representação esquemática da classificação segundo ao desempenho atrelado ao valor econômico de polímeros em pirâmide. T_o corresponde à temperatura máxima de operação suportada.	26
Figura 2. Representação da estrutura química (unidade de repetição) de alguns polímeros de alto desempenho.	27
Figura 3. Imagens de algumas aplicações de polímeros de alto desempenho em diferentes setores industriais.	28
Figura 4. (a) Representação da estrutura geral de uma poliimida (PI) e (b) estrutura química de algumas poliimidadas de relevância comercial.	29
Figura 5. Representação das interações intermoleculares de complexo de transferência de carga da poliimida aromática (PI).	30
Figura 6. Estrutura química de algumas poli(éter imidas) comerciais.	31
Figura 7. Proposta da metodologia mais clássica de obtenção da poli(éter imida) ULTEM® 1000.	32
Figura 8. Representação de possíveis aplicações comerciais de diferentes poli(éter imidas).	33
Figura 9. Esquema representativo do potencial de aplicação da estratégia de modificação pós-polimerização.	35
Figura 10. Representação esquemática do mecanismo de acilação de Friedel-Crafts.	38
Figura 11. Representação das possibilidades de construção de uma biblioteca de derivados a partir de duas rotas distintas de modificação de substituição eletrofílica.	42
Figura 12. Representação esquemática do mecanismo de permeação do gás em membranas densas.	45
Figura 13. Curva de correlação do desempenho de separação CO_2/CH_4 (gráfico de Robeson) de algumas membranas comerciais, membranas tratadas termicamente e membranas comparativas na literatura coletada pelo autor	50
Figura 14. Representação esquemática da metodologia utilizada para modificação da PEI via acilação de Friedel-Crafts. (Adaptado de Decarli; Espindola; Da Conceição, 2018).	55
Figura 15. Representação das etapas de obtenção das membranas.	56
Figura 16. Representação do sistema de permeabilidade a gás (a) e fotos do módulo utilizado (b).	61
Figura 17. Estrutura representativa das posições mais favoráveis para promoção da reação substituição na poli(éter imida).	66
Figura 18. Espectros de FTIR para PEI e derivados acilados (três derivados de cada grupo acila, com maior grau de modificação, foram selecionados para facilitar a visualização da relação entre o tamanho do grupo acila e o aumento da intensidade da banda associada ao estiramento da ligação C-H para 2900 cm^{-1}).	68
Figura 19. Espectro de ^1H -RMN da poli(éter imida) ULTEM® 1000.	70
Figura 20. Estrutura representativa das principais correlações de HMBC ^1H - ^{13}C (em vermelho) e Cosy (em azul) da PEI pura.	71
Figura 21. Representação da região alifática no espectro de ^1H -RMN de PEI pura e os derivados acilados.	72
Figura 22. Espectro de ^1H -RMN e expansões do derivado PD55 e sua estrutura química.	73
Figura 23. (A) Espectro de 600 MHz ^1H - ^{13}C HMBC mostrando as regiões correspondentes aos sinais observados e em (B) expansão da região alifática para o derivado PD55.	74

Figura 24. Curvas de DSC obtidas para os derivados acilados onde, (A) derivados PBX , em (B) derivados (POX) e em (C) derivados (PDX).	77
Figura 25. Gráfico dos valores de T_g versus Grau de Modificação (GM) para os derivados acilados e a PEI	79
Figura 26. Representação das curvas de TGA e das derivadas (DTG) dos derivados acilados. Na curva de DTG foi plotada também a da PEI pura para critérios de comparação.	81
Figura 27. Ângulo de contato da água nas membranas da PEI pura e dos derivados acilados (desvio padrão $\pm 0,01$).	83
Figura 28. A) Fotografia e imagens MEV da superfície e seção transversal da PEI e dos derivados PBX e em B) Fotografia e imagens MEV da superfície e seção transversal dos derivados POX e PD10	84
Figura 29. Dados do Log Permeabilidade dos derivados acilados frente aos gases (a) N_2 , (b) CO_2 e (c) CH_4	87
Figura 30. Plot da FVL determinado pelo método de Bondi das membranas poliméricas PEI e derivados acilados.	92
Figura 31. Representação do possível comportamento das cadeias poliméricas da PEI em decorrência da presença do acila pendente. Onde (a) PEI pura, (b) PBX menor grau, (c) PBX maior grau e (d) a modificação com decanoíla - PDX	93
Figura 32. Representação da condição de reação empregada na nitração da PEI , onde (a) e (b) representam a posição mais reativa no anel (II) e (c) possível terceira posição.	99
Figura 33. Representação esquemática da metodologia para promoção da reação de redução do grupo nitro.	100
Figura 34. Representação esquemática das condições de reações utilizadas na preparação das bases de Schiff e os aldeídos selecionados.	101
Figura 35. Representação esquemática das condições de síntese do azocomposto e reagentes utilizados.	102
Figura 36. Representação esquemática das condições de síntese na obtenção da imida pendente e as fotos da solução reacional após os três dias e do produto imida obtido.	103
Figura 37. Representação das imagens dos derivados PNO₂X destacando a variação da coloração do sólido a partir da PEI pura em comparação dos derivados nitrados.	107
Figura 38. Representação das expansões da região alifática e aromática dos espectros de ¹ H-RMN dos derivados nitrados da PEI em diferentes graus de modificação.	109
Figura 39. Estrutura química representativa dos derivados PNO₂ obtidos. Para cada derivado, a nitração ocorreu em cada posição com GMs distintos (onde  outra posição proposta). .	109
Figura 40. (a) Espectro de ¹ H-RMN dos derivados da PEI contendo grupo lateral imina. (b) região alifática	111
Figura 41. Representação esquemática do planejamento das reações da amina com os diferentes aldeídos.	112
Figura 42. Espectros de infravermelho dos derivados iminas.	113
Figura 43. Espectro de ¹ H-RMN do derivado PNAZO (em $CDCl_3$ a $50^\circ C$) e ampliações. .	114
Figura 44. Espectro de Infravermelho-FTIR do derivado com grupo azo – PNAZO e da PEI pura para critério de comparação.	115
Figura 45. Espectro de ¹ H-RMN do derivado PNANM	116
Figura 46. Espectro de ¹³ C-RMN do derivado PNANM	117
Figura 47. Espectros de Infravermelho-FTIR dos derivados contendo imida pendente.	118

Figura 48. Curvas de perda de massa-TGA e da DTG onde: (a e b) são da PEI pura, PNO ₂ 48, PNO ₂ 100; (c e d) das bases de Schiff e PEI; (e e f) da imida e PEI e (g e h) do azocomposto e PEI.....	120
Figura 49. Teste de solubilidade dos derivados nitrados nos solventes DMF, Clorofórmio, etanol e acetonitrila.....	123
Figura 50. Representação das imagens das 4 soluções dos derivados nitrados em DMF em concentração de $2,5 \cdot 10^{-3}$ mg/mL	126
Figura 51. Dados da análise UV-Vis, onde (a) dados de UV-Vis dos derivados nitrados de soluções de concentração $2,5 \cdot 10^{-3}$ mg/mL em DMF e (b) dados de UV-Vis da PEI pura e do derivado PNO ₂ 48 na concentração $4,76 \cdot 10^{-6}$ (g/mL) em DMF para comparação.....	126
Figura 52. Representação estrutural dos derivados iminas, azo e imida.....	127
Figura 53. Dados da análise UV-Vis das soluções de concentração $2,5 \cdot 10^{-3}$ mg/mL em DMF dos derivados PNV, PNP, PNC, PNDMA, PNAZO e PNANM, onde em (a) espectros na íntegra e em (b) ampliação da região 270-330 nm.....	128
Figura 54. Espectros emissão por fluorescência dos aldeídos pirenocarboxialdeído, N,N-dimetil-aminobenzaldeído (DMAB) e dos derivados PNP e PNDMA em DMF.....	130

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Apresentação de dados de Permeabilidade e Seletividade de membranas de poliimida modificadas ou não ao par de gases CO ₂ /CH ₄	48
Tabela 2. Principais atribuições das bandas características dos grupos funcionais da PEI e derivados acilados.....	69
Tabela 3. Resumo dos derivados preparados neste estudo com seus respectivos graus totais de acilação.	75
Tabela 4. Propriedades Térmicas da PEI e dos derivados.	80
Tabela 5. Permeabilidade das membranas e seletividade aos gases (N ₂ , CO ₂ e CH ₄) a 2 bar.	88
Tabela 6. Dados da densidade aparente e a relativa, desvio padrão da densidade relativa e fração do volume livre das membranas da PEI pura e dos derivados acilados.....	90
Tabela 7. Dados do Teor de água absorvida (Intumescimento) pelas membranas com o tempo a temperatura fixa de 24,3 °C.	94
Tabela 8. Resultados do teste de solubilidade a temperatura ambiente dos derivados nitrados em seus diferentes graus e da PEI pura.....	122
Tabela 9. Dados de solubilidade dos derivados obtidos a partir da amina em diferentes solventes.	124

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

PEEK	POLI(ÉTER ÉTER CETONA)
PI	POLI(IMIDA)
PEI	POLI(ÉTER IMIDA)
PSU	POLI(ÉTER SULFONA)
PPS	POLI(SULFETO DE FENILIDENO)
FP	PERFLUORPOLÍMERO
TPU	POLI(URETANA)
PA	POLI(AMIDA)
PC	POLI(CARBONATO)
PP	POLI(PROPILENO)
PVC	POLI(VINIL CARBONATO)
EVA	POLI(ACETATO DE VINILA)
PAI	POLI(AMIDA IMIDA)
PMMA	POLI(METACRILATO DE METILA)
PET	POLI(ETILENO TEREFTALATO)
PS	POLI(ESTIRENO)
LDPE	POLI(ETILENO) DE BAIXA DENSIDADE
BFDA	(AMINO FENIL)HEXAFLUORPROPANO
DMA	TRIMETIL DIAMINOBENZOICO
DABA	ÁCIDO DIAMINOBENZOICO
6FDA	(HEXAFLUOR ISOPROPILIDENO) ANIDRIDO DIFITÁLICO
BPADA	BENZOFENONA DIANIDRIDO CARBOXÍLICO
ODPA	ANIDRIDO OXIDIFITÁLICO
FMTBDA	AMINA (TRIFLUORMETIL)-AMINOFENIL-BUTILBENZENO
PMDA-ODA	POLI(OXIDIFENILENO-PIROMETILIMIDA)
DMA	ANÁLISE DINAMICO-MECANICA
FVL	FRAÇÃO DE VOLUME LIVRE
CMS	MEMBRANA PENEIRA MOLECULAR DE CARBONO
MMP	MODIFICAÇÃO PÓS-POLIMERIZAÇÃO
DA	GRAU DE ACILAÇÃO (para a literatura citada na tese)
GS	GRAU DE SUBSTITUIÇÃO (para a literatura citada na tese)
MIMS	MEMBRANA DE IMPRESSÃO MOLECULAR
TGA	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA
¹ H-RMN	RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE HIDROGÊNIO
¹³ C-RMN	RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE CARBONO ¹³
FTIR	ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FURRIER

HMBC

CORRELAÇÕES DE MULTIPLAS LIGAÇÕES HETERONUCLEARES

HSQC

CORRELAÇÕES HETERONUCLEAR QUÂNTICA ÚNICA

COSY

ESPECTROMETRIA DE CORRELAÇÃO HOMONUCLEAR

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	20
1.1	PRODUÇÃO CIENTÍFICA NO PERÍODO DO DOUTORAMENTO	22
2	OBJETIVOS	23
2.1	OBJETIVO GERAL	23
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	23
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	25
3.1	POLÍMEROS DE ALTO DESEMPENHO	25
3.2	POLIIMIDAS.....	28
3.2.1	PROPRIEDADES GERAIS	28
3.2.2	<i>Polí(éter imidas): Propriedades e Aplicações</i>	30
3.3	MODIFICAÇÃO DE POLÍMEROS PÓS-POLIMERIZAÇÃO	34
3.4	MEMBRANAS POLIMÉRICAS	43
3.5	CONSIDERAÇÕES FINAIS DA REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	51
CAPÍTULO I		
MODIFICAÇÃO PÓS-POLIMERIZAÇÃO DA PEI ULTEM® 1000 VIA ACILAÇÃO DE FRIEDEL-CRAFTS		
.....		53
4	MATERIAIS E MÉTODOS	54
4.1	MATERIAIS E REAGENTES.....	54
4.2	MÉTODOS.....	54
4.2.1	<i>Síntese dos Derivados Acilados via Acilação de Friedel-Crafts</i>	54
4.2.2	<i>Preparação de Membranas Densas</i>	56
4.3	CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DAS AMOSTRAS	57
4.3.1	<i>Espectroscopia no Infravermelho (FTIR)</i>	57
4.3.2	<i>Caracterização por Espectrofotometria de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)</i>	57
4.4	CARACTERIZAÇÃO DO COMPORTAMENTO TÉRMICO	58
4.4.1	<i>Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)</i>	58
4.4.2	<i>Análise Termogravimétrica</i>	58
4.5	INTUMESCIMENTO	59
4.6	MORFOLOGIA DAS MEMBRANAS-MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	59
4.7	TESTES DE PERMEABILIDADE A GÁS	60
4.8	DENSIDADE DA MEMBRANA	62
4.9	FRAÇÃO DE VOLUME LIVRE	62
4.10	ANÁLISE DE INTUMESCIMENTO	63
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	64
5.1	METODOLOGIA DA ACILAÇÃO.....	64
5.2	CARACTERIZAÇÃO ESPECTROSCÓPICA	66
5.2.1	<i>Espectroscopia no Infravermelho</i>	66
5.2.2	<i>Ressonância Magnética Nuclear</i>	69
5.3	PROPRIEDADES TÉRMICAS	
5.3.1	<i>Análise Calorimetria Exploratória Diferencial de Varredura - DSC</i>	
5.3.2	<i>Análise Termogravimétrica</i>	79
5.4.1	<i>O efeito do grupo acila na molhabilidade da membrana</i>	82

5.4.2 <i>Morfologia das Membranas</i>	83
5.1.1 <i>Determinação da Permeabilidade a Gás</i>	86
5.1.2 <i>Densidade e Fração de Volume Livre (FVL)</i>	90
5.1.3 <i>Intumescimento</i>	93
6 CONCLUSOES PARCIAIS	95
CAPÍTULO II	
MODIFICAÇÃO PÓS-POLIMERIZAÇÃO DA POLI(ÉRTER IMIDA) ULTEM® 1000 VIA NITRAÇÃO, REDUÇÃO PARA AMINA E REAÇÕES DO GRUPO AMINO	97
6 MATERIAIS E MÉTODOS	98
6.1 MATERIAIS	98
6.2 MÉTODOS.....	98
6.2.1 <i>Reação de Nitração da PEI</i>	98
6.2.2 <i>Reação de redução PNO₂</i>	99
6.2.3 <i>Síntese das Iminas</i>	100
6.2.4 <i>Síntese do Azocomposto</i>	101
6.2.5 <i>Preparo da Imida</i>	103
7 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS	104
7.1 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL	104
7.2 CARACTERIZAÇÃO DO COMPORTAMENTO TÉRMICO	105
7.3 TESTE DE SOLUBILIDADE	105
7.4 CARACTERIZAÇÃO POR ESPECTROSCOPIA POR UV-VIS	105
7.5 TESTE DE FLUORESCÊNCIA	106
8 RESULTADOS E DISCUSSÃO	107
8.1 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DOS DERIVADOS.....	107
8.1.1 <i>Derivados com grupo nitro</i>	107
8.1.2 <i>Derivados com iminas</i>	110
8.1.3 <i>Derivados com grupo azo</i>	113
8.1.4 <i>Derivados com grupo imida lateral</i>	116
8.2 CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA (TGA)	119
8.3 CARACTERIZAÇÃO QUANTO À SOLUBILIDADE.	122
8.3.1 <i>Derivados iminas, azopolimeros e imida</i>	123
8.4 CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES ÓPTICAS.....	125
8.4.1 <i>Caracterização por UV-Vis dos derivados Nitrados</i>	125
8.4.2 <i>Caracterização por UV-vis dos derivados iminas, azo e imida</i>	127
8.5 CONCLUSÕES PARCIAIS	132
9 CONCLUSÃO	133
10 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS	135
REFERÊNCIAS	136
APENDICE-A-CARACTERIZAÇÃO POR INFRAVERMELHO-FTIR DOS DEIVADOS ACILADOS	148
APÊNDICE – B- CARACTERIZAÇÃO POR RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR	149
APÊNDICE -C-CARACTERIZAÇÃO POR RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR	153

APÊNDICE D- CARACTERIZAÇÃO POR INFRAVERMELHO BASES DE SCHIFF.....	155
APÊNDICE E-DADOS DE INFRAVERMELHOS DAS BASES DE SCHIFF.....	157
APÊNDICE- F- ESPECTROS DE ¹³C-RMN DOS COMPOSTOS PNO₂ E PNAZO.....	159
APÊNDICE – G - IMAGENS DAS ETAPAS DE PREPARAÇÃO DO DERIVADO PNAZO.....	160
APÊNDICE-H- ESPECTRO DE ¹H-¹³C-HSQC ¹H-¹³C-HMBC DO DERIVADO PNANM.....	161

1 INTRODUÇÃO

A modificação pós-polimerização é uma estratégia eficiente para o desenvolvimento de novos materiais poliméricos com propriedades ajustadas para aplicações específicas (FARMER *et al.*, 2018; ZHONG *et al.*, 2018). Em comparação com a síntese direta, a modificação pós-polimerização tem a vantagem de permitir o estabelecimento de relações entre estrutura e propriedade, uma vez que diferentes derivados podem ser preparados com a mesma massa molar e distribuição de massa molar. Além disso, essa é uma rota adequada para a preparação de polímeros cujos monômeros não são estáveis nas condições de polimerização (AGAR *et al.*, 2018; MAITI *et al.*, 2017; LEE *et al.*, 2020). A literatura recente mostra um crescente interesse na aplicação desta estratégia para a preparação de copolímeros (AGAR *et al.*, 2018; CHEN *et al.*, 2018; SCHAUENBURG *et al.*, 2020), *polymer brushes* (MOCNY; KLOK, 2020; PAL *et al.*, 2020), bem como outros materiais poliméricos, como membranas de troca iônica (KHOMAIN *et al.*, 2021; MOON; SONG; KANG, 2021), polímeros orgânicos microporosos para absorção de CO₂ (KRISHNAN; SUNEESH, 2021), polímeros digitais para armazenamento de informações (KÖNIG *et al.*, 2017) e dispositivos biomédicos para liberação de drogas (PINYAKIT *et al.*, 2020; ZHONG *et al.*, 2018).

Apesar do crescente interesse, a modificação pós-polimerização de polímeros aromáticos de alto desempenho, como poli(éter imida)s e polisulfonas, ainda é pouco explorada. De fato, em artigos de revisão científica sobre modificação pós-polimerização o anel aromático não é mencionado como um grupo funcional de interesse para a preparação de novas “bibliotecas” de polímeros (FARMER, T. *et al.*, 2018; GAUTHIER; GIBSON; KLOK, 2009; ZHONG *et al.*, 2018). No entanto, diferentes derivados de polímeros aromáticos podem ser preparados usando várias reações orgânicas, como alquilação e acilação de Friedel-Crafts e nitração. Em publicação anterior, o grupo de pesquisa em que a presente tese foi desenvolvida demonstrou o potencial da acilação de Friedel-Crafts para formar diversos derivados de polissulfona com propriedades distintas (ABATTI; GROSS; DA CONCEIÇÃO, 2021). No trabalho de Da Conceição *et al.* (2008) os autores promoveram a nitração em vários graus com posterior redução do grupo nitro da poli(éter éter cetona) (PEEK). Os autores avaliaram os efeitos do grau de modificação e do grupo lateral na estabilidade térmica e na solubilidade e puderam estabelecer relações entre estrutura e propriedade. Vários outros trabalhos têm investigado os efeitos da nitração e da sulfonação em polímeros como PEEK, PEI e PSU nas propriedades físico-químicas e no potencial de aplicação dos novos materiais (CHÃ *et al.*, 2014; HASSAN *et al.*, 2019; HUANG *et al.*, 2001; MEHTA; MANNA; BHATTACHARYA, 2016;

NAIM; ISMAIL; SAIDI, 2004; SYAKIYLLA SAYED DAUD *et al.*, 2020; WU; DUBE; FRY, 2006).

Dentre os polímeros de alto desempenho, as poliimidas e poli(éter imidas) destacam-se como polímeros versáteis e de alta estabilidade térmica com aplicações em diversos setores, como a indústria de separação de gases (LIU,Z. *et al.*, 2021; WU *et al.*, 2021), diodos emissores de luz (CHEN *et al.*, 2021), blindagem eletromagnética (ZHANG *et al.*, 2021) e dispositivos de impressão 3D (JIANG *et al.*, 2020). A maioria dos estudos sobre poliimidas trata da síntese direta do polímero, com ênfase nas relações estrutura/propriedade associadas às características do monômero (SANAEEPUR *et al.*, 2019). As modificações pós-polimerização de poliimidas foram limitadas a algumas reações, como sulfonação, com foco na condutividade protônica para aplicação em células a combustível (GOMES *et al.*, 2014). No entanto, uma publicação recente do grupo em que esta tese foi conduzida demonstrou o potencial da acilação de Friedel-Crafts para ajustar as propriedades físico-químicas da poli(éter imida) ULTEM®1000 sem reduzir significativamente sua estabilidade térmica (DECARLI; ESPINDOLA; DA CONCEIÇÃO, 2018). No mencionado estudo, as condições de síntese não foram otimizadas para obter derivados com boas propriedades formadoras de membranas, e a influência do grau de acilação nas propriedades físico-químicas não foi determinada.

Uma das áreas que pode se beneficiar significativamente da modificação pós-polimerização de polímeros aromáticos é o desenvolvimento de membranas para separação de gases. Devido à sua alta estabilidade térmica e dimensional, as membranas feitas de polímeros aromáticos podem suportar as condições operacionais para partição de gás natural e muitos outros processos (ÁLVAREZ *et al.*, 2020; WU *et al.*, 2020). No entanto, há uma busca contínua por novas membranas para melhorar a permeabilidade e seletividade de substâncias desejadas e para superar limitações como a plastificação por CO₂ e problemas de desgaste físico (LIU *et al.*, 2021). Publicações recentes têm apresentado o potencial de modificações pós-polimerização neste contexto (ÁLVAREZ *et al.*, 2020; LIU *et al.*, 2021; WU *et al.*, 2020). Entretanto, a acilação de polímeros aromáticos ainda não foi abordada como uma estratégia eficiente para a preparação de um conjunto de diferentes membranas para este tipo de aplicação.

Devido aos fatos acima mencionados, esta tese explorou a modificação pós-polimerização da poli(éter imida) ULTEM® 1000 visando a obtenção de materiais inéditos com potencial aplicação tecnológica e o estabelecimento de relações entre estrutura e propriedades. As modificações foram realizadas em duas linhas distintas: i) acilação de Friedel-Crafts com diferentes grupos acila e graus de modificação distintos; ii) nitração seguida da redução para amina e reações do grupo amino. A primeira linha resultou na obtenção de diversos derivados

acilados que foram caracterizados por métodos espectroscópicos. Adicionalmente, os derivados acilados foram investigados quanto à sua estabilidade térmica – o que resultou na observação de uma interessante correlação entre a temperatura de transição vítrea e o grau de modificação – e quanto ao potencial de formar membranas para separação de gases. Para tanto, membranas dos derivados sintetizados foram preparadas por *casting* e caracterizadas de acordo com sua hidrofobicidade, morfologia e permeabilidade a gases (N₂, CO₂ e CH₄).

A segunda rota de modificações foi desenvolvida com o objetivo de demonstrar o seu potencial para formar uma biblioteca de derivados de polímeros aromáticos a partir de reações orgânicas clássicas. O derivado aminado – preparado pela hidrogenação catalítica do produto nitrado – foi utilizado para a síntese de derivados contendo bases de Schiff laterais (a partir de reações com aldeídos), grupo imida lateral (a partir de reações com anidrido maleico) e com um grupo azo lateral. Os resultados mostraram a praticidade dessa rota de modificação e o seu potencial para preparar diversos derivados. Ademais, a influência dos diferentes grupos laterais nas propriedades térmicas e nas propriedades ópticas dos derivados foi investigada em detalhes, relevando interessantes relações entre a estrutura dos derivados e essas propriedades.

1.1. PRODUÇÃO CIENTÍFICA NO PERÍODO DO DOUTORAMENTO

Um artigo foi publicado com relação a Tese no período do doutorado:

FERREIRA, Rubiane Marta Mayer; AMBROSI Alan; DA CONCEIÇÃO, Thiago Ferreira. Post-polymerization modification of polyetherimide by Friedel-Crafts acylation: Physical–chemical characterization and performance as gas separation membrane. **Journal Applied Polymers Science**. 2022.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Explorar a modificação pós-polimerização da poli(éter imida) ULTEM[®] 1000 para a obtenção de derivados com propriedades físico-químicas distintas e potencial aplicação tecnológica, e estabelecer relações entre estrutura e propriedade.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os seguintes objetivos específicos foram delineados:

1) Sintetizar derivados acilados de poli(éter imida) ULTEM[®] 1000, em diferentes graus de modificação, com diferentes cloretos de acilas (cloreto de butanoíla, cloreto octanoíla e cloreto de decanoíla);

2) Caracterizar por métodos espectroscópicos os derivados utilizando técnicas de ¹H-RMN, ¹³C- RMN, ressonância magnética nuclear com correlação bidimensional, e análise de Infravermelho (FTIR);

3) Analisar o comportamento térmico dos derivados por DSC e TGA visando estabelecer relações entre a estrutura do polímero, a estabilidade térmica e a temperatura de transição vítrea;

4) Desenvolver membranas de derivados acilados da poli(éter imida) e avaliar a influência do grau de modificação e do tamanho do grupo acila nas propriedades de transporte das membranas;

5) Testar a aplicabilidade das membranas aciladas na permeação a diferentes gases (CO₂, N₂ e CH₄) e verificar com base nos resultados a relação permeabilidade /seletividade;

6) Promover a modificação da poli(éter imida) ULTEM[®]1000 via nitração com posterior reação de redução para obtenção da respectiva amina;

7) Promover diferentes rotas de modificação, a partir da amina, visando obter bases de Schiffs a partir dos aldeídos (cinamaldeído, vanilina, pireno-carboxialdeído, *N,N*-dimetilaminobenzaldeído), azopolímero a partir da reação do sal de diazônio e a formação de uma imida, como grupo lateral, a partir da reação com o anidrido maleico;

8) Avaliar os efeitos dos diferentes substituintes na cadeia lateral da **PEI** sobre a solubilidade, propriedade óptica e estabilidade térmica (TGA) dos derivados.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nesta revisão bibliográfica será apresentada uma visão geral dos polímeros aromáticos de alto desempenho – com foco na importância tecnológica e características físico-químicas desses materiais – e da relevância da técnica de modificação pós-polimerização para a obtenção de uma “biblioteca” de derivados poliméricos que apresentam propriedades ajustadas para aplicações diversas. Foco será dado nas poliimidas e na subclasse das poli(éter imida)s, polímero utilizado na presente tese.

3.1 POLÍMEROS DE ALTO DESEMPENHO

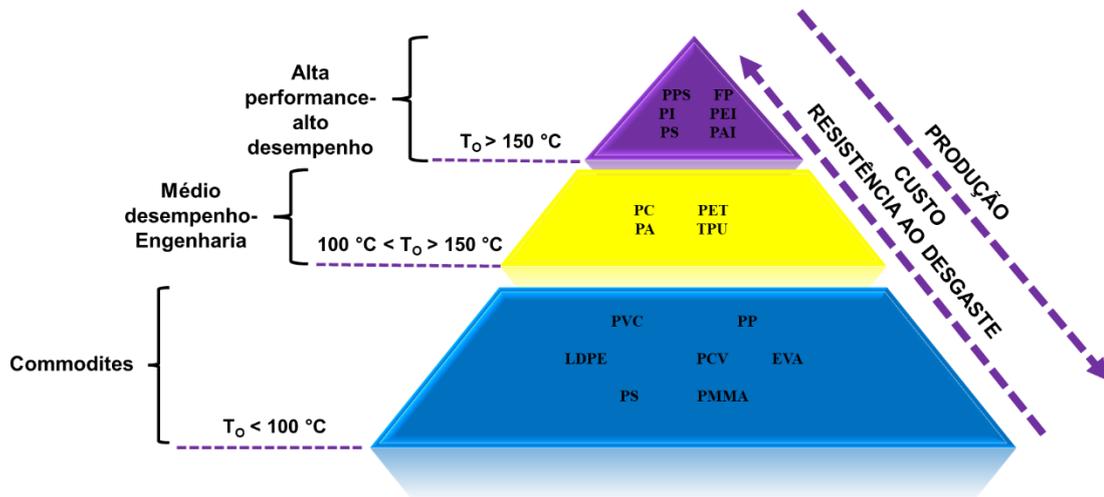
Os materiais poliméricos apresentam vantagens em diversas aplicações quando comparados a outros materiais, motivo que os levou a serem aplicados nos mais diversos setores da sociedade, desde tecidos até implantes biomédicos, passando por artigos fundamentais para a vida moderna como garrafas plásticas e pneus. Os materiais poliméricos são um símbolo do mundo moderno, tanto pelo lado positivo – no que se refere aos produtos mencionados acima – como pelo lado negativo, no que diz respeito à poluição.

Devido à vasta gama de características que os polímeros apresentam estes podem ser classificados de acordo com diferentes critérios. Dentre as classificações mais importantes, destacam-se a classificação quanto às propriedades térmicas (termofixos e termoplásticos), quanto à morfologia apresentada no estado sólido (amorfo e semicristalino), quanto à natureza da obtenção (naturais e sintéticos) e quanto ao desempenho atrelado ao valor econômico (alto desempenho, médio desempenho e *commodities*). A classificação segundo este último critério é frequentemente apresentada de maneira esquemática na forma de uma pirâmide que sintetiza informações de custo, produção e desempenho térmico/mecânico (**Figura 1**) (REZAKAZEMI; SADRZADEH; MATSUURA, 2018; YANG; YANG; HU, 2018)

Os polímeros que aparecem no topo da pirâmide são, na sua grande maioria, constituídos de anéis aromáticos na cadeia principal. Devido ao fato de apresentarem alta resistência à degradação oxidativa, longo tempo de serviço em temperaturas acima de 200 °C, resistência a processos termolíticos, estabilidade à radiação e resistência a uma vasta gama de agentes químicos, estes polímeros são classificados como “polímeros de alto desempenho”. Adicionalmente, essa classificação também implica em um número mais restrito de aplicações

e em um custo de produção mais elevado em relação aos polímeros *commodities* (KYRIACOS, 2017; REZAKAZEMI; SADRZADEH; MATSUURA, 2018).

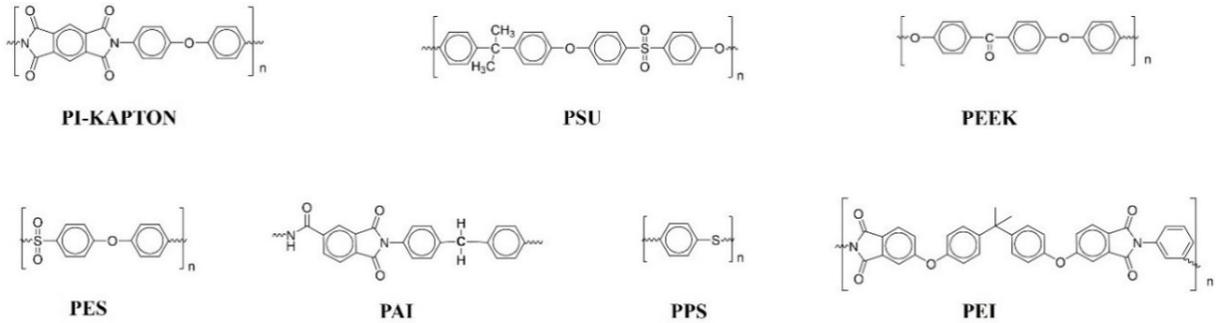
Figura 1. Representação esquemática da classificação segundo ao desempenho atrelado ao valor econômico de polímeros em pirâmide. T_o corresponde à temperatura máxima de operação suportada.



Fonte: Adaptado de Rezakazem *et al.* (2018) e Hoffmann *et al.* (2018).

Dentre os principais polímeros de alto desempenho pode-se citar o poli(sulfeto de fenilideno) (PPS), a poli(éter éter cetona) (PEEK), poli(amida imida) (PAI), a poli(sulfona) (PSU), as poli(imida)s (PI) e as poli(éter imidas) (PEI). A estrutura química desses e de outros polímeros de alto desempenho é apresentada na **Figura 2**. Devido às propriedades acima mencionadas, esses polímeros são utilizados em setores de alta tecnologia que requerem materiais com elevada estabilidade química e dimensional em condições agressivas, e/ou materiais altamente especializados, como os setores aeroespacial, de petróleo e gás, automotivo e de dispositivos eletrônicos flexíveis (CORDEBELLO, 2003; HERGENROTHER, 2003; KYRIACOS, 2017).

Figura 2. Representação da estrutura química (unidade de repetição) de alguns polímeros de alto desempenho.



Fonte: Adaptado de Cordebello, (2003) e Kyriacos, (2017).

Como exemplo de aplicações pode-se citar a utilização de PAI-Torlon reforçada como material estrutural e revestimento em caças militares e foguetes; da PEEK em componentes de freios ABS e terminais de conexões usados em ambiente marinho; de PIs em painéis solares de satélites e dispositivos da chamada “tecnologia *wearable*”; da PEI em sistemas de cobertura de luzes internas de aeronaves e como válvulas em componentes do sistema de armazenamento e ignição de combustíveis, entre outros (KYRIACOS, 2017; MA *et al.*, 2019; NJUGUNA; PIELICHOWSKI, 2013; YANG; YANG; HU, 2018). A **Figura 3** apresenta algumas dessas aplicações.

Figura 3. Imagens de algumas aplicações de polímeros de alto desempenho em diferentes setores industriais.



(1)<https://pronatindustries.com/product/kaptonpolyimidefilm/>; (2)<https://www.comcoepp.com/en/solutions/applications/>; (3)<https://www.yourthinfilmsource.com/polyimideprocessing/>; (4)<https://blog.belilove.com/2017/09/polyimide-thermofoil-heaters-usedfor.html>; (5)<https://www.indiatoday.in/science/story/james-webb-telescope-sunshield-deploy-tensioning-nasa-esa-milky-way-1895687-2022-0104>; (6)<https://www.curbellplastics.com/Shop-Materials/All-Materials/DuPont-Vespel-Polyimide>; (7)<https://pt.aliexpress.com/item/32870301591.html>; (8)<https://www.tecmundo.com.br/amoled/4651-samsung>; (9)<https://mwswire.com/medical-polyimide-tubing/>; (10)<https://www.indiamart.com/proddetail/customized-membranes-for-gas-and-niche-liquid-separation-19679310491.html>; (11)<https://www.innovationintextiles.com/polyetherimide-fibre-debuts-in-new-work-wear-line/>; (12)<https://www.craftechind.com/blog/page/3/> (08/07/2020).

Fonte: Adaptado de imagens de domínio público.

3.2 POLIIMIDAS

3.2.1 Propriedades Gerais

Dentre os polímeros de alto desempenho mencionados acima, as PIs se destacam pela versatilidade e excelente combinação de estabilidade térmica e propriedades mecânicas. As PIs são polímeros que apresentam o grupo imida na unidade de repetição ligado a radicais R, geralmente constituídos de anéis aromáticos conectados por meio de ligações éter ou por meio de grupos com metileno e isopropilideno (**Figura 4a**) (LAU, 2014; THIRUVASAGAM;

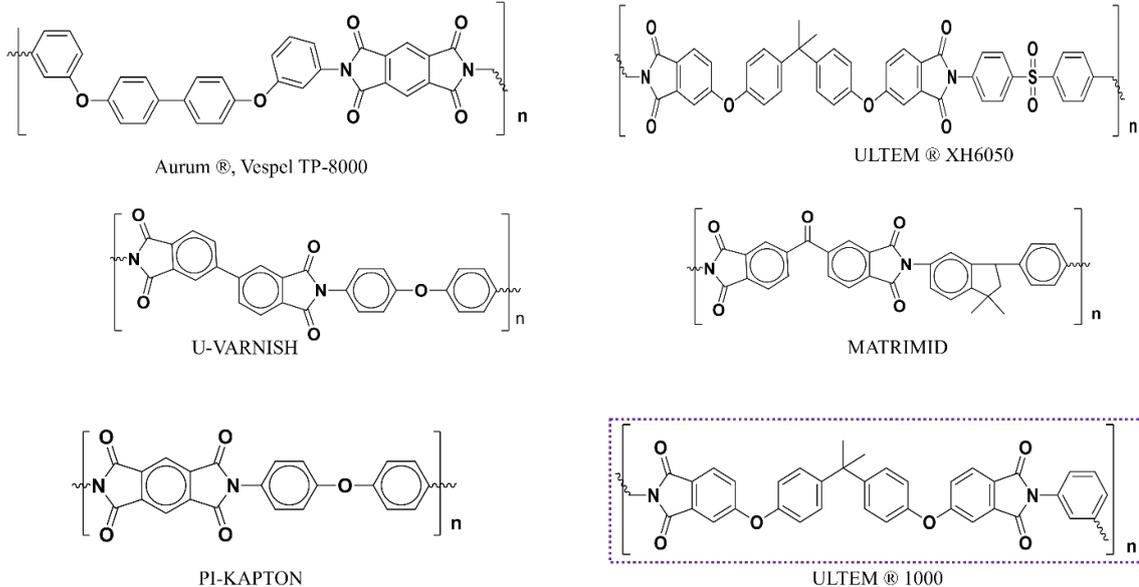
VENKATESAN, 2010). A **Figura 4b** mostra a estrutura química de algumas poliimidas comercialmente disponíveis.

Figura 4. (a) Representação da estrutura geral de uma poliimida (PI) e (b) estrutura química de algumas poliimidas de relevância comercial.

(a)



(b)



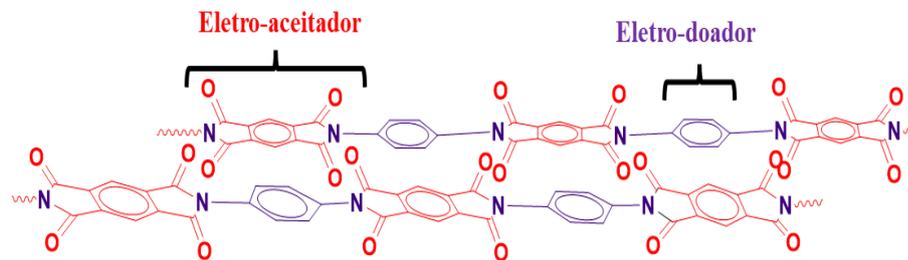
Fonte: Adaptado de MATHEWS; KIM; HA, (2007); THIRUVASAGAM; VENKATESAN, (2010); LAU K. (2014).

A primeira publicação relatando a síntese de uma poliimida data de 1955, mas somente em 1980 se iniciou a produção comercial de poliimidas de alta massa molecular. A primeira poliimida a ser preparada comercialmente foi a poli(4,4-oxidifenileno pirometilimida) (PMDA-ODA), conhecida comercialmente como KAPTON®. Filmes de Kapton são considerados ainda hoje um material de referência para aplicações que requerem elevada estabilidade térmica e mecânica. Exemplos significativos são a utilização de filmes de Kapton em velas solares de satélites desenvolvidos pela NASA (HA; MATHEWS, 2011), em células fotovoltaicas de

última geração (ZNAJDEK *et al.*, 2016) e em diversos dispositivos da tecnologia *wearable* (KHAN *et al.*, 2016; XU *et al.*, 2021).

Os filmes de Kapton são caracterizados por uma forte cor âmbar, decorrente de complexos de transferência de carga que ocorrem entre segmentos ricos e deficientes em elétrons da cadeia polimérica, como representado, esquematicamente, na **Figura 5** (MATHEWS; KIM; HA, 2007). Apesar de sua elevadíssima estabilidade térmica (T_g entre 360 e 410 °C) e de suas excelentes propriedades mecânicas e dielétricas, a Kapton e as poliimidas semelhantes apresentam problemas de processabilidade. Para a preparação dos filmes de Kapton, por exemplo, é necessário utilizar soluções do ácido poliâmico correspondente (forma hidrolisada do grupo imida) visto que a Kapton, na sua forma imidizada, não é solúvel em nenhum solvente conhecido. O equilíbrio entre estabilidade térmica, química e mecânica e boa processabilidade tem sido o foco das pesquisas em poliimidas nas últimas décadas e culminou no desenvolvimento de uma subclasse de poliimidas: as poli(éter imidas) (GEORGIEV, 2012; SANAEEPUR *et al.*, 2019; DUPONT™ KAPTON®-SUMMARY OF PROPERTIES).

Figura 5. Representação das interações intermoleculares de complexo de transferência de carga da poliimida aromática (PI).



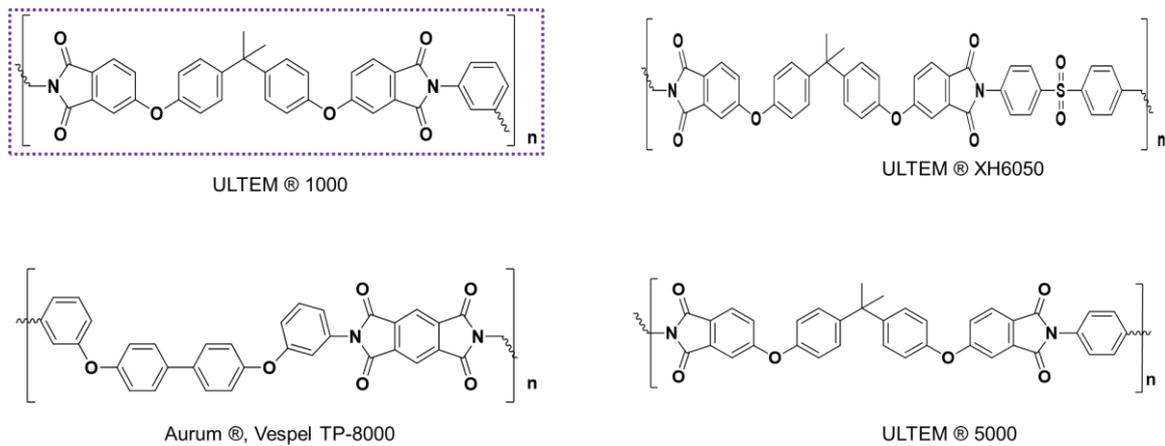
Fonte: Adaptado de SANAEEPUR *et al.*, (2019).

3.2.2 Poli(éter imidas): Propriedades e Aplicações

As poli(éter imidas) são poliimidas que apresentam, no mínimo, dois grupos éter por unidade de repetição. A **Figura 6** mostra a estrutura química de algumas poli(éter imidas) comerciais. A grande vantagem das poli(éter imidas) em relação as poliimidas convencionais é a melhor processabilidade – tanto térmica (extrusão e moldagem) como em solução – que decorre da polaridade e da flexibilidade conferidas às cadeias pelos grupos éter.

Adicionalmente, muitas poli(éter imidas) apresentam grupos volumosos como o isopropilideno que contribuem para um aumento da distância entre as cadeias, diminuindo as interações *pi-stack* e favorecendo a permeação de moléculas de solvente por entre as cadeias poliméricas e a consequente dissolução do polímero (MATHEWS; KIM; HA, 2011).

Figura 6. Estrutura química de algumas poli(éter imidas) comerciais.



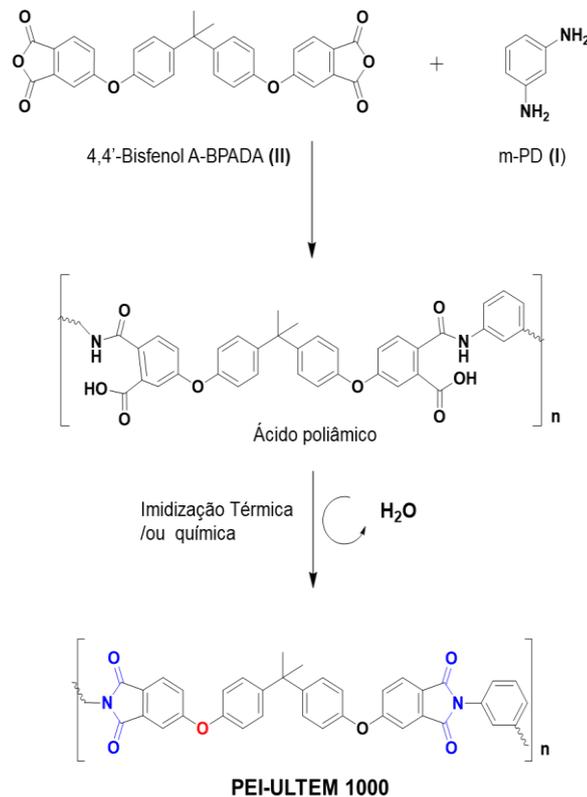
Fonte: Adaptado de MATHEWS; KIM; HA, (2011).

A ULTEM® 1000 é a poli(éter imida) mais estudada e comercializada devido à excelente combinação entre processabilidade, estabilidade térmica e mecânica. Sua T_g relativamente alta (217°C) faz com que esse polímero apresente boa estabilidade térmica, podendo ser utilizado como material estrutural em temperaturas próximas a 200 °C, e razoável processabilidade por extrusão e moldagem em temperaturas próximas a 280 °C (LAU, 2014; SONEGO, 2016). Adicionalmente, a ULTEM® 1000 é solúvel em diversos solventes orgânicos como *N,N*-dimetil pirrolidona (NMP), diclorometano e clorofórmio, propriedade que faz da ULTEM® 1000 uma das poli(éter imidas) mais estudadas como membranas de separação de gases (ALQAHEEM; ALOMAIR, 2019; HEGDE *et al.*, 2015; LISA *et al.*, 2016), membranas de troca protônica (NEELAKANDAN *et al.*, 2015) e revestimentos anticorrosivos (MATA *et al.*, 2018). Como a ULTEM 1000 é a poli(éter imida) estudada nesta tese, daqui por diante a sigla PEI vai designar exclusivamente a ULTEM 1000.

Como mencionado acima, a melhor processabilidade da PEI em relação à Kapton deve-se à presença de grupos éter e isopropilideno na sua estrutura química. Outro fator que contribui

com a melhor processabilidade da PEI é o fato de o segmento de diamina ser constituído de 1,3-fenilenodiamina ao invés da simétrica 1,4-fenilenodiamina, o que contribui para uma distribuição irregular das cadeias no espaço com menos interações intermoleculares. O método clássico de síntese da PEI consiste na policondensação do dianidrido de bisfenol-A com a 1,3-fenilenodiamina formando o ácido poliâmico correspondente, que é então convertido na PEI pelo fechamento do anel e eliminação de água, processo que pode ser realizado por via térmica e/ou por via química (**Figura 7**). Essa síntese foi realizada pela primeira vez em 1982 por Joseph G. Wirth e a PEI foi inicialmente comercializada pela *GE Plastics*. Atualmente, esse polímero é comercializado pela *SABIC Innovative Plastics* (HA; MATHEWS, 2011; LAU, 2014).

Figura 7. Proposta da metodologia mais clássica de obtenção da poli(éter imida) ULTEM[®]1000.



Fonte: Adaptado de HA e MATHEWS, (2011).

A PEI tem uma vasta gama de aplicações. Dentre elas destacam-se a aplicação em fibras ópticas e em revestimento de peças finas aplicadas na indústria automotiva, como componentes de ignição, na fabricação de utensílios médicos autoclaváveis, no interior de aeronaves e espaçonaves, entre outras aplicações mostradas na **Figura 8**. A PEI é comercializada tanto na

forma de pellets como na forma de peças estruturais semiacabadas, como hastes e tábuas, com e sem aditivos (LAU, 2014).

Figura 8. Representação de possíveis aplicações comerciais de diferentes poli(éter imidas).



- (1) <https://pt.aliexpress.com/item/32461764092.html>; (2) <https://www.m-chemical.com.hk/en/superioUT.html>; (3) <https://hannasingapore.com/hi1332p-combination-ph-electrode>; (4) <https://3dgence.com/filaments/>; (5) <https://www.plastech.biz/en/news/SABIC-s-Ultem-resin-replaces-metal-in-eyewear-frames-6101>; (6) <https://polymix.fr/en/materials/ultem/>; (7) <https://www.innoplast.be/en/plastic-materials/high-performance-plastics/pei-ultrem>; (8) e (9) <https://pt.aliexpress.com/item/>; (10) <https://www.craftechind.com/ultem-pei-polyetherimide-custom-parts-and-fasteners/>; (11) <https://omnexus.specialchem.com/selection-guide/polyetherimide-pei>; (12) compositesworld.com.

Fonte: Adaptado de imagens de domínio público.

Apesar das diversas aplicações comerciais da PEI, diversos grupos de pesquisa têm investigado o potencial da PEI e de derivados da PEI em novas aplicações. No trabalho de Azevedo *et al.*, (2006) os autores estudaram o potencial da PEI como precursora de membranas de fibra oca de carbono, utilizando a poli(vinil pirrolidona) como agente controlador de porosidade. A síntese de nanocompósitos de PEI sulfonada também é reportada na literatura, com foco na obtenção de membranas de condução protônica para células a combustíveis (GOMES *et al.*, 2014). A PEI também tem sido estudada como material biomédico como

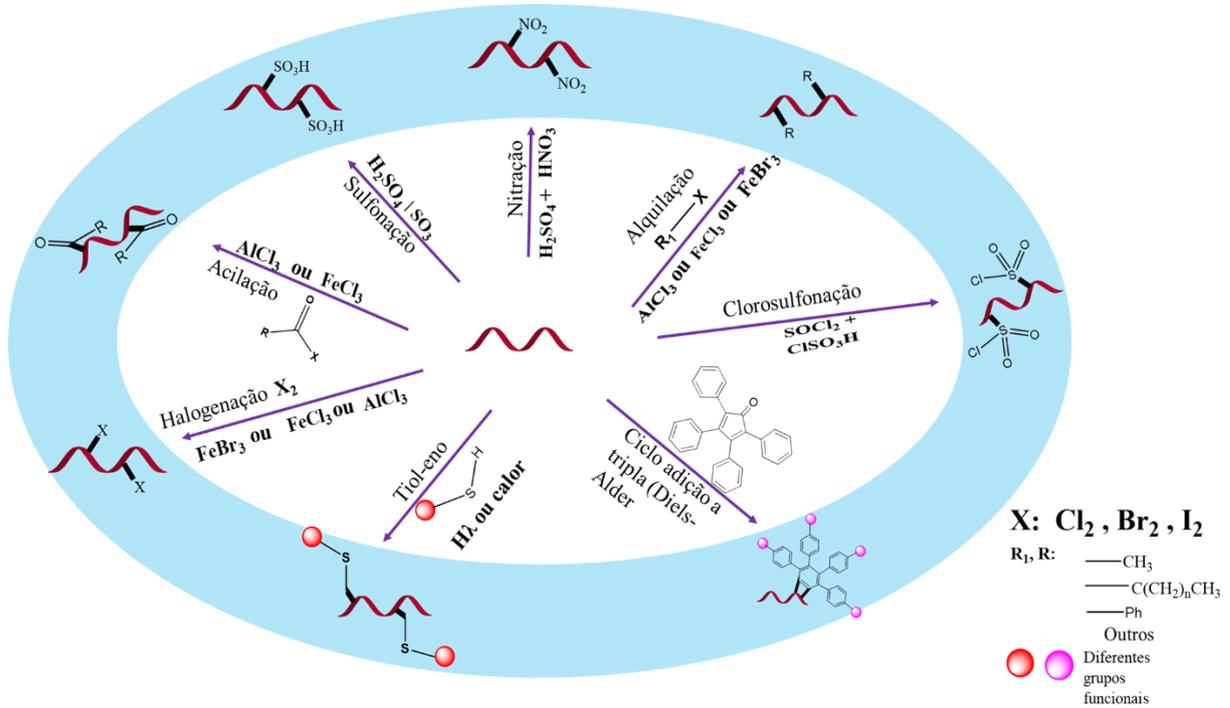
mostra o trabalho de Tao e Young, (2006) que apresentaram dados de biocompatibilidade de membranas de PEI obtidas pelo método de inversão de fase. Segundo os autores, a PEI atendeu aos requisitos de biocompatibilidade diante da cultura de célula de osteoblastos. Em um artigo recente, a PEI foi investigada como um *scalffod* para regeneração óssea, e resultados promissores foram obtidos (ZHANG *et al.*, 2018).

Sendo a PEI um polímero com tantas propriedades interessantes e com potencial aplicação em diferentes setores, é uma estratégia interessante partir desse polímero para obter derivados por meio de modificações pós-polimerização. Essa estratégia possibilitaria a obtenção de materiais inéditos com potencial aplicação nos mesmos setores da PEI, mas com propriedades ajustadas de maneira a apresentar melhor desempenho em determinadas condições (como altas temperaturas, ambientes húmidos, entre outras). Adicionalmente, essa estratégia possibilitaria o estabelecimento de relações entre estrutura e propriedade, aumentando assim o entendimento da influência de determinados grupos funcionais nas propriedades físico-químicas da PEI.

3.3 MODIFICAÇÃO DE POLÍMEROS PÓS-POLIMERIZAÇÃO

Modificação pós-polimerização (MPP) consiste na obtenção de um novo material polimérico a partir de alterações na estrutura química de um polímero de partida, geralmente comercial. Essa estratégia apresenta inúmeras vantagens para a obtenção de novos materiais poliméricos quando comparada à síntese a partir dos monômeros, como simplicidade, facilidade de se estabelecer relações estrutura/propriedade no caso de modificações que não alteram o grau de polimerização, possibilidade de se obter polímeros com grupos funcionais instáveis durante a polimerização, melhor controle da magnitude da modificação, facilidade para se modificar apenas a superfície de peças semiacabadas, etc. Por esses motivos a literatura recente apresenta um crescente interesse da comunidade acadêmica no uso dessa abordagem para a obtenção de derivados poliméricos para os mais variados fins (**Figura 9**).

Figura 9. Esquema representativo do potencial de aplicação da estratégia de modificação pós-polymerização.



Fonte: Adaptado de GUNAY; THEATO; KLOK, 2013

A MPP tem como grande marco a transformação da borracha natural após o tratamento com enxofre. Essa descoberta, feita por HANCOCK e LUDERSDORF no início do século IX (início de 1840), levou ao desenvolvimento de um material resistente e elástico. Esse marco, em conjunto com o estabelecimento do conceito de macromolécula no início do século XX (realizado por Staudinger) e a compreensão dos mecanismos envolvidos na modificação da cadeia polimérica, proporcionou um avanço significativo na obtenção de novos materiais poliméricos e na ciência de polímeros como um todo (GÜNAY; THÉATO; KLOK, 2013).

Diversos grupos funcionais podem servir de substrato para a realização de MPP, como insaturações, grupos epóxi, anidridos, oxazolinas, tiol-eno, isocianatos, acrilatos, dentre outros (FENG; LIU, 2018; GAUTHIER; GIBSON; KLOK, 2009; GÜNAY; THÉATO; KLOK, 2013; GUO *et al.*, 2017). O anel aromático presente na cadeia principal dos polímeros de alto desempenho também é um grupo funcional suscetível a diversas modificações químicas, podendo servir de plataforma para o preparo de uma biblioteca de derivados poliméricos. Entretanto, *reviews* publicados recentemente na literatura não mencionam o anel aromático

como uma funcionalidade de interesse para as MPPs (FARMER *et al.*, 2018; GAUTHIER; GIBSON; KLOK, 2009; SCHAUMÜLLER *et al.*, 2021; ZHONG *et al.*, 2018). Esse fato demonstra que a MPP de polímeros de alto desempenho é um ramo pouco explorado que ainda requer muita pesquisa para a compreensão de suas potencialidades e diversidades.

Apesar disso, a literatura relata a utilização de MPP em polímeros aromáticos de alto desempenho com foco na sulfonação visando a obtenção de membranas de condução protônica para células a combustível. No trabalho de Komber (2012), por exemplo, os autores modificaram a poli(éter sulfona) Udel[®] via reação de sulfonação promovida pelo *tetra*-metilsilano clorosulfonato (TMSCS) em condições brandas (temperaturas $\sim 26 \pm 1^\circ\text{C}$ por 24 h, atmosfera de N_2), com diferentes graus de sulfonação. No trabalho de Azevedo *et al.* (2006), os autores analisaram os efeitos dos grupos sulfônicos na PEI utilizando sulfato de acetila, ácido sulfúrico e anidrido acético. As membranas sulfonadas produzidas apresentaram uma considerável capacidade de troca iônica quando comparadas com PEI pura e com a membrana Nafion-TM.

No trabalho de Gomes *et al.* (2014), os autores também abordam o efeito da sulfonação da PEI nas propriedades finais da membrana produzida. Foi realizado um estudo comparativo das membranas de PEI pura, PEI sulfonada (SPEI) (18,97% de sulfonação), e da blenda com proporções 75/25 (SPEI/PEI) modificada superficialmente com argilas sepiolitas. Foram realizadas análises de IR, DSC, TGA, resistência à migração iônica e inchamento em água. Os autores relatam que a modificação acarretou diminuição da temperatura de transição vítrea, aumento da solubilidade e do inchamento em água, exceto para membrana incorporada com sepiolita que apresentou permeação menor à água possibilitando sua aplicação em células a combustível.

Apesar do foco na sulfonação, alguns trabalhos na literatura também descrevem outros tipos de MPP aplicados a polímeros aromáticos de alto desempenho. Son *et al.* (2002) promoveram a nitração e posterior redução do grupo nitro para a respectiva amina do polímero poli(aril éter sulfona). Após obtenção da amina, os autores promoveram uma reação de alquilação resultando na formação do grupo pendente $-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ com o propósito de avaliar o comportamento térmico do derivado, bem como de sua capacidade de troca iônica. Os autores concluíram que a inserção da cadeia lateral alquílica provocou um aumento na T_g , uma diminuição da estabilidade térmica e um aumento da capacidade de troca iônica.

No trabalho de Kébir *et al.* (2013) os autores estudaram tanto o efeito da nitração seguida de redução (formando respectiva amina), bem como o efeito da sulfonação nas propriedades de uma polissulfona e, avaliaram o efeito dessas modificações nas interações do polímero

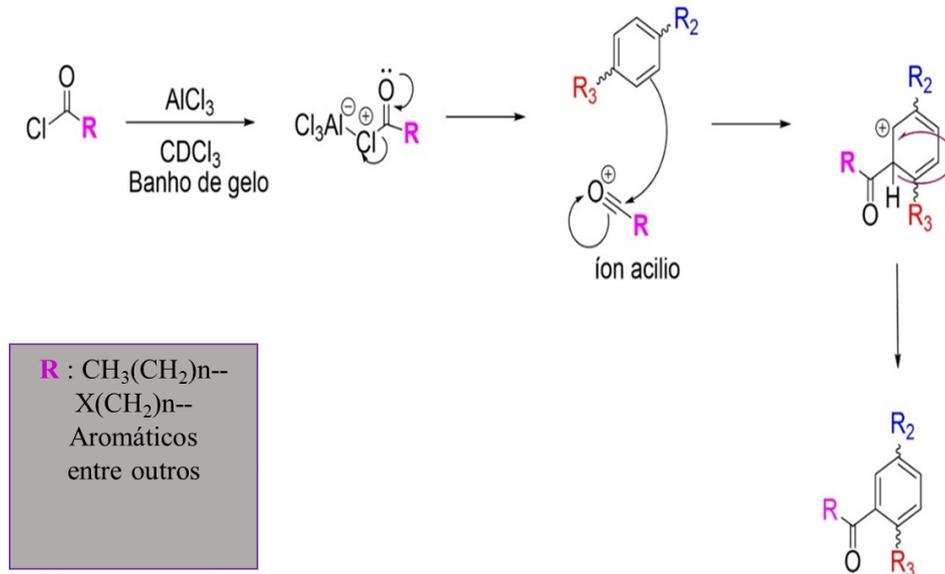
modificado com o laranja de acridina, uma biomolécula fluorescente. O trabalho visava estudar a eficiência da aplicação do novo material como Membranas de Impressão Molecular (MIMs). No trabalho mencionado, a reação de nitração foi realizada utilizando uma mistura de $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$, em diferentes graus de modificação, e a subsequente redução para amina foi realizada utilizando SnCl_2 e NaI , com HCl e ácido acético glacial. Por sua vez, a sulfonação foi realizada utilizando ClSO_3H . Os derivados foram caracterizados por ressonância magnética nuclear de hidrogênio, por espectroscopia na região do infravermelho e avaliados quanto a capacidade de formação de filmes. Os autores concluíram que os derivados complexaram eficazmente com a biomolécula, diferentemente do que foi observado para a polisulfona pura. Essa complexação foi possível devido à presença de grupos ativos (amina e sulfonil) que, segundo os estudos, propiciaram alta estabilidade de memória o que torna o material promissor para ser usados como MIMs.

Conceição *et al.* (2009) promoveram um estudo de modificação da PEEK via nitração bem como a sulfonação da PEEK-nitrada, nomeadas pelos autores como NPEEK e SNPEEK, respectivamente. Os autores realizaram um amplo estudo do efeito do grau de modificação e do tipo do grupo pendente nas propriedades térmicas (TGA e DSC) e na condutividade protônica de membranas desses derivados. Os autores concluíram que todos os derivados NPEEK apresentaram estabilidade térmica menor que o polímero de partida puro; entretanto, entre os derivados nitrados houve um aumento na estabilidade térmica com o aumento do grau de nitração. Quanto ao efeito na T_g , os autores relataram um ligeiro aumento comparado à PEEK. Ao promover a sulfonação da NPEEK os autores verificaram uma diminuição mais pronunciada na estabilidade térmica dos derivados SNPEEK. Apesar da perda de estabilidade térmica, os autores relataram que as membranas de NPEEK e SNPEEK mostraram resultados interessantes de condutividade protônica, apresentando boas perspectivas para aplicação em células combustíveis.

Todos os exemplos vistos até aqui relatam a sulfonação ou a nitração seguida de redução para amina de polímeros aromáticos. Entretanto, existem outros métodos clássicos de funcionalização que podem ser utilizados para a MPP desses polímeros. Nesse contexto, a acilação de Friedel-Crafts apresenta-se como uma abordagem promissora. A acilação de Friedel-Crafts transcorre pela reação de um íon acílio – formado *in situ* a partir da interação de um ácido de Lewis, como o AlCl_3 , com um haleto de acila – com o anel aromático, formando um grupo aril-cetona (CLAYDEN; GREEVES; WARREN, 2012) (**Figura 10**). Apesar de ser uma reação bastante consolidada, empregada para formar ligações C-C em moléculas pequenas, e até mesmo na polimerização de policetonas (SAKAGUCHI *et al.*, 2002), a acilação de

Friedel-Crafts é pouco explorada como uma estratégia viável de MPP de polímeros aromáticos de alto desempenho.

Figura 10. Representação esquemática do mecanismo de acilação de Friedel-Crafts.



Fonte: Adaptado de CLAYDEN; GREEVES; WARREN, 2012.

Um exemplo interessante de MPP realizada por meio de acilação da Friedel-Crafts é o trabalho de Ahmetli *et al.*, (2006). Os autores realizaram modificações em poliestirenos (PS) de diferentes massas moleculares utilizando anidrido maleico, anidrido acético e o catalizador catiônico [BF₃·O(C₂H₅)₂]. Apesar de o PS não ser um polímero de alto desempenho, este trabalho mostra como a acilação de Friedel-Crafts é útil para alterar as propriedades físico-químicas de um polímero da maneira desejada (maior resistência a corrosão e boa adesão).

No trabalho recente de Hoffmann *et al.*, (2018) os autores trazem uma abordagem muito interessante de aplicação da acilação de Friedel-Crafts como uma plataforma para promoção de modificação com grupos reativos visando uma posterior funcionalização. No artigo em questão, os autores modificam a superfície da membrana de polissulfona suportada em uma membrana comercial, via litiação heterogênea (*n*-BuLi) em éter dietílico e posterior acilação utilizando diferentes cloretos de acila como, por exemplo, cloreto de benzoíla clorometilado, cloreto de *naftoyl*, cloreto de *fluoyl* (cloreto de acila do furano) entre outros. Após a acilação da superfície, os autores selecionaram os derivados com grupos reativos para derivatização via enxerto com alguns monômeros reativos bem como utilizando CuAAC com um alcino-*p*-PEGMA para obter

grupos laterais como azidas e vinil imidazólios. Todas as membranas modificadas no trabalho citado foram caracterizadas por FTIR, sendo que as membranas funcionalizadas por enxerto foram avaliadas quanto a hidrofobicidade, atividade enzimática e suporte para imobilização de álcool Dehidrogenase (ADH), sendo relatado pelos autores que as membranas enxertadas com azidas e vinil imidazólios apresentaram melhores resultados comparados a PSF pura.

A perspectiva de produzir novos derivados de polímeros de alto desempenho via acilação de Friedel-Crafts levou o grupo de pesquisa em que a presente tese foi desenvolvida a explorar o tema. Neste contexto, um trabalho interessante foi publicado por Abatti e colaboradores (2021), em que os autores avaliaram o efeito da acilação, em diferentes graus e com diferentes grupos acila, na estabilidade térmica, propriedades mecânicas e solubilidade de derivados acilados da poli(éter sulfona) UDEL[®]. Dentre os resultados obtidos, destaca-se a observação de uma relação linear entre a T_g e o produto $GS \times NC$ (grau de substituição vezes o número de carbonos no grupo acila). Esse resultado corroborou com resultado anterior obtido pelo grupo e publicado por Decarli e colaboradores (2018) sobre a PEI.

Em ambos os trabalhos os derivados acilados apresentaram valores de T_g menores que os polímeros puros e o perfil de degradação não foi afetado de maneira significativa. Esse resultado mostra que a MPP de polímeros aromáticos por meio da acilação de Friedel-Crafts é uma abordagem interessante para se reduzir a T_g – facilitando assim o processamento de polímeros amorfos, como a PEI – sem afetar significativamente a resistência térmica do material. Importante destacar que no trabalho de Decarli e colaboradores (2018), cada derivado foi preparado em apenas um grau de modificação e que os autores não conseguiram obter filmes para testar o potencial dos mesmos em aplicações específicas. Este fato levantou o interesse em se controlar o grau de acilação da PEI para a obtenção de membranas dos derivados e avaliar o seu potencial em uma aplicação de interesse industrial (por exemplo, como membranas para a separação de gases).

Outra linha interessante de MPP de polímeros aromáticos de alto desempenho é seguir a sequência nitração/redução para amina e explorar o potencial da química das aminas. Existe na literatura um crescente número de trabalhos de modificação de polímeros, tanto naturais quanto sintéticos, que possuem em sua estrutura aminas reativas que reagem facilmente com aldeídos, por exemplo, resultando em bases de Schiff (MASSOLO; PIROLA; BENAGLIA, 2020). A utilização de aldeídos que apresentem propriedades específicas, como fluorescência e inibição da corrosão de ligas metálicas, pode resultar em derivados com potencial aplicação tecnológica (MOHAMED; FEKRY, 2011; KAYA; ÇÖPÜR; KARAER, 2017; KAYA *et al.*, 2018).

Um exemplo interessante e bastante explorado na literatura é a produção de bases de Schiff derivadas de quitosana (um polímero natural) que, apesar de não ser um polímero de alto desempenho, serve como modelo do potencial dessa estratégia para ajustar as propriedades do material final. Vários estudos têm investigado a modificação da quitosana com diferentes aldeídos e a sua influência na hidrofobicidade dos filmes produzidos. Os derivados obtidos também apresentam potencial tecnológico para atuar como filmes anticorrosivos para ligas metálicas (MENAKA; SUBHASHINI, 2017; MOHAMED; FEKRY, 2011), filmes bactericidas, entre outros (ECHEVARRIA *et al.*, 1999; MOHAMED; FEKRY, 2011; SOLIMAN *et al.*, 2014). Adicionalmente, derivados poliméricos contendo bases de Schiff como grupo lateral podem formar cristais líquidos devido ao grupo cromóforo amina apresentar propriedades eletrônicas favoráveis à planaridade, com o sistema aromático fornecendo propriedade mesogênica ao material (ARAUJO, E., 2015; ESTEVES-SOUZA *et al.*, 2004).

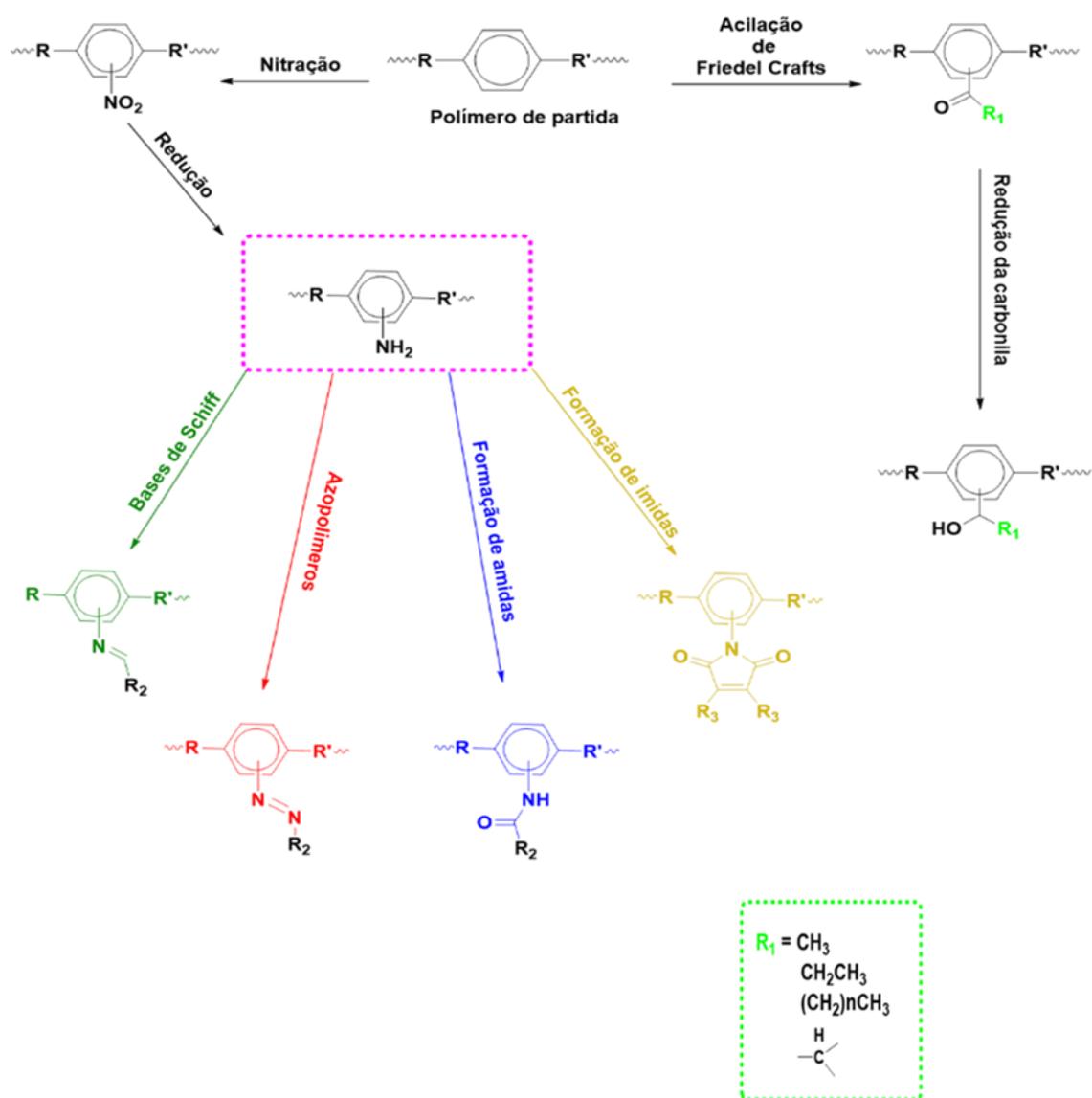
A obtenção de derivados aminados também possibilita a preparação de derivados contendo o grupo azo. A literatura mostra que esses derivados podem apresentar características de anisotropia fotoinduzida reversível, interessante para aplicação em filmes de gravação óptica, circuitos integrados fotônicos ou ainda em materiais nanoestruturados que aprimoram superfícies fluorescentes, dentre outras aplicações (HARIZANOVA *et al.*, 2019; SAVA *et al.*, 2009; WON, 2011). No trabalho de Sava *et al.* (2009), por exemplo, os autores analisaram o fotocromismo de derivados de uma poliimida e do polissiloxano contendo o grupo lateral azo. Os autores relatam que ambos os polímeros apresentaram fotocromismo, sendo o derivado do polissiloxano aquele que apresentou maior resposta ao estímulo luminoso e características interessantes à nanoestruturação superficial. Com relação ao comportamento térmico, os autores relatam que os derivados azo-poliimida apresentaram resistência térmica um pouco superior comparada ao azo-polissiloxano, sendo as temperaturas iniciais de decomposição 344°C e 315°C, respectivamente.

Por fim, além das possibilidades de formação de bases de Schiff e do grupo azo lateral, a inserção do grupo amina nos anéis aromáticos de polímeros de alto desempenho possibilita também a formação de grupos laterais amida e imida, a partir de reações utilizando anidridos cíclicos como o anidrido maleico, o que pode resultar em materiais multifuncionais com propriedades fluorescentes (JIN *et al.*, 2019), polímeros com propriedades antimicrobianas (NAGARAJA *et al.*, 2019) entre outras possibilidades.

Diante do exposto, esta tese explora a realização de MPPs da PEI por meio da acilação de Friedel-Crafts e por meio da sequência nitração/redução para a amina, seguida da formação de bases de Schiff, grupo azo e imida lateral, visando obter materiais inéditos com potencial

aplicação em diferentes ramos industriais, bem como o estabelecimento de relações estrutura/propriedade. A **Figura 11** apresenta um resumo ilustrativo das modificações químicas de polímero aromático que serão apresentadas nesta tese e possibilidade de adicionais (formação de amida por exemplo).

Figura 11. Representação das possibilidades de construção de uma biblioteca de derivados a partir de duas rotas distintas de modificação de substituição eletrofilica.



R₂ = Anéis aromáticos com diferentes grupos pendentes;
ou anéis aromáticos condensados;
Compostos vinílicos entre outros.

R₃ = H; CH₃; (CH₂)_nCH₃; anéis aromáticos; etc.

Fonte: Próprio autor

Dentre as potenciais áreas de aplicação dos derivados obtidos, destaca-se a área de membranas para separação de gases. Diversos estudos da literatura mostram o potencial de poli(éter imidas) em solucionar problemas no setor de separação de gases, devido a um conjunto de propriedades como alta resistência mecânica, química e térmica e facilidade de preparo pelo método *casting*. Por este motivo, na seção seguinte serão apresentados os principais aspectos da utilização de membranas poliméricas para a separação de gases.

3.4. MEMBRANAS POLIMÉRICAS

Os materiais poliméricos, com destaque para os de alto desempenho, vêm cada vez mais ocupando espaço em vários setores da indústria de petróleo e gás, seja como revestimento, como componente estrutural ou como membranas de separação (ALQAHEEM; ALOMAIR, 2019; HE *et al.*, 2021; SEZER HICYILMAZ; CELIK BEDELOGLU, 2021). Neste contexto, membranas de poliimidas tem ganhado considerável destaque, tanto na parte acadêmica como em operações industriais.

Os processos de separação por membranas se apresentam como uma proposta vantajosa comparada a outras técnicas tradicionais de separação. As principais vantagens consistem no menor custo operacional devido ao menor consumo de energia, sistemas mais compactos e muito versáteis, e com desempenho comparável às técnicas tradicionais aplicadas na indústria. Dentre algumas das técnicas, pode-se citar a micro, ultra e nanofiltração, a osmose inversa, a eletrodialise, a pervaporação e a separação de gases (FATHIMA *et al.*, 2007; YANG *et al.*, 2020).

A separação de gases por membranas poliméricas tem recebido crescente investimento em pesquisas devido à grande demanda do mercado e amplitude de aplicações (ABEDINI; NEZHADMOGHADAM, 2010; YANG *et al.*, 2020). Por exemplo, existem estudos que demonstram a eficácia de membranas poliméricas na remoção simultânea de CO₂ (g) e H₂S (g) do gás natural (LEON *et al.*, 2021; PARVASI; SABZI, 2018), na separação de misturas de gases como CO₂/CH₄ e He/N₂ (SCHOLES; GHOSH, 2017), etc. Desta forma, membranas poliméricas têm sido aplicadas nas mais diversas áreas da indústria petroquímica (FALBO *et al.*, 2014; HE *et al.*, 2021; SANDERS *et al.*, 2013; SHÃO, 2006).

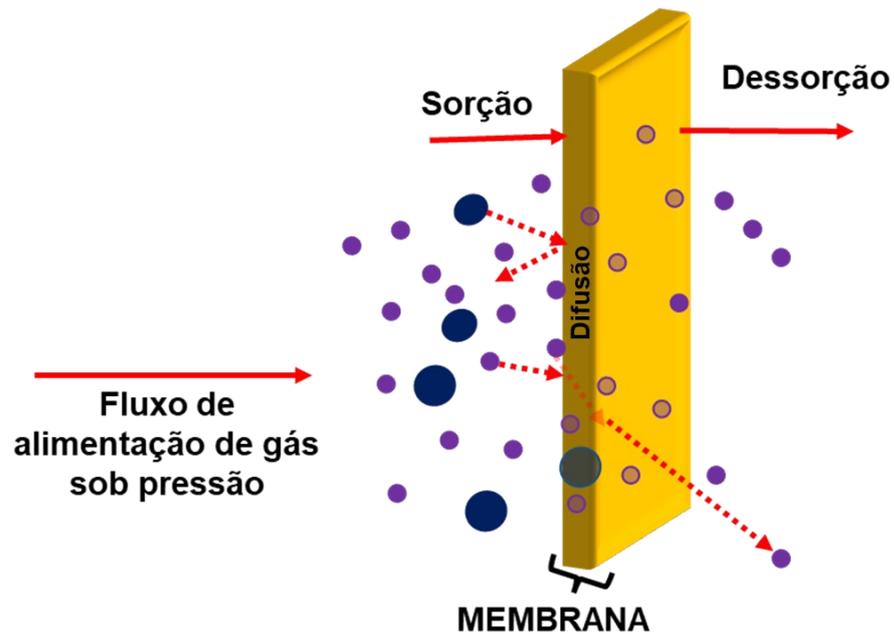
As membranas funcionam como uma barreira seletiva entre duas fases, submetidas a uma força motriz (potencial químico, geralmente expresso em termos de gradiente de pressão ou concentração, e potencial elétrico) onde as propriedades de transporte podem ocorrer tanto

pelo mecanismo de convecção como por difusão dependendo da morfologia da membrana. As membranas podem ser densas ou porosas, sendo que as membranas densas são as mais aplicadas no processo de separação de gases (BAZZARELLI *et al.*, 2016; MULDER, 2013).

As membranas densas possuem uma morfologia sem poros permanentes, possuindo apenas “vazios” oriundos do empacotamento irregular das cadeias poliméricas, conhecidos como volume livre. Dessa forma, a separação dos gases é governada pela diferença de solubilidade e difusão deste gás na membrana, sendo que este processo de transporte está intimamente ligado à estrutura química do material polimérico que influencia em propriedades como seletividade, resistência ao envelhecimento físico, plastificação, entre outras (BAKER, 2004; BAKER; LOW, 2014; MULDER, 2013).

Neste sentido, no processo de separação por membranas poliméricas densas, a teoria mais aceita para explicar o mecanismo de transporte é o modelo proposto por Graham em 1866. O modelo descreve o comportamento de sorção-difusão dos gases através da membrana, relacionado com o equilíbrio termodinâmico da afinidade dos componentes com a fase fluida e a polimérica. Dessa forma, o modelo compreende primeiramente, a sorção das moléculas do gás na superfície da membrana, seguido da difusão das espécies através da matriz da membrana, e por último, o processo de dessorção das espécies, liberando-as no lado do permeado (**Figura 12**). Portanto, o processo de transporte depende dos dois parâmetros, sorção e difusão, que estão relacionados à estrutura química das cadeias poliméricas, que por sua vez influenciam na mobilidade, na morfologia da membrana e nas interações das espécies permeantes com o material (MULDER, 2013).

Figura 12. Representação esquemática do mecanismo de permeação do gás em membranas densas.



Fonte: Adaptado de MULDER (2013)

A compreensão dos efeitos de parâmetros relacionados ao preparo das membranas, como material polimérico e grupos presentes na estrutura química, incorporação de aditivos, temperatura de processamento e tratamento térmico, entre outros fatores, é fundamental para o projeto de membranas mais permeáveis, com boas propriedades térmicas e mecânicas, resistência química e melhor relação permeabilidade/seletividade.

O processo de produção de membranas poliméricas está intimamente ligado à finalidade da aplicação (separação de espécies em líquidos e gases), das características do material da membrana e do método de preparação. Inúmeros trabalhos vêm sendo desenvolvidos na área de síntese de novos polímeros onde os pesquisadores avaliam o efeito da presença de diferentes monômeros nas propriedades físico-químicas das membranas, bem como o efeito nas propriedades de transporte (GUZMÁN-LUCERO *et al.*, 2015; HE *et al.*, 2021; WOLIŃSKA-GRABCZYK *et al.*, 2013; ZHUANG; SEONG; LEE, 2019); efeito da modificação de membranas polimérica (ALQAHEEM; ALOMAIR, 2019; LEE *et al.*, 2022); modificação da estrutura polimérica na polimerização ou rearranjo térmico (SANDERS *et al.*, 2013); efeito de mudanças mecânicas no filme e a avaliação da presença de solventes nas propriedades de transporte (CHIRKOV *et al.*, 2016); modificação pós-polimerização (CORRADO; GUO, 2020; GHOSAL; CHERN, 1992; ZHUANG; SEONG; LEE, 2019); o método de preparação das

membranas (ZHUANG; SEONG; LEE, 2019), influência da pressão (AHMAD *et al.*, 2015; CHEN *et al.*, 2015) entre outros fatores.

No trabalho de revisão de Sanders *et al.* (2013), os autores indicam os diferentes tipos de polímeros utilizados na preparação de membranas semipermeáveis para diversas aplicações. Dentre eles, se destacam as polisulfonas, acetato de celulose, policarbonato, aramidas e poliimidas. Na revisão, os autores abordaram trabalhos que utilizavam técnicas de modificação da estrutura de polímeros de alto desempenho através de rearranjos térmicos ou polimerização, como, por exemplo, de poliimidas e de perfluoropolímeros, para diminuir o efeito da plastificação, visando melhorias no emprego como membrana de separação de gases como o CO₂, melhorar a permeabilidade e seletividade.

Membranas de poliimidas são extensivamente comercializadas na indústria petroquímica com o propósito de remover o CO₂ do gás natural. Os pioneiros na aplicação de membranas de PI na separação de gases foram a *DuPont Co.* dos EUA e a *UBE Industries* do Japão (SANAEEPUR *et al.*, 2019). Apesar disso, as membranas ainda pecam no quesito seletividade do gás, sofrem plastificação, e são sensíveis ao envelhecimento físico e químico, gerando um maior custo operacional no processo devido à necessidade de troca frequente (SANAEEPUR *et al.*, 2019). Em busca de melhorias neste aspecto, pesquisas vêm sendo desenvolvidas tanto na síntese de novos polímeros quanto na modificação ou em novos métodos de produção das membranas. Apesar de membranas de poliimidas possuírem propriedades interessantes como membranas, muitas apresentam suscetibilidade à plastificação. A plastificação consiste no aumento da concentração do gás no interior da membrana levando ao seu inchamento, o que aumenta o volume livre e, conseqüentemente, do fluxo do gás, com perda significativa de seletividade. Esse problema ocorre, em geral, em pressões denominadas de “pressões críticas” (CHEN *et al.*, 2015; ZHANG; HUANG, 2018).

He *et al.* (2021) reportam a produção de diferentes poli(éter imidas) variando os tipos de dianidridos, como por exemplo, benzofenona *tetra*-carboxílico, oxi-diftálico, pirenometínico, *hexa*-fluorisopropilideno, entre outros, visando estudar o comportamento de membranas produzidas submetidas a um tratamento térmico (consiste em submeter as membranas a uma programação elevada de temperatura em um forno tubular sob atmosfera inerte) na permeabilidade e seletividade aos gases N₂, CO₂, O₂, H₂ e CH₄. Os autores caracterizaram os polímeros sintetizados e as membranas preparadas por técnicas como ¹H-RMN, FTIR, DSC, DRX, análise morfológica e DMA. Os autores relataram que as membranas tratadas termicamente apresentaram diferentes comportamentos frente aos testes de permeabilidade, resultado que foi atribuído à maior/menor rigidez das cadeias poliméricas, o

que influencia diretamente na geração de microporos e no volume livre. Os autores concluem que nas membranas constituídas do grupo ftalimida, o tratamento térmico realizado em atmosfera de N_2 resulta na reticulação dos anéis lactona e na descarboxilação, levando à formação de micro vazios. Essa nova característica levou a melhora da seletividade das membranas e na diminuição do efeito de plastificação por CO_2 . Os autores ainda destacam que as membranas de PEI sob tratamento térmico apresentaram resultados de seletividade (CO_2/CH_4) igual a 120, valor este muito superior ao de muitas membranas comerciais.

Alqaheem e Alomair (2019) destacam em seu trabalho que membranas de poli(éter imidas) possuem com relação a membranas de outras poliimidas, poliamidas, e polidimetilsiloxano, no processo de obtenção de oxigênio puro, bem como na separação de hélio em misturas de He/CH_4 e He/N_2 . Os autores também abordam estudos que visam melhorar as propriedades das membranas de PEI na forma de matriz mista onde foi promovida à inserção, na estrutura da PEI, do composto $Cu_3(BTC)_2$ bem como a incorporação de zeólitas visando proporcionar a formação de micro vazios na estrutura da membrana. O objetivo da inserção desses componentes visava melhorias nas propriedades de transporte e desempenho e compará-las às membranas de PEI e de outras membranas de uso comercial.

Seguindo a perspectiva de pesquisas visando a produção de membranas com melhores relações de permeabilidade/seletividade uma abordagem interessante foi proposta por Belov *et al.* (2019). Neste trabalho, apesar de não se tratar de um processo de modificação pós-polimerização, os autores abordam a síntese de novas poli(éter imidas) a partir de monômeros contendo os grupos *terc*-butil, éter e *tri*-fluormetil, com a finalidade de obter membranas poliméricas densas. Os autores relatam que a presença de grupos volumosos como o *terc*-butil ou *tri*-fluormetil na estrutura leva as membranas a apresentar uma permeabilidade de 2 a 3 vezes maior que a membrana de poli(éter imida) comercial sintetizada a partir do mesmo grupo dianídrido ou diiminas. Essa diferença na permeabilidade mostrou-se ainda maior quanto ao gás oxigênio. Os autores justificaram este comportamento com o fato de que o aumento da permeabilidade é uma consequência direta do aumento da difusividade do gás no polímero com a presença do grupo *terc*-butil. Esses grupos volumosos aumentam consideravelmente o espaçamento entre as cadeias, afetam as interações intermoleculares e aumentam o volume livre. Os autores também trazem a abordagem da íntima relação que há entre o aumento da permeabilidade de membranas com a diminuição da seletividade. Portanto, conseguir uma relação “ótima” no processo de separação e seletividade a gases torna-se uma busca intensa no processo de produção de novas membranas.

A modificação de um polímero como poliimida, polissulfona ou poli(éter imida) com grupos que permitam maior mobilidade segmental das cadeias poliméricas (exemplos *terc-butil*, $(CH_2)_nCH_3$) pode proporcionar um aumento do volume livre e, conseqüentemente, um aumento considerável na permeabilidade, quando comparado ao polímero original. Por outro lado, a modificação com grupos que aumentem a rigidez segmental (grupos nitro, anéis condensados, grupos aminos) pode proporcionar uma diminuição na difusão dos gases, mas, em contrapartida, melhorar a seletividade a um determinado gás (ESPESO *et al.*, 2006; BHOLE; KARADKAR; CORRADO; GUO, 2020; BHOLE; KARADKAR; KHARUL, 2007; KAMPS *et al.*, 1992; PINNAU; MORISATO; HE, 2004; ZHUANG; SEONG; LEE, 2019).

Na **Tabela 1** estão apresentados dados a respeito do comportamento de algumas membranas de poliimidadas estudadas por alguns grupos de pesquisa nos últimos anos.

Tabela 1. Apresentação de dados de Permeabilidade e Seletividade de membranas de poliimida modificadas ou não ao par de gases CO_2/CH_4 .

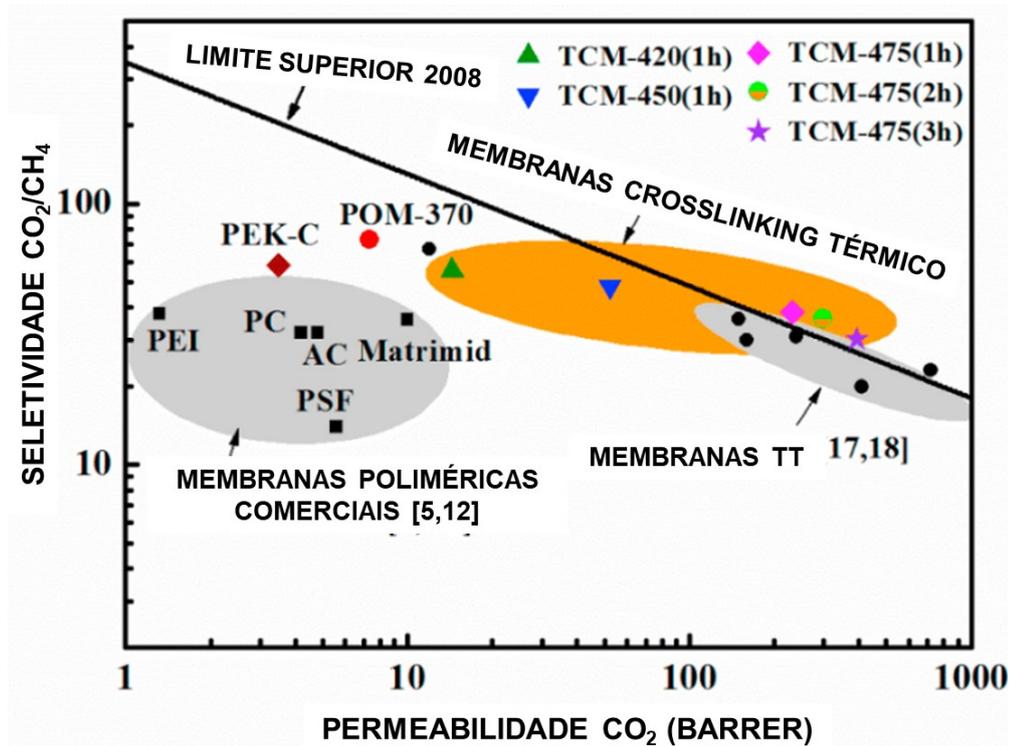
Polímero	Modificação	Tipo	P^*CO_2	P^*CH_4	α^*2 (P_{CO_2}/P_{CH_4})	Ref.
Matrimid®	Polímero puro	Plana	6,50	0,19	34	CHEN <i>et al.</i> , 2015
Matrimid®	Pirolise- peneira moleculares/nanopartículas	Fibra- oca	25	35	35-40	CHEN <i>et al.</i> , 2015
ULTEM®1000	Polímero puro	Fibra- oca	1,45	0,037	38,80	CHEN <i>et al.</i> , 2015
ULTEM 35% CMS*3	Pirolise- peneira molecular de carbono	Plana	4,80	0,083	53,70	CHEN <i>et al.</i> , 2015
6FDA-DABA	Polimerização	Plana	12,80	0,20	62,20	QIU <i>et al.</i> , 2013
6FDA-DAM	Polimerização	Plana	842,41	46,81	18,00	QIU <i>et al.</i> , 2013
PEI (FMTBDA- BPADA)	Polimerização	Plana	23	1,00	23	BELOV <i>et al.</i> , 2019
PEI (FMTBDA- ODPA)	Polimerização	Plana	3,40	0,51	24	BELOV <i>et al.</i> , 2019
Matrimid®5218	Polímero puro	Plana	8,30	0,30	31	LEE <i>et al.</i> , 2022
6FDA- Matrimid®5218	Modificação membrana enxerto diamina	Plana	14	0,40	35	LEE <i>et al.</i> , 2022

*1-Permeabilidade -Barrer; *2 – Seletividade; *3- Membranas peneira molecular de carbono;

Fonte: Adaptado de acordo com as referências citadas.

Uma maneira interessante de se relacionar permeabilidade com seletividade é utilizar a chamada curva de correlação de Robeson (**Figura 13**). Robeson publicou em 1991 um amplo estudo sobre os valores de permeabilidade e seletividade de várias membranas poliméricas vítreas e elastoméricas, frente a alguns pares de gases (CO_2/CH_4 ; CO_2/N_2 ; O_2/N_2). O estudo de Robeson proporcionou a criação de uma curva de correlação que serve como parâmetro de uma “separação ideal”. Em 2008, este estudo foi ampliado com a inclusão de membranas poliméricas tratadas termicamente. Um dos grandes objetivos na pesquisa com membranas é encontrar materiais que superem este limite (CHEN *et al.*, 2015).

Figura 13. Curva de correlação do desempenho de separação CO₂/CH₄ (gráfico de Robeson) de algumas membranas comerciais, membranas tratadas termicamente e membranas comparativas na literatura coletada pelo autor .



Onde: polímeros TT (●), PIMs (■), Per-fluoropolímeros (◆), Poli(imida)s (▲); Poli(RTIL)s (*)

Fonte: Retirado de XU *et al.*, (2019), com permissão.

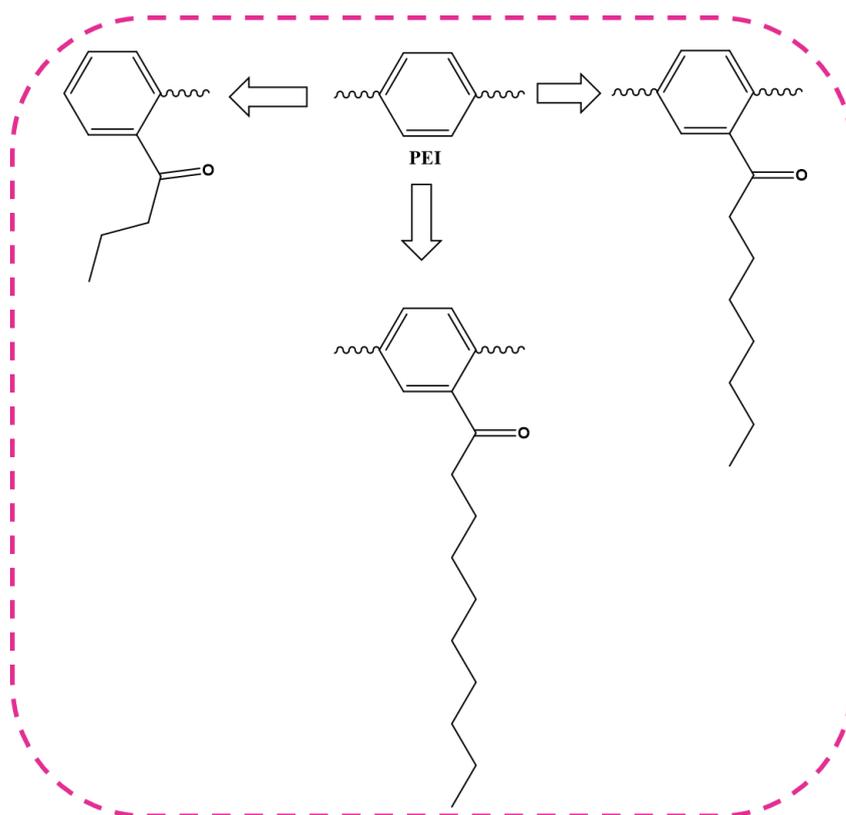
Por fim, é importante mencionar a influência do método de preparação da membrana nas suas propriedades. O método de preparação das membranas é uma etapa de grande importância nas propriedades de transporte, seja na permeação de gases, vapores ou líquidos. Neste sentido, aprimorar o processo de preparação da membrana – seja ele *casting*, *spin-coating*, inversão de fase por imersão, entre outros – é fundamental para se alcançar alta eficiência e seletividade (MULDER, 2013; SHEN; LUA, 2010; SHEN; ZHUANG; SEONG; LEE, 2019). O método *casting*, que foi o adotado nesta tese, consiste em uma inversão de fase na qual um polímero em solução líquida vai progressivamente formando uma película sólida à medida que o solvente passa da solução líquida para a atmosfera circundante. As condições de evaporação e controle de temperatura variam de acordo com a proposta de morfologia da membrana (porosa ou densa). Este método pode ser seguido ou não pela técnica de imersão em um não-solvente (BAZZARELLI *et al.*, 2016; MULDER, 2003).

3.5. CONSIDERAÇÕES FINAIS DA REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Diante do exposto na revisão bibliográfica, fica evidente que a modificação pós-polimerização da PEI é uma estratégia bastante promissora para a obtenção de derivados com potencial aplicação como membranas de separação de gases, bem como para a obtenção de derivados com características específicas para fins diversos (como materiais foto-responsivos, com propriedades adesivas, entre outros). Os exemplos acima mencionados também evidenciam que a MPP da PEI pode auxiliar no estabelecimento de relações estrutura/propriedade inéditas que contribuam significativamente para a compreensão de algumas propriedades físico-químicas destes polímeros. Por esses motivos, esta tese trata da MPP da PEI e da investigação de alguns derivados preparados como membranas de separação de gases. As MPPs foram realizadas em duas vias, sendo a primeira a acilação de Friedel-Crafts. Especial ênfase foi dada a esta via devido às interessantes propriedades dos derivados preparados para a formação de membranas eficientes para a separação de gases. A segunda via de MPPs utilizada consistiu na sequência nitração/redução/reações do grupo amina. Essa linha foi explorada com o intuito de demonstrar o seu potencial como uma plataforma para a síntese de diversos derivados de polímeros aromáticos comerciais, com propriedades específicas para aplicações diversas.

CAPÍTULO I

MODIFICAÇÃO PÓS-POLIMERIZAÇÃO DA PEI ULTEM® 1000 VIA ACILAÇÃO DE FRIEDEL-CRAFTS



4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 MATERIAIS E REAGENTES

Os pellets de **PEI ULTEM® 1000**, obtidos da *SABIC Innovative Plastics*, foram previamente processados em moinho de facas e secos em estufa a vácuo por 72 h na temperatura de 120 °C (T_g 217 °C; absorção H₂O em 24 h a 25 °C de 0,25%; massa molar da unidade de repetição 592,15 g/mol). Os cloretos de acila utilizados para a reação de acilação foram os seguintes: cloreto de butanoíla [(CH₃CH₂CH₂COCl), 98% de pureza/ (P.E. 102 °C)], cloreto de octanoíla [(CH₃(CH₂)₆COCl), 99% de pureza, (P.E. 195°C)] e cloreto de decanoíla [CH₃(CH₂)₈COCl), 99% de pureza, (P.E. 95°C)], todos obtidos da Sigma-Aldrich. Todos os cloretos de acila foram destilados sob pressão reduzida no momento do uso. O cloreto de alumínio anidro foi obtido da Acrôs Organics. O solvente diclorometano foi obtido da VeTex (99% de pureza) e armazenado em peneira molecular e sob atmosfera de argônio. Outros solventes utilizados, como etanol (99%), acetona e CD₃Cl, foram obtidos da Sigma Aldrich, sem purificação. As vidrarias foram previamente secas em estufa a 100°C e resfriadas sob purga de N₂. Os gases N₂, CO₂ e CH₄ (pureza > 99%), utilizados nos testes de permeabilidade, foram obtidos da White Martins.

4.2 MÉTODOS

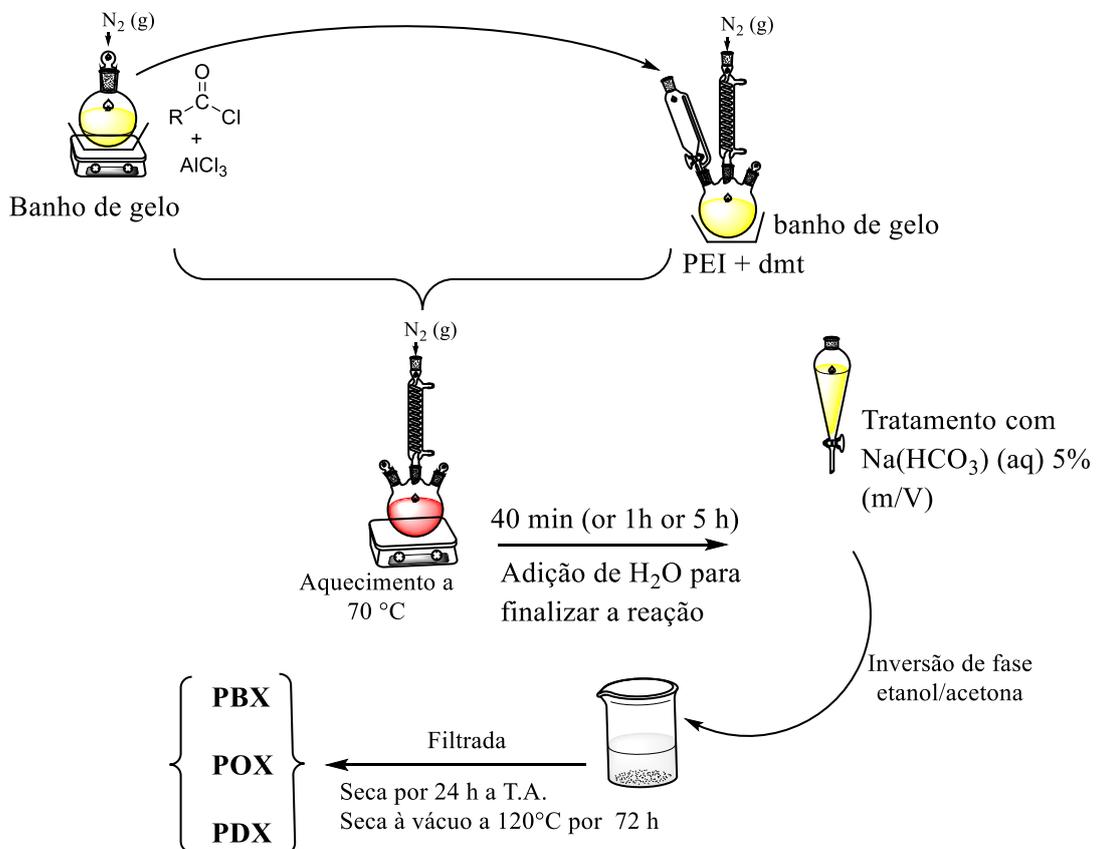
4.2.1 Síntese dos Derivados Acilados via Acilação de Friedel-Crafts.

A estratégia de modificação pós-polimerização da **PEI** via acilação foi realizada seguindo procedimentos adaptados da literatura (DECARLI; ESPINDOLA; DA CONCEIÇÃO, 2018). O procedimento de síntese está apresentado na **Figura 14**, sendo iniciado

pelo preparo do complexo $\left[\text{Cl}_3\text{Al}^{\ominus} - \overset{\ominus}{\text{Cl}} - \overset{\text{O}}{\parallel} \text{R} \right]$. Assim, foi solubilizado 4 equivalentes do respectivo cloreto de acila em 30 mL de diclorometano seguido da adição de 4 equivalente de AlCl₃. A mistura foi agitada em banho de gelo por 30 minutos. Após este período e utilizando um funil de adição, a solução contendo o complexo foi adicionada gota a gota sobre uma solução de **PEI** (1 equivalente), previamente solubilizada em 35 mL de diclorometano. A adição foi realizada em banho de gelo.

A mistura foi mantida sob refluxo a 70 °C em diferentes tempos. Todas as reações foram realizadas sob atmosfera de nitrogênio seco durante todo o procedimento. Transcorrido o tempo de reação desejado, procedeu-se com a adição de água destilada. A mistura resultante foi tratada com 10 alíquotas (20 mL cada) de solução de bicarbonato de sódio a 5% (m/v), realizando o processo de extração líquido-líquido após cada adição. Este procedimento foi realizado objetivando a remoção do ácido carboxílico residual da fase orgânica. O produto foi precipitado pela adição de alíquotas de 20 mL de etanol. Para fins de purificação, o sólido obtido foi ressolubilizado em CHCl_3 e precipitação em etanol, no qual ficou sob agitação por 5 horas (o derivado com o cloreto de octanoíla foi lavado utilizando acetona). Por fim, o derivado foi isolado, seco à temperatura ambiente e em seguida sob vácuo a 120 °C, por 48 h. Os derivados acilados foram denominados como: **PBX**, **POX** e **PDX**, sendo as letras **B**, **O** e **D** referentes a butanoíla, octanoíla e decanoíla, respectivamente. O **X** na notação é um número que representa o grau de modificação.

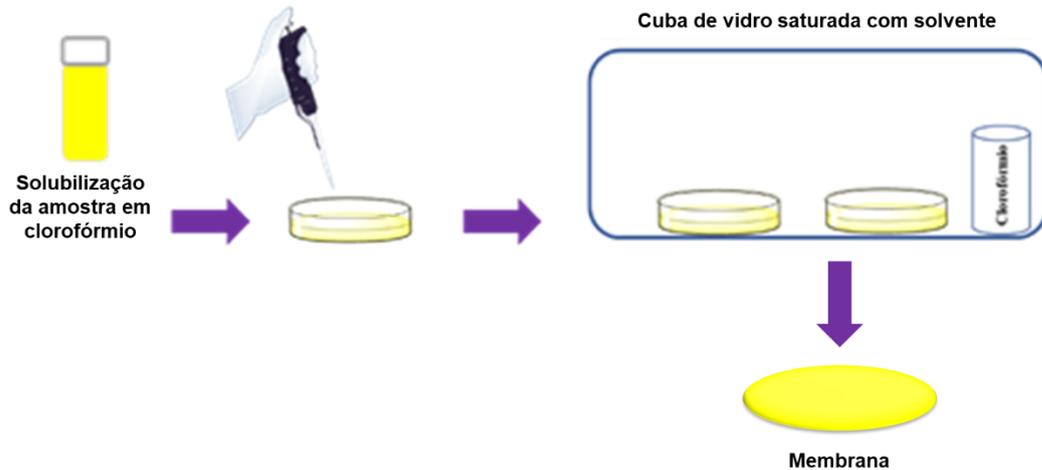
Figura 14. Representação esquemática da metodologia utilizada para modificação da PEI via acilação de Friedel-Crafts. (Adaptado de Decarli; Espindola; Da Conceição, 2018).



4.2.2 Preparação de Membranas Densas

Os derivados acilados foram utilizados para o preparo de membranas densas, empregando o método *casting* com evaporação lenta do solvente (MULDER, 2013). Soluções poliméricas foram preparadas solubilizando cada amostra polimérica em clorofórmio na faixa de concentração de 2,5 a 3,5% (m/v). A mistura foi agitada por 24 h com um agitador magnético até a solubilização total do polímero. Em seguida, a mistura foi levada ao banho de ultrassom por 30 minutos e depois deixada em repouso por 1 h. As soluções foram vertidas em placas de *petri* previamente secas, identificadas e mantidas em uma cuba de vidro com atmosfera saturada com o solvente para proporcionar a evaporação lenta e mantida por três dias. Posteriormente, os filmes foram secos por 12 horas, à temperatura ambiente, depois por 24 h em estufa a vácuo a 120 °C. As membranas foram mantidas em dessecador até o uso. Na **Figura 15** estão representadas as etapas de preparo das membranas, assim como as fotos das membranas obtidas neste trabalho.

Figura 15. Representação das etapas de obtenção das membranas.



Fonte: Próprio autor

4.3 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DAS AMOSTRAS

A caracterização estrutural dos derivados acilados foi realizada utilizando técnicas de Espectroscopia no Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e Ressonância Magnética Nuclear (RMN) unidimensional de (^1H e ^{13}C), para todos os derivados, e bidimensional (^1H - ^{13}C -HMBC e ^1H - ^{13}C -HMQC) para a **PEI** pura e do derivado **PD55**.

4.3.1 Espectroscopia no Infravermelho (FTIR)

Os espectros no infravermelho foram obtidos em um espectrômetro *Shimadzu IRPrestige-21* com transformada de Fourier (FTIR) da marca *Bruker*. A análise foi realizada utilizando pellets de KBr. As medidas foram realizadas na faixa de comprimento de onda de 4000-400 cm^{-1} , com resolução de 2 cm^{-1} e 50 varreduras. Os espectros foram processados e normalizados pelo programa *OriginPro* 2018 de 64-bit.

4.3.2 Caracterização por Espectrofotometria de Ressonância Magnética Nuclear (RMN).

Os espectros de ressonância magnética nuclear de hidrogênio e carbono e os espectros de correlações bidimensionais (^1H - ^{13}C -HMBC e ^1H - ^{13}C -HMQC) da **PEI** pura foram obtidos usando um espectrômetro *Bruker* AVANCE III DRX 400, disponível na Central de Análise no departamento de Química da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). Já a análise bidimensional para o derivado **PD55** (^1H - ^{13}C -HMBC e ^1H - ^{13}C -HMQC) foi realizada no Laboratório de Ressonância Magnética Nuclear, Instituto de Química da Universidade Federal de Goiás (UFG) utilizando um espectrômetro *Bruker* AVANCE III DRX 500.

As análises de RMN foram realizadas utilizando clorofórmio deuterado- CDCl_3 como solvente. Os dados obtidos foram processados utilizando softwares MestreNova versão 2018 e *TopSpin* 3.6.3 da *Bruker*. O grau de modificação (**GM**) dos derivados acilados foi determinado conforme metodologia aplicada nos trabalhos de Decarli e colaboradores (2018) e em Abatti e colaboradores (2021) sendo determinado a partir da área do pico relativo aos 6 hidrogênios do grupo isopropilideno, que é observado em deslocamento químico em 1,75 ppm na **PEI** pura. Assim, o **GM** foi obtido pela razão entre a área do pico dos hidrogênios metilênicos alfa carbonila do grupo acila e a área do pico do grupo isopropilideno da **PEI** pura. A **Equação 1**

representa a relação usada para o cálculo. Foi considerado que 100% equivale a um grupo acila por unidade monomérica.

$$GM = \frac{A_{H_{experimental}}}{A_{H_{teórica}}} \times 100 \quad (1)$$

4.4 CARACTERIZAÇÃO DO COMPORTAMENTO TÉRMICO

A estabilidade térmica dos derivados foi investigada empregando-se as técnicas de Calorimetria Diferencial de Varredura (**DSC**) e Análise Termogravimétrica (**TGA**) disponíveis na Central de Análise, Laboratório 201, no Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC).

4.4.1 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

A temperatura de transição vítrea (T_g) foi determinada experimentalmente usando um calorímetro DSC-50 (*Shimadzu*). As amostras foram analisadas na forma de pó cujas massas variaram de 5- 10mg. As investigações foram realizadas em duas corridas. Uma primeira corrida foi realizada de 22 ° C a 100 ° C, a uma taxa de 10 ° C/min, e então as amostras foram resfriadas a -100 ° C usando nitrogênio líquido. A segunda corrida foi realizada de -50 a 300 ° C, a uma taxa de 10 ° C/min. A temperatura de transição vítrea foi obtida na segunda corrida. Ambas as corridas foram realizadas sob um fluxo de nitrogênio de 50 mL/min. Os dados foram processados e normalizados pelo programa *OriginPro* 2018 64-bit.

4.4.2 Análise Termogravimétrica

A estabilidade térmica dos derivados, na forma de pó, cujas massas variaram de 10-15 mg, foi avaliada por análise termogravimétrica (**TGA**) usando um forno *Shimadzu* TGA-50. As amostras foram aquecidas de 22 ° C a 700 ° C, sob atmosfera de nitrogênio, a uma taxa de

aquecimento de 10 °C/min utilizando célula de platina. Os dados foram processados e normalizados pelo programa *OriginPro* 2018 de 64-bit.

4.5 INTUMESCIMENTO

A medida da afinidade com água pelas membranas foi analisada pelos ângulos de contato medidos utilizando um Goniômetro, modelo *Hamé-Hart 250*, com software *Dropimage* disponível no Departamento de Engenharia Química e Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). As medições foram realizadas pelo método da gota sésil, dispondo de água destilada como solvente e uma microseringa para determinar a hidrofiliicidade/hidrofobicidade das membranas. O ângulo de contato experimental foi determinado como o resultado da linha tangencial formada entre a gota e a superfície da membrana (líquido-sólido). Para realização da análise, tiras retangulares das membranas foram cortadas e fixadas em placas de vidro com o auxílio de uma fita dupla face.

4.6 MORFOLOGIA DAS MEMBRANAS-MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).

A morfologia das membranas foi analisada por Microscopia Eletrônica de Varredura utilizando um microscópio modelo *JEOL JSM-6390LV*, com filamento de tungstênio, tensão de aceleração entre 0.5 e 30kV, resolução a alta tensão de 3 nm e a baixa tensão de 4 nm no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME) da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). As membranas foram suportadas em *stubs* e recobertas com uma camada fina de ouro antes das análises. Foram realizadas capturas de micrografia da superfície e da seção transversal da membrana (fratura). Para análise da seção transversal, foi realizada uma fratura criogênica nas amostras em nitrogênio líquido.

4.7 TESTES DE PERMEABILIDADE A GÁS

Membranas densas dos derivados acilados **PB7**, **PB15**, **PB36**, **PO15**, **PO20** e **PD10** foram testadas frente ao processo de permeabilidade aos gases N_2 , CO_2 sob diferentes pressões. As membranas **PB7**, **PB15**, **PB36** e **PD10** também foram selecionadas para o teste de permeabilidade frente ao gás CH_4 por representarem dois extremos do tamanho de grupos (4 e 10) e, no caso das membranas **PB7**, **PB15**, **PB36**, para avaliar o efeito do grau de modificação na permeação desse gás. O sistema de permeação, representado na **Figura 16**, foi disponibilizado no Laboratório de Processos com Membranas (**LabSem**), do Departamento de Engenharia Química/Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). Os derivados **PO27** e **PD55** não foram testados devido ao fato de suas membranas se apresentarem completamente quebradiças, o que impossibilitou a análise.

Na técnica empregada, cada membrana foi cortada na forma de disco e alocada no suporte mostrado na **Figura 16 (b)**. Um papel filtro foi colocado como suporte com o intuito de diminuir a possibilidade de rompimento da membrana à medida que o sistema era submetido a diferentes pressões. As medidas foram realizadas em triplicatas com o propósito de verificar a reprodutibilidade dos resultados. A temperatura da sala (**T**) foi mensurada durante todo o experimento. A espessura de cada membrana (**I**) foi determinada utilizando um paquímetro digital. Foram realizadas dez medidas na área de análise e tomada a média aritmética dos valores obtidos. Para determinar a área de trabalho (**A**), foi medido o diâmetro do interior da célula limitada pelo anel de vedação. Um bolhômetro (**6**) foi utilizado para medir a vazão do gás.

Os testes foram padronizados, para cada membrana, onde primeiramente o sistema foi submetido a um aumento lento da pressão até 10 bar (ou até uma pressão em que a membrana se rompia). As leituras foram realizadas da maior pressão suportada e diminuindo gradualmente até 1 bar. Para cada amostra, foi coletada a média aritmética de dez repetições de volumes (lidas no bolhômetro). A permeabilidade foi calculada de acordo com a **Equação 2** (TSENG *et al.*, 2012), onde:

22414 → em cm^3/mol volume molar de um gás ideal a 273 K e 1 atm.

I → espessura da membrana (cm)

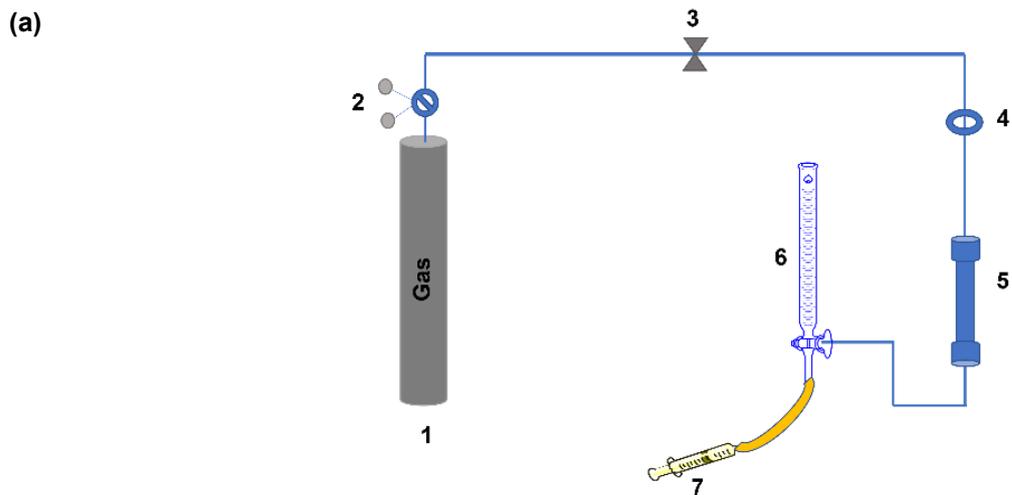
A → área do suporte limitada pelo sistema de vedação -área empregada no ensaio (cm^2)

V → volume da leitura no bolhômetro (cm^3)

T → temperatura (K)

- $t \rightarrow$ tempo para a bolha passar o volume escolhido em cada pressão (s)
- $\Delta p \rightarrow$ diferença de pressão entre o lado da alimentação e o lado permeado (cmHg)
- $p_{atm0} \rightarrow$ pressão atmosférica (76 cmHg)
- $R \rightarrow$ constante dos gases expressa $6236,56 \text{ cm}^3 \cdot \text{cmHg} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
- $P \rightarrow$ Permeabilidade (Barrer)

Figura 16. Representação do sistema de permeabilidade a gás (a) e fotos do módulo utilizado (b).



- 1) cilindro de gás; 2) válvula; 3 e 4) manômetro de controle pressão; 5) módulo; 6) bolhometro;
7) seringa com detergente.

Fonte: Próprio autor

$$P = \frac{22414 \times V \times l \times p_{atm}}{R \times T \times A \times \Delta p} \quad (2)$$

Fonte: TSENG *et al.*, (2012)

4.8 DENSIDADE DA MEMBRANA

As medidas de densidade aparente das membranas, em $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$, foram realizadas pelo método do picnômetro. Foi empregado um picnômetro de 10 mL e água destilada como líquido de referência. A temperatura da água foi mensurada durante o experimento (25 °C). Para o cálculo foi utilizada a **Equação 3**, onde w_0 é a massa da membrana seca, w_1 massa membrana molhada e ρ_L a densidade do líquido (água) que na temperatura mensurada é de 0,9970 g/mL (CHO; PARK, 2011; HAO; LI; CHUNG, 2014). Cada amostra de membrana foi cortada em retângulo e pesada antes e após a análise em uma balança analítica. Com base na densidade aparente foi calculado também a densidade relativa.

$$\rho = \frac{(w_0)}{(w_0 - w_1)} \times \rho_L \quad (3)$$

Fonte: CHO; PARK, (2011); HAO; LI; CHUNG, (2014)

4.9 FRAÇÃO DE VOLUME LIVRE

Na determinação da fração do volume livre (FVL) das membranas **PEI**, **PB7**, **PB15**, **PB36**, **PO15**, **PO20** e **PD10** seguiu-se o método de *Bondi* usando as equações e os valores da contribuição de grupos tabelados em Krevelen, (2009) e Hao *et al* (2014). A densidade específica da membrana determinada experimentalmente, foi utilizada para o cálculo do volume específico (CHO; PARK, 2011).

A **Equação 4** foi usada para a realização do cálculo do volume livre onde **V** representa o volume molar específico em $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, determinado pela relação $V = M_T/\rho$. Nesta relação, **M_T** representa a massa molar da unidade de repetição em $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$, na qual foi considerado o

percentual de contribuição da unidade modificada (M_{mod}) e da massa molar da PEI pura (M_{PEI}), ou seja, $M_T = M_{\text{Mod}} \cdot \% + M_{\text{PEI}} \cdot \%$. Ainda de acordo com o proposto por Bondi, $V_0 = 1,3 \cdot V_{\text{vdw}}$, uma aproximação do volume molar no ponto zero (0 K) onde, V_{vdw} é o volume de Van der Walls que relaciona a contribuição dos grupos estruturais presentes (KLEVELEN; NIJENHUIS, 2009; XIA *et al.*, 2010).

Para avaliar os grupos (principalmente as substituições nos anéis), os dados foram considerados de acordo com o observado na análise de $^1\text{H-RMN}$, ou seja, quantas posições estão ocupadas. O percentual de modificação também foi levado em consideração no valor final. No volume de Van der Walls também foi considerado o percentual de unidade de repetição modificada e a não modificada ($V_{\text{Vdw(mod)}} \cdot \% + V_{\text{Vdw(PEI)}} \cdot \%$) (CHO; PARK, 2011; HAO; LI; CHUNG, 2014).

$$FVL = \frac{(V - V_0)}{V} \quad (4)$$

Fonte: CHO; PARK, (2011); HAO; LI; CHUNG,(2014)

4.10 ANÁLISE DE INTUMESCIMENTO

Para determinação do teor de água absorvida pelas membranas utilizou-se uma metodologia adaptada de Bellincanta *et al.* (2011). No método de sorção estática, cada membrana foi previamente seca em estufa a vácuo a 100°C por 24 horas e cortada em retângulos com massas na faixa de 7 a 10 mg. Cada amostra foi pesada e alocada em um frasco contendo água destilada recobrimo por completo a membrana. As amostras permaneceram no banho por até 168 h a temperatura de $24,3^\circ\text{C}$. Após este período as amostras foram levemente secas com papel toalha antes de cada pesagem. As medidas de peso foram realizadas nos intervalos de tempo de 24 h, 48 h e 168 h. Posteriormente, as amostras foram secas em estufa a vácuo por 24 h a 120°C e pesadas novamente (tempo em que foi observado massa constante).

Todas as medidas de absorção de água foram realizadas utilizando um banho termostaticado para controle da temperatura. O teor de água absorvida foi calculado de acordo com a **Equação 5** onde w_w refere-se a massa da membrana molhada e w_0 a massa da membrana seca em gramas (BELLINCANTA *et al.*, 2011).

$$\text{Teor } \acute{a}\text{gua} (\%) = \frac{w_w - w_0}{w_0} \times 100 \quad (5)$$

Fonte: BELLINCANTA *et al.*, (2011)

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 METODOLOGIA DA ACILAÇÃO

A PEI ULTEM[®] 1000 é um polímero aromático de alto desempenho que apresenta propriedades como estabilidade hidrolítica, excelente resistência térmica e química, resistência à radiação UV entre outras características (LAU *et al.*, 2013; THIRUVASAGAM; VENKATESAN, 2010). Porém, a estratégia de modificação de polímeros resistentes pode levar à obtenção de novos polímeros com propriedades promissoras em aplicações industriais e de pesquisa (como revestimento de ligas metálicas, membranas de permeação a gases ou de pervaporação, adesivos, entre outras). Além disso, realizar modificações em cadeias poliméricas pode ajudar a revelar possíveis sítios de reatividade e ajudar a construir uma biblioteca de propriedades envolvendo determinada classe de polímeros.

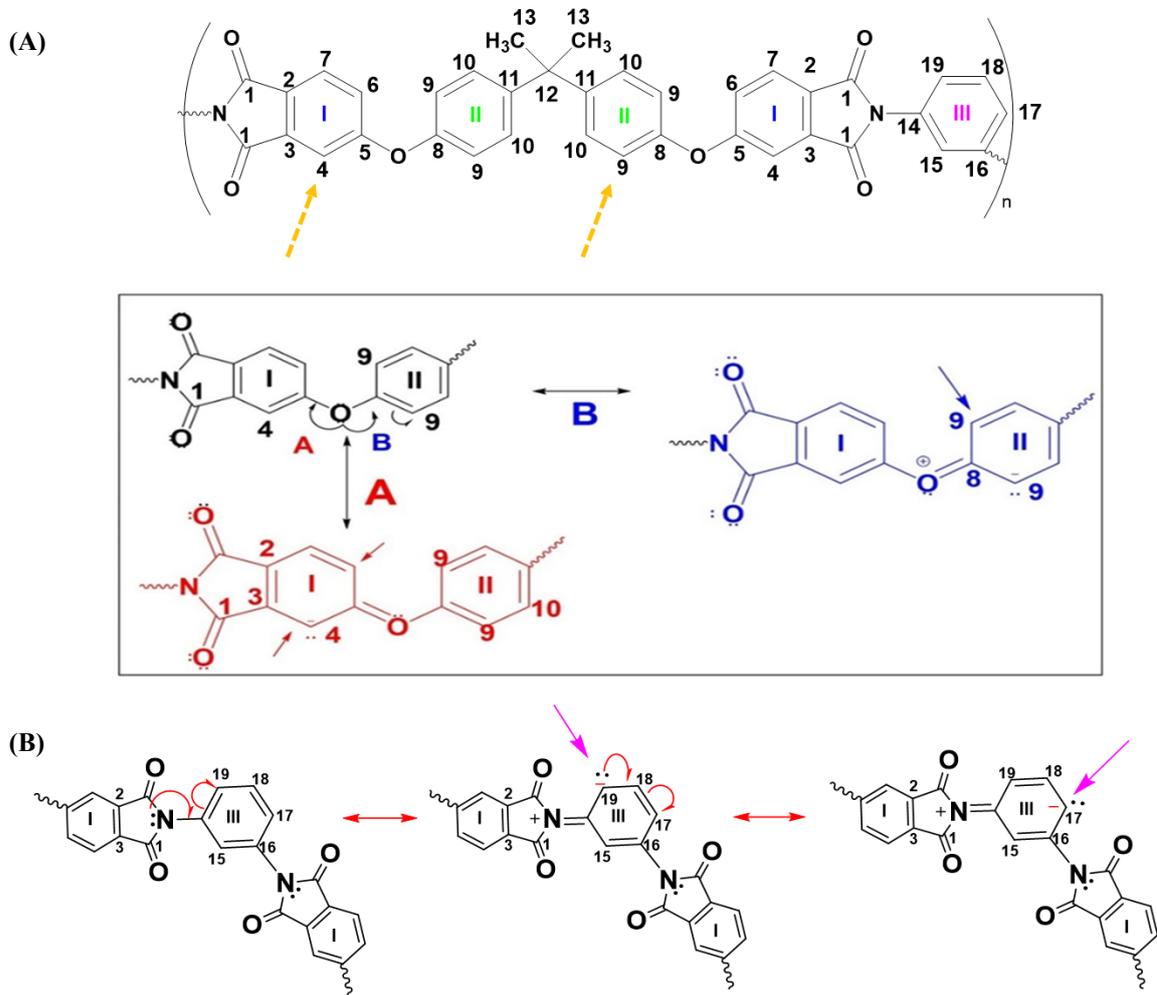
Nosso grupo de pesquisa tem investigado a modificação pós-polimerização de polímeros aromáticos. Desta forma, tomando como referência a metodologia reportada por Decarli e colaboradores (2018) que realizou a derivatização da PEI via acilação de Friedel-Crafts em um único grau de modificação, nesta tese novos estudos foram realizados verificando qual a melhor condição de síntese, em termos de temperatura, tempo e estequiometria (PEI: [AlCl₃:RCOCl]) para se obter derivados da PEI com diferentes graus de modificação. Assim, para o desenvolvimento das reações propostas neste Capítulo, foram utilizadas as condições apresentadas na **Figura 14** na seção Métodos.

Verificou-se que o grau de acilação é bastante influenciado pela umidade, uma vez que os cloretos de acila são bastante reativos frente as moléculas de água, formando o respectivo ácido carboxílico e cloreto de hidrogênio (HCl). Portanto, um meio totalmente anidro é indispensável para a formação do íon acílio e, conseqüentemente, a obtenção do polímero acilado. A etapa de formação do complexo e posterior formação do íon acílio, que atua como

eletrófilo, necessita de condições anidras para que o processo de formação do produto seja favorável. O nucleófilo (par de elétrons do anel aromático da **PEI**) ataca o carbono da ligação C=O e faz com que a ligação π entre C e o O da carbonila se quebre à medida que se forma o intermediário. A posterior eliminação do hidrogênio e retomada da aromaticidade do anel leva a formação do produto (CLAYDEN; GREEVES; WARREN, 2012). Dentro das tentativas de modificação realizadas (condições) estabeleceu-se a proporção **PEI**: complexo de 1:4 equivalentes, sendo que as reações foram trabalhadas com massas iniciais de **PEI** de no máximo 500 mg a fim de evitar a formação de aglomerados poliméricos ao se adicionar o complexo e comprometer o andamento da reação (em termos de grau de modificação, distribuição).

Analisando as possíveis contribuições em termos de grupos presentes na estrutura principal da **PEI** (**Figura 17 (A) e (B)**), espera-se que as posições mais reativas frente ao íon acílio sejam as posições 4 (anel I) e 9 (anel II) (**FIGURA 17 (A)**). O par de elétron do nitrogênio do grupo ftalimida também é responsável por ativar as posições *orto* e *para* do anel (I). A ativação do anel III (**Figura 17 -B**) também ocorre, mas é menos intensa devido ao efeito retirador de elétrons das carbonilas.

Figura 17. Estrutura representativa das posições mais favoráveis para promoção da reação substituição na poli(éter imida).



Fonte: Próprio autor

5.2 CARACTERIZAÇÃO ESPECTROSCÓPICA

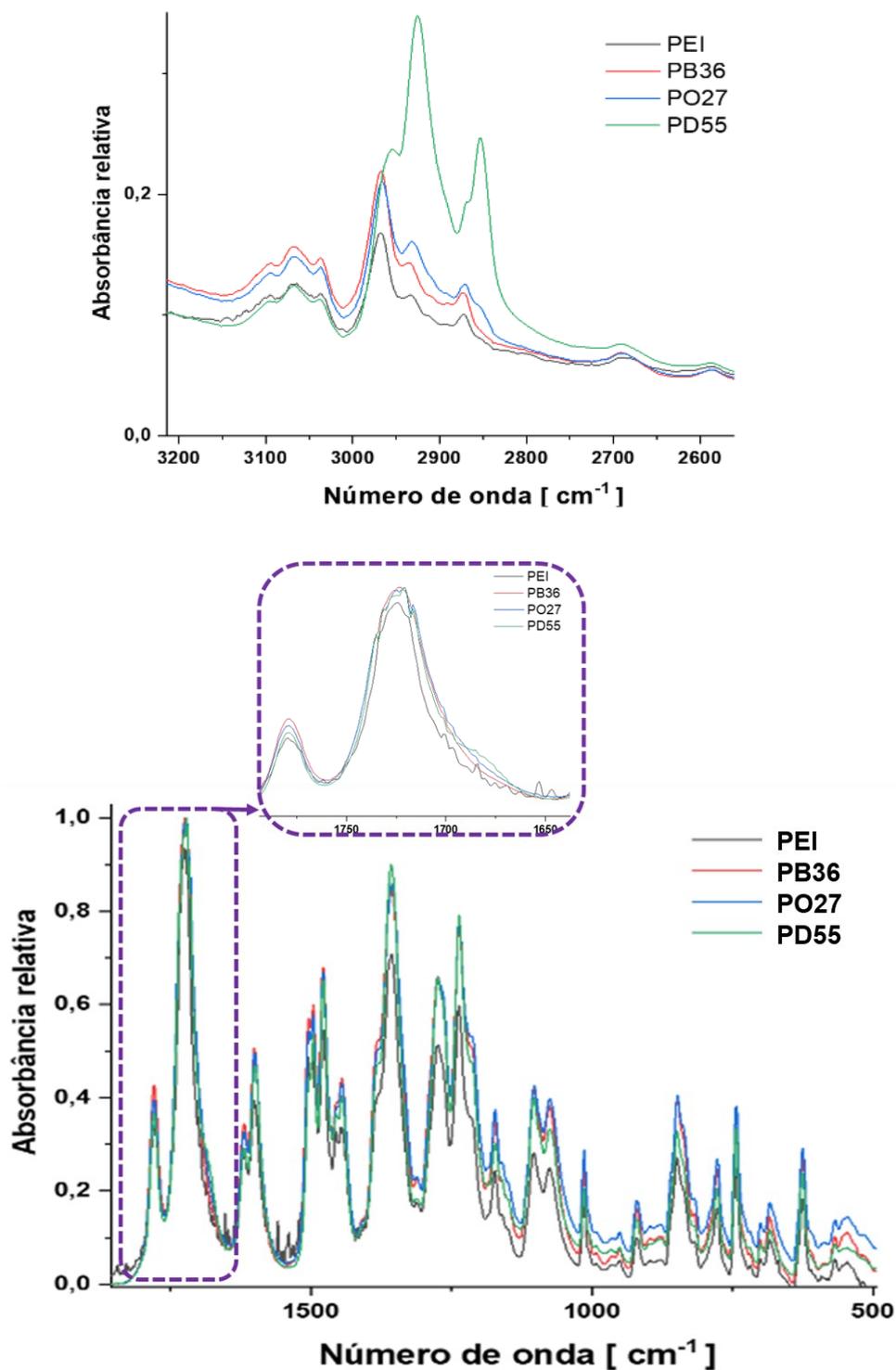
5.2.1 Espectroscopia no Infravermelho

A **Figura 18** mostra os espectros de FTIR para a **PEI** pura e para os derivados acilados de maior grau (**PD55**, **PO27** e **PB36**). Pode-se observar que existem apenas diferenças discretas entre os espectros. Os espectros dos demais derivados estão no **APÊNDICE A** onde, não foi observado diferenças significativas. Os modos vibracionais dos derivados acilados ocorrem em regiões muito semelhantes ao da **PEI** pura ficando sobrepostos com as bandas já existentes. As bandas de absorção características do grupo carbonila da ftalimida em 1780 e 1721 cm^{-1} , relacionadas ao estiramento assimétrico e simétrico das ligações $\text{C}=\text{O}$, estão presentes em todos

os espectros, com deslocamentos bem discretos dependendo do grau e do grupo acila. A única diferença significativa foi observada nas bandas em torno de 2900 cm^{-1} , relacionadas ao estiramento C-H alifático. Conforme o tamanho do grupo acila e/ou o **GM** aumenta, a intensidade dessa banda aumenta. Esse resultado pode estar relacionado ao aumento do número de ligações C-H alifáticas devido à presença dos grupos alifáticos nos derivados acilados.

A banda de estiramento em 1682 cm^{-1} , associada à ligação C=O da cadeia alifática lateral, é observada de modo bem discreto nos derivados devido a sobreposição das bandas. Na região entre 1450 e 1350 cm^{-1} observa-se a presença de bandas relativas ao estiramento assimétrico e simétrico da ligação C-H (CH_3) da cadeia alifática. Os dados de FTIR observados neste trabalho corroboram com os apresentados por Decarli *et al.* (2018) e Wolińska-Grabczyk *et al.* (2013). As principais atribuições estão apresentadas na **Tabela 2**.

Figura 18. Espectros de FTIR para PEI e derivados acilados (três derivados de cada grupo acila, com maior grau de modificação, foram selecionados para facilitar a visualização da relação entre o tamanho do grupo acila e o aumento da intensidade da banda associada ao estiramento da ligação C-H para 2900 cm^{-1}).



Fonte: Próprio autor

Tabela 2. Principais atribuições das bandas características dos grupos funcionais da **PEI** e derivados acilados.

Composto	Nº onda (cm ⁻¹)	Atribuições
PEI pura	1780 e 1721	C=O ftalimida
	1598	(C-N)
	1490 e 1600	(C=C)
Derivados acilados	1682	(C=O) cadeia alifática conj. com anel
	1598	(C-H) CH ₂ e CH ₃
	1612	(C-N)
	1720	(C=O) ftalimida
	1490 e 1600	(C=C) aromático
	1450 e 1350	(C-H) CH ₃
	2970- 2800	(C-H) deformação axial

Fonte: Próprio autor

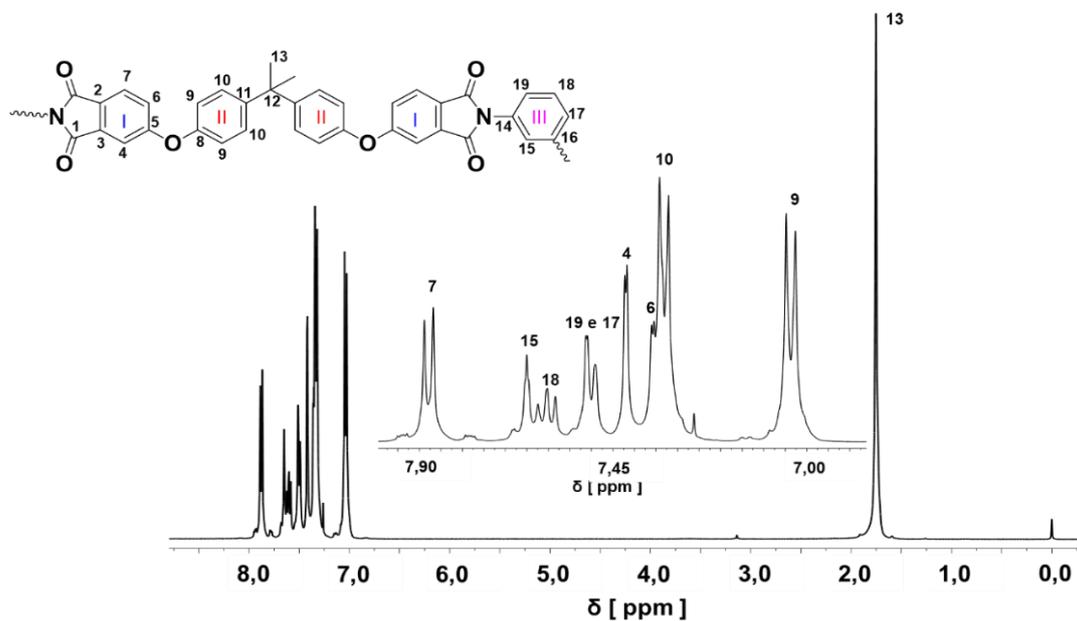
5.2.2 Ressonância Magnética Nuclear

5.2.2.1 Caracterização da PEI pura

Uma caracterização detalhada da **PEI** pura foi realizada com base nos espectros de ¹H-RMN, ¹³C-RMN, nas correlações bidimensionais (¹H-¹³C-HMBC, ¹H-¹³C HMQC e *Cosy*) e na literatura (DECARLI; ESPINDOLA; DA CONCEIÇÃO, 2018; WOLIŃSKA-GRABCZYK *et al.*, 2013). Os espectros de correlação da **PEI** pura estão apresentados no **APÊNDICE B- (I)**. O espectro de ¹H-RMN da **PEI** está apresentado na **Figura 19**.

Com base nas correlações observadas nos resultados de HMQC ¹H-¹³C, (**APÊNDICE B- (I)**) foi possível atribuir o duplete em 7,03 ppm aos hidrogênios (9) e o duplete em 7,33 ppm aos hidrogênios (10). Outros dupletos aparecem em 7,36 ppm, atribuído aos hidrogênios (6); em 7,42 ppm, atribuído aos hidrogênios (4); um duplo duplete em 7,50 ppm, atribuídos aos hidrogênios (17) e (19) e um duplete em 7,88 ppm aos hidrogênios (7).

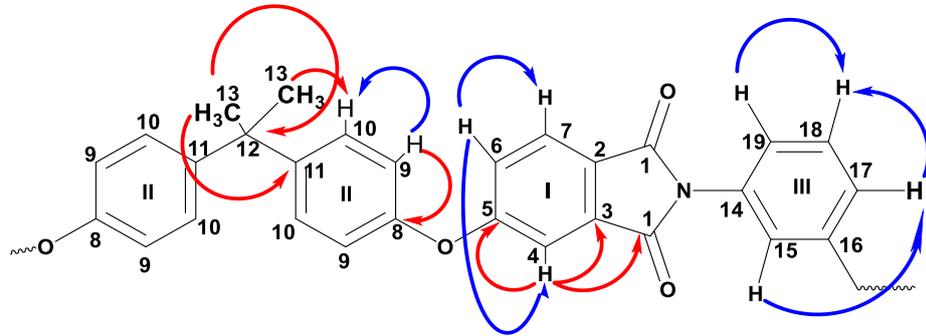
Figura 19. Espectro de ^1H -RMN da poli(éter imida) ULTEM[®]1000.



Fonte: Próprio autor

Na **Figura 20** estão apresentadas algumas das correlações ^1H - ^{13}C observadas nos resultados de HMQC ^1H - ^{13}C bem como algumas correlações ^1H - ^1H observadas no espectro *Cosy* (**APÊNDICE B-(I)**). Foi observada correlação do hidrogênio (9) com os hidrogênios (10) do anel II. Foi observada também a correlação do sinal de hidrogênio (6) com os hidrogênios (7) e (4). O hidrogênio (18) apresentou correlação com hidrogênios (19) e (17) do anel (III). O hidrogênio (15) apresentou correlação com os hidrogênios (19) e (17) (**Figura 20**). Observou-se também a correlação dos hidrogênios (19) e (17) com o hidrogênio (18) (**Figura 20**). Essas correlações permitiram uma segura atribuição dos sinais observados nos espectros de ^1H -RMN e ^{13}C -RMN da PEI pura.

Figura 20. Estrutura representativa das principais correlações de HMBC ^1H - ^{13}C (em vermelho) e *Cosy* (em azul) da **PEI** pura.

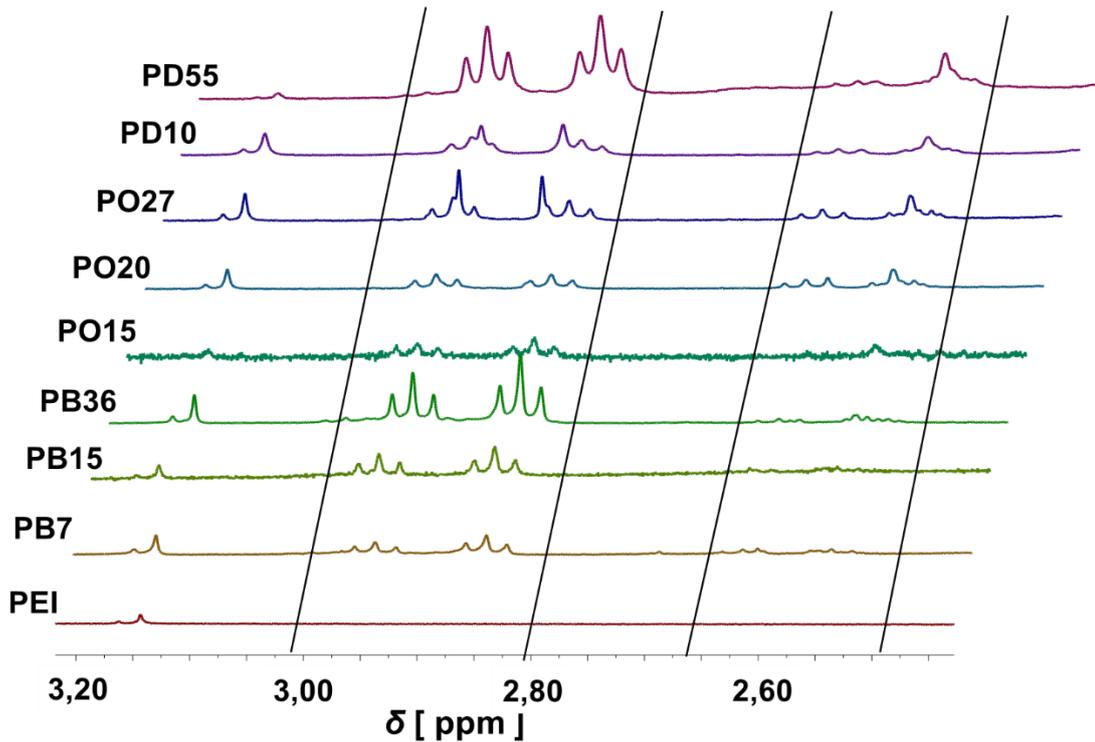


Fonte: Próprio autor

5.2.2.2 Caracterização dos derivados acilados

A estrutura química dos derivados acilados pode ser determinada com base em picos adicionais, em relação à **PEI** pura, observados nas regiões alifática dos espectros de ^1H -RMN, como mostram as **Figuras 21 e 22**. O aparecimento de tripletos a 2,95 (x), 2,86 ppm (y) e 2,55 ppm (z) no espectro de ^1H -RMN de todos os derivados pode ser observado na **Figura 21**, os quais foram atribuídos aos hidrogênios alifáticos α carbonila do grupo acila (δCH_2) ligados a três anéis em ambiente químico diferente (ABATTI; GROSS; DA CONCEIÇÃO, 2021; DECARLI; ESPINDOLA; DA CONCEIÇÃO, 2018). Para os derivados **PO** e **PD**, um sinal também foi observado em 2,65 ppm sugerindo uma possível quarta substituição em ambiente químico diferente. No entanto, devido à sua baixa intensidade, esses sinais não foram claramente atribuídos. Uma caracterização detalhada do derivado **PD55** é apresentada como um exemplo para discutir as atribuições uma vez que os sinais ocorrem de forma mais intensa devido ao maior grau de modificação (**Figura 22**). Os demais derivados apresentaram sinais semelhantes com pequenas variações de acordo com o grau de modificação e os demais espectros estão apresentados no **Apêndice B-(II)**.

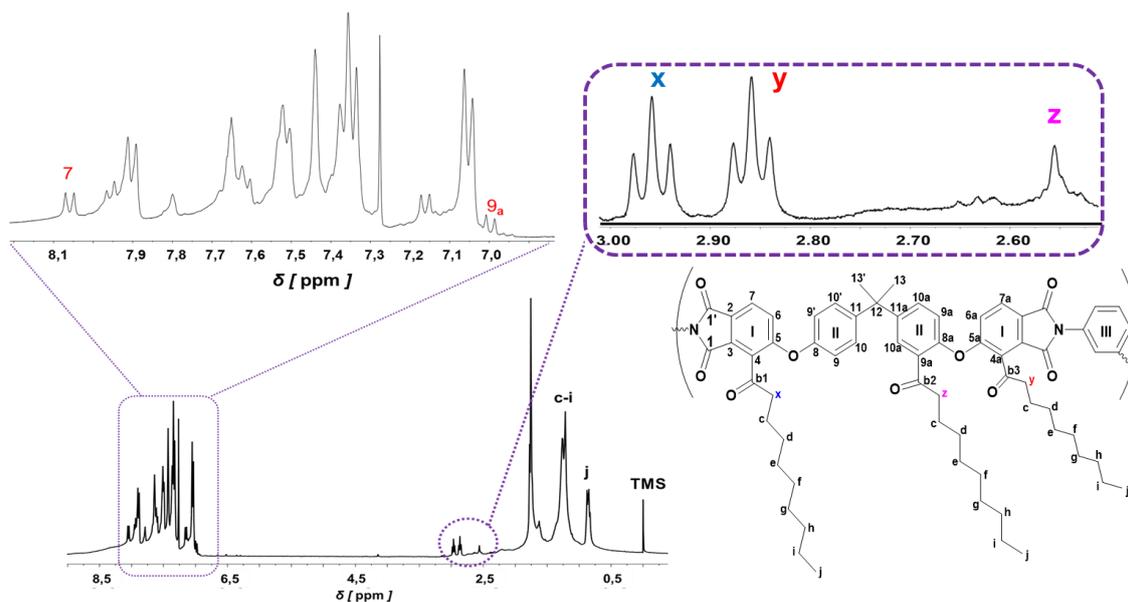
Figura 21. Representação da região alifática no espectro de ^1H -RMN de **PEI** pura e os derivados acilados.



Fonte: Próprio autor

Os sinais observados nesse espectro são os seguintes: $\delta = 0,86$ (3H, m) (**i**), 1,25 (m), 1,75 (6H, s largo) (13 e 13'), 1,77 (s), 2,56 (**z**) (2H, t, $J_{\text{H-H}} = 4,6$ e 3,3 Hz), 2,86 (**y**) (2H, dd convoluídos, $J_{\text{H-H}} = 3,1, 4,6$ e 7,5 Hz), 2,95 (**x**) (2H, dd convoluídos, $J_{\text{H-H}} = 2,4, 5,1$ e 7,4 Hz), 6,51 (s), 6,78 (d, $J_{\text{H-H}} = 7,7$), 7,03 (d, $J_{\text{H-H}} = 8,4$ Hz)), 7,14 (s, $J_{\text{H-H}} = 8,4$ Hz), 7,30 (s), 7,33 (t, $J_{\text{H-H}} = 8,0$ e 8,4 Hz), 7,42 (s largo), 7,50 (d largo, $J_{\text{H-H}} = 7,7$ Hz)), 7,59 (t, $J_{\text{H-H}} = 7,9$), 7,65 (s largo), 7,68 (s largo), 7,87 (d, $J_{\text{H-H}} = 8,2$ Hz), 7,91 (ddd, $J_{\text{H-H}} = 3,7, 5,5$ e 9,3 Hz), 8,03 (d, $J_{\text{H-H}} = 8,5$ Hz). Os hidrogênios e carbonos foram numerados com a letra a e adicionando (') para facilitar a discussão relativa ao anel onde ocorre a modificação. O espectro de carbono do derivado **PD55** está apresentado no **Apêndice B-(III)**.

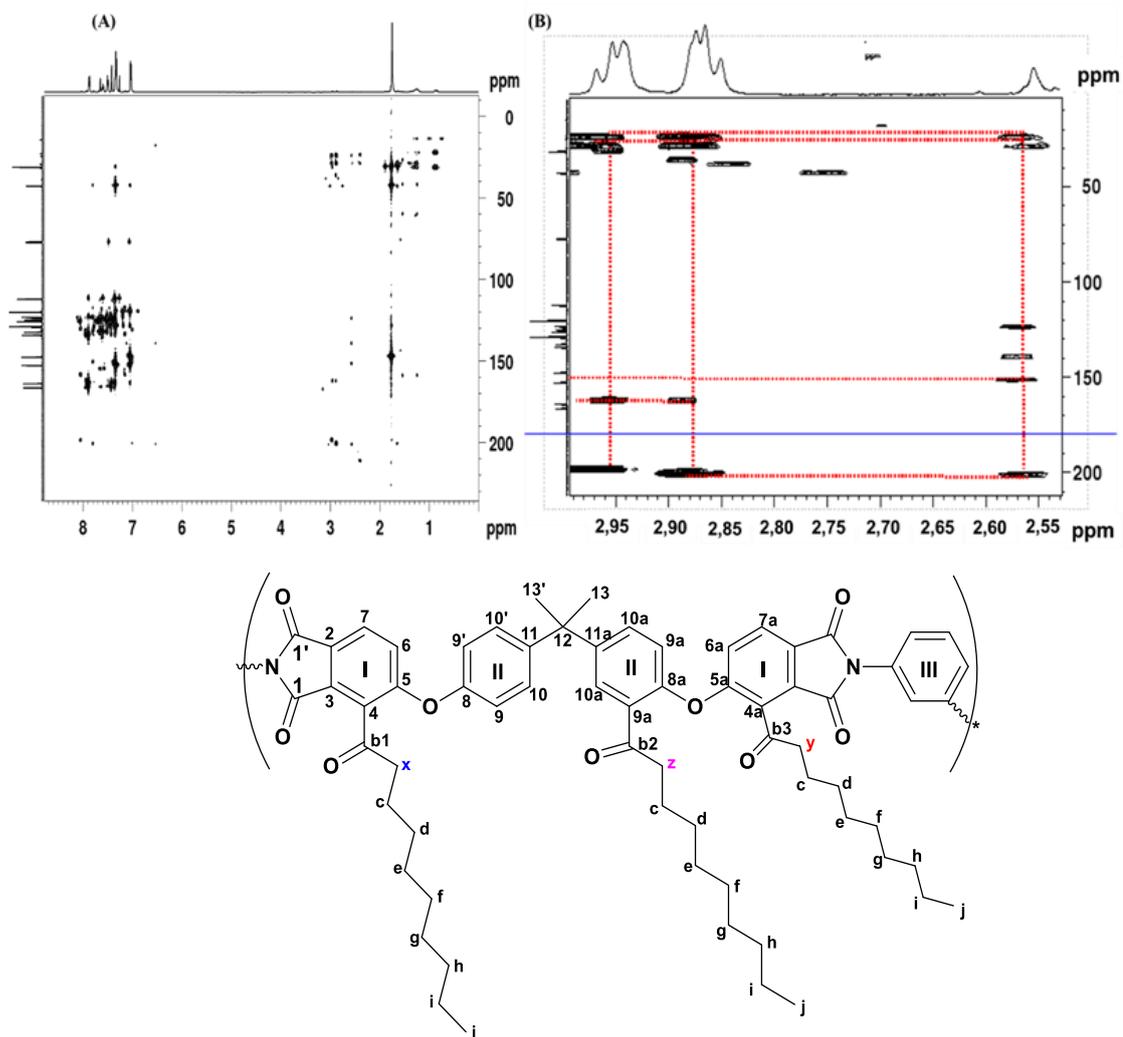
Figura 22. Espectro de ^1H -RMN e expansões do derivado **PD55** e sua estrutura química.



Fonte: Próprio autor

Além desses novos sinais na região alifática, novos sinais foram também identificados na região aromática em 6,65 (**10a**) e 6,78 ppm ($J = 7,7$ Hz) (**9a**), relacionados aos hidrogênios aromáticos do anel **II**, e em 8,03 ($J = 8,5$ Hz) (**7**) e 7,95 ppm ($J = 7,6$ Hz) (**4a'**), relacionados aos hidrogênios do anel **I** (**Figura 22**). Novamente, essas atribuições foram realizadas com o auxílio de correlações bidimensionais. No espectro de HMBC ^1H - ^{13}C , foi observada uma correlação entre os sinais de hidrogênio a 2,95 ppm (**x**) com o sinal de carbono a 163,9 ppm (**2** e **3**) e com o carbono carbonílico (**b1**) do grupo pendente em 198,6 ppm e em 159 ppm relativo ao carbono 4 substituído. Esta correlação confirma que a substituição ocorre no carbono aromático (**4**) do anel **I**, conforme mostrado na **Figura 23**. O sinal em 2,86 ppm (**y**) foi atribuído à modificação no anel (**II**) devido a correlação do hidrogênio H-10a com o carbono carbonílico **b2** em 199,1 ppm e com o carbono 9a (163,9 ppm). O sinal de H em 2,56 ppm (**z**) correlaciona com carbono em 139 ppm e, portanto, atribuído ao carbono 5a no anel **I** e com carbono em 123 ppm (**4a**) sendo proposto uma modificação em ambiente químico diferente. Como os outros derivados apresentam os mesmos sinais, as mesmas substituições são consideradas para os demais. Informações mais detalhadas sobre as atribuições de sinais e correlações bidimensionais são mostradas nas informações no **Apêndice B-(IV)**. Os sinais aromáticos restantes não puderam ser atribuídos devido à convolução espectral.

Figura 23. (A) Espectro de 600 MHz ^1H - ^{13}C HMBC mostrando as regiões correspondentes aos sinais observados e em (B) expansão da região alifática para o derivado PD55.



Fonte: Próprio autor

O grau de substituição de cada derivado foi calculado a partir da área dos três sinais alifáticos e da área dos sinais do grupo isopropilideno (CH_3) a δ 1,75 ppm, conforme já detalhado usando a **Equação 1**. Os resultados são mostrados na **Tabela 3**.

Tabela 3. Resumo dos derivados preparados neste estudo com seus respectivos graus totais de acilação.

Derivados Acilados								
	PB7	PB15	PB36	PO15	PO20	PO27	PD10	PD55
Grau (%)	7	15	36	15	20	27	10	55

Fonte: Próprio autor

5.3 PROPRIEDADES TÉRMICAS

5.3.1 Análise Calorimetria Exploratória Diferencial de Varredura - DSC

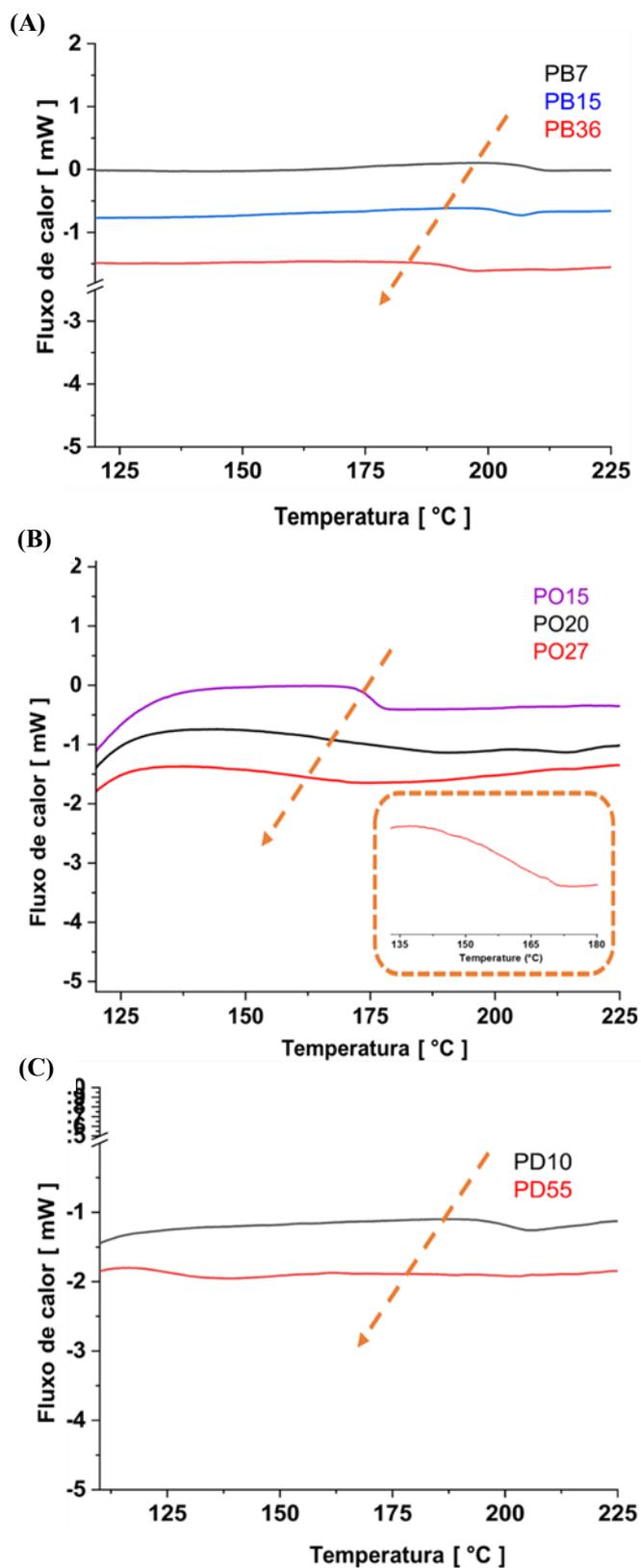
As curvas de Calorimetria Exploratória Diferencial de Varredura (DSC) para os derivados acilados, relativos a segunda corrida, são mostradas na **Figura 24**. Foi observado, em todos os compostos, um único evento térmico (mudança da linha base) correspondente à transição vítrea (T_g), confirmando que os derivados acilados são amorfos assim como a **PEI** pura. Um resultado interessante é que a T_g dos derivados diminui à medida que o **GM** aumenta. Além disso, para um grau semelhante de acilação, a T_g diminui à medida que o tamanho do grupo acila aumenta. Por exemplo, para o **PB7** (**GM** de 7%) a T_g é 210 °C, enquanto para o **PD10** (**GM** de 10%), a T_g é 200 °C. Como o **GM** é semelhante em ambos os casos a diferença pode ser atribuída aos efeitos do tamanho do grupo acila.

A literatura relata resultados semelhantes para outros polímeros. No trabalho de Xie *et al.*, (2020) os autores realizaram um estudo amplo com vários polímeros conjugados. Dentre os diversos resultados obtidos, vale destacar a relação que os autores encontraram entre a presença de grupos alquila pendente e a T_g . Mantendo a mesma estrutura principal da cadeia polimérica e mudando apenas o tamanho do grupo alquila, os autores observaram que a T_g diminui linearmente. O mesmo efeito na T_g foi observado ao aumentar o número de substituintes na cadeia lateral.

O fenômeno da diminuição da T_g com o grau de modificação e com o tamanho do grupo lateral acila pode ser explicado qualitativamente em termos do aumento do volume livre, que implica em maior mobilidade molecular em menores temperaturas (HU *et al.*, 2003; WU *et al.*, 2020). Além disso, grupos laterais maiores e com vários graus de liberdade podem proporcionar mudanças conformacionais das cadeias poliméricas que pode afetar diretamente as interações

π - π stacking, simetria, entre outros. Com o objetivo de aprofundar o conhecimento científico desse fenômeno nosso grupo de pesquisa, incluindo esta tese, abordou a questão por um ponto de vista quantitativo, derivando equações lineares que correlacionam essas variáveis. No trabalho de Abatti *et al.* (2021), por exemplo, os autores relatam uma diminuição linear da T_g de derivados acilados de uma polisulfona em função do grau de modificação. Foram obtidas três equações lineares, uma para cada série de derivados (derivados contendo grupo acetila, hexanoíla e decanoíla). Os autores observaram que, quanto maior o grupo acila, menor era o módulo do coeficiente angular.

Figura 24. Curvas de DSC obtidas para os derivados acilados onde, (A) derivados **PBX**, em (B) derivados (**POX**) e em (C) derivados (**PDX**).



Fonte: Próprio autor

No trabalho de Decarli *et al.* (2018), derivados acilados da **PEI** foram preparados utilizando-se diversos grupos acila, cada um preparado com um único grau de modificação. Os autores obtiveram uma única equação linear entre T_g e o produto do grau de modificação pelo número de carbonos no grupo acila.

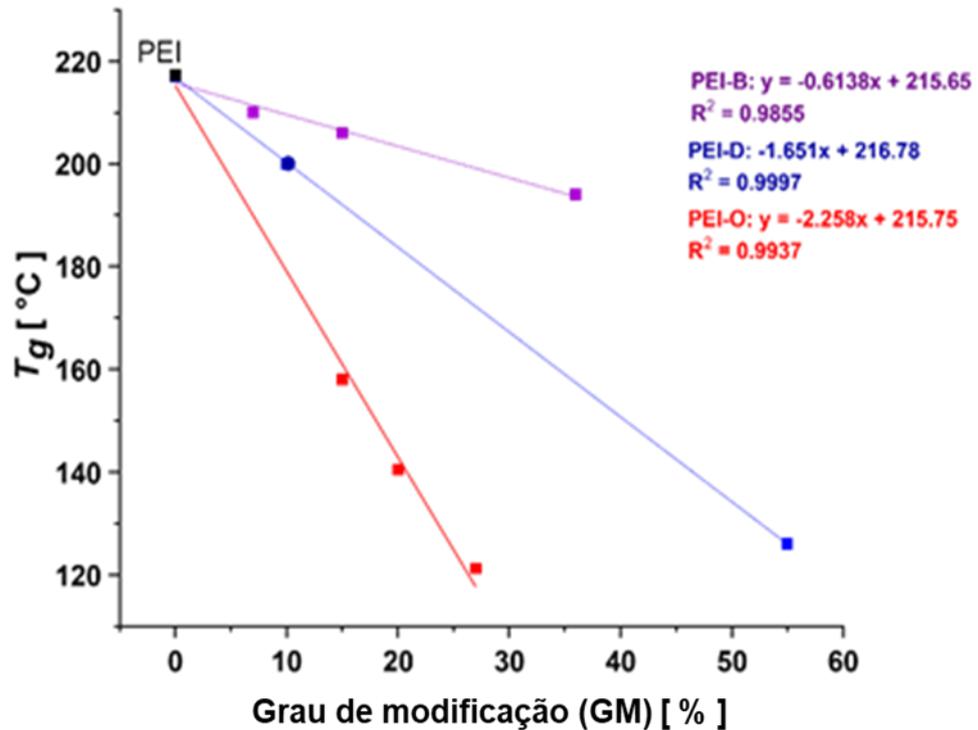
Nesta tese também foram observadas relações lineares entre a T_g e o grau de modificação, para cada uma das séries de derivados, como mostra a **Figura 25**. A abordagem aqui apresentada difere da de Decarli *et al.* (2018) por apresentar variação de **GM** para derivados com um mesmo grupo acila, bem como valores de **GM** mais baixos que possibilitaram a preparação de membranas. Para todos os derivados, a seguinte equação (**Equação 6**) genérica pode ser escrita:

$$T_g = \alpha GM + T_g(\text{polímero puro}) \quad (6)$$

Na equação, α é o coeficiente angular. Especula-se, com base em dados observados do nosso grupo de pesquisa, que o valor de α esteja relacionado ao volume livre e/ou às dimensões do grupo lateral. Pesquisas futuras precisam ser realizadas para elucidar essa suposição, o que pode contribuir significativamente para a compreensão de propriedades intrínsecas de polímeros aromáticos. É interessante observar que, neste estudo, os valores de α não seguiram uma tendência clara em função do tamanho do grupo lateral (**Figura 25**), enquanto no estudo de Abatti *et al.* (2021), o valor de α aumentou com o aumento do tamanho do grupo lateral.

Os resultados encontrados na presente tese, em conjunto com dados publicados na literatura, sugerem que a diminuição linear da T_g com o **GM** e com o tamanho do grupo lateral pode ser de um comportamento geral de polímeros. Vale ressaltar que a diminuição da T_g de polímeros amorfos é um fator de grande relevância para o seu processamento. Conseguir reduzir a T_g sem afetar significativamente outras propriedades, como a temperatura de degradação térmica, é algo de grande relevância para os polímeros aromáticos de alto desempenho, pensando, por exemplo, na aplicação destes materiais como protótipos para a viação ou satélites ou membranas, no qual haveria ganho de custos e energético quanto ao processamento, mas, ainda assim o material apresentaria uma boa resistência térmica. Na próxima seção, o efeito da acilação na degradação térmica é descrito em detalhes.

Figura 25. Gráfico dos valores de T_g versus Grau de Modificação (GM) para os derivados acilados e a PEI.



Fonte: Próprio autor

5.3.2 Análise Termogravimétrica

As curvas de TGA e derivada (DTG) para o PEI pura e os derivados acilados são mostradas na **Figura 26**. Pode-se observar que, exceto para **PD55**, todos os derivados apresentam uma etapa de degradação principal, sugerindo que o mecanismo de degradação não mudou com a acilação em grau menor. Para algumas amostras observa-se um evento de perda de massa abaixo de 300 °C, que está relacionado ao solvente residual e à umidade adsorvida (ABATTI; GROSS; DA CONCEIÇÃO, 2021; CHÃ *et al.*, 2014; SAVA; BURESCU; JARZĄBEK, 2014). Na **Tabela 4** estão apresentados os dados do início da degradação, onde se verificou que esta diminui à medida que o tamanho do grupo acila pendente aumenta. No entanto, todos os derivados (exceto para **PD55**) apresentam estabilidade térmica em temperaturas acima de 500 °C e, portanto, podem ser considerados como polímeros de alta temperatura. A diminuição na T_g , observada na análise de DSC, combinada com uma pequena diminuição no início da degradação do polímero, mostra que a acilação é uma estratégia interessante para melhorar a processabilidade do polímero (uma vez que uma T_g mais baixa

torna o polímero mais fácil de moldar) sem comprometer significativamente sua estabilidade térmica (CHÃ *et al.*, 2014; ZHANG; HUANG, 2018).

No trabalho de Zhang & Huang, (2018) os autores realizaram um estudo visando verificar a influência do grupo lateral na T_g e na solubilidade da poliimida modificada na temperatura de processamento. No caso do trabalho destes autores, foi promovida a polimerização utilizando diferentes monômeros com grupos substituintes no anel aromático como *terc*-butil, anéis aromáticos e *tri*-fluormetil para posterior promoção da polimerização. Os autores relataram que a presença de monômeros com grupos como o *terc*-butil e *tri*-fluormetil na cadeia principal, modificou a solubilidade, tornando o polímero obtido mais solúvel em solventes polares e de baixo ponto de ebulição, porém pouco efeito foi observado na temperatura de processamento. Neste sentido, os derivados acilados foram considerados polímeros de alto desempenho por serem derivados da **PEI** (um polímero de alto desempenho) e terem apresentado o início da temperatura da degradação acima de 400 °C. Porém, testes como análise dinâmico-mecânica são necessárias para definir a classificação.

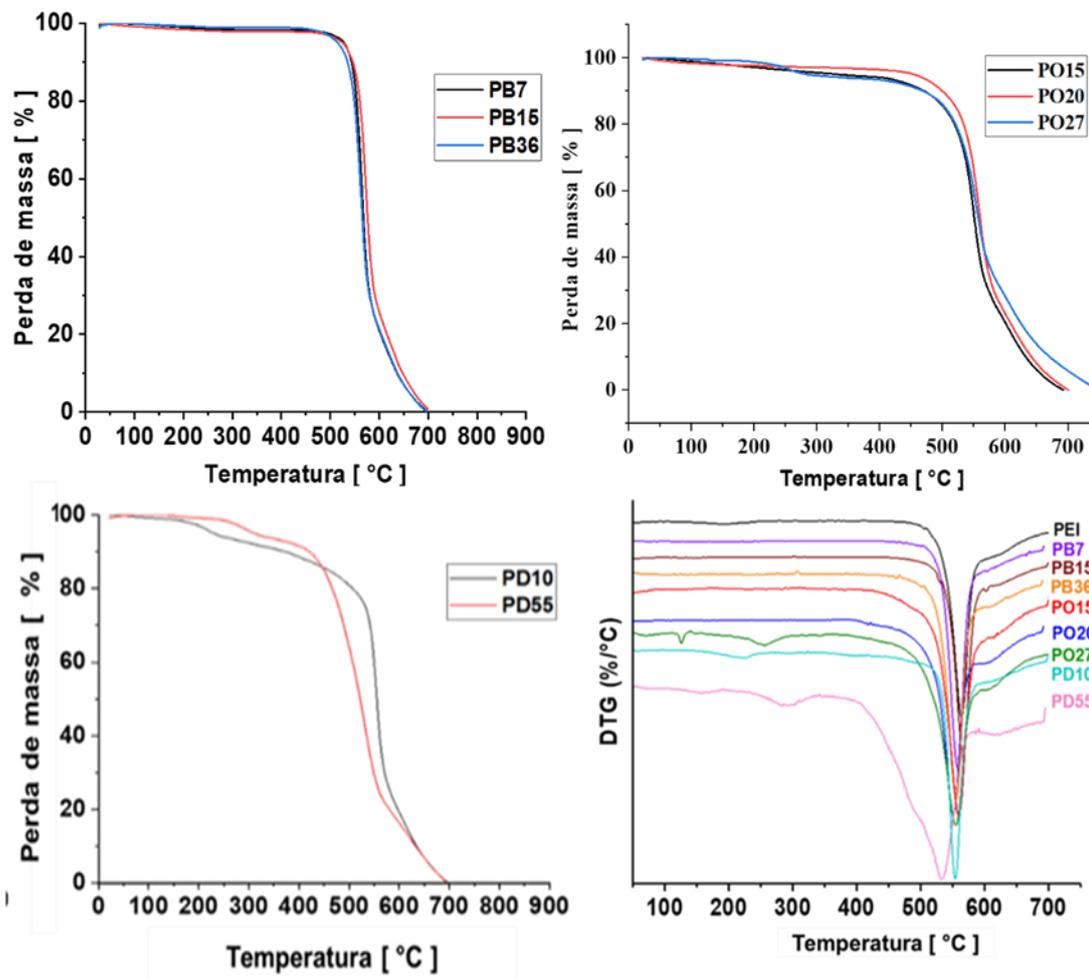
Na presente tese, a observação, no caso do derivado **PD55**, de um evento de degradação adicional que inicia em torno de 470 °C, sugere a degradação do grupo acila pendente em decorrência do maior percentual de modificação. Curiosamente, este evento adicional foi observado de forma muito discreta para **PD10** que possui o mesmo número de carbonos na cadeia alifática, sugerindo que tanto o **GM** quanto o tamanho do grupo acila podem influenciar o mecanismo de degradação.

Tabela 4. Propriedades Térmicas da **PEI** e dos derivados.

Composto	T_{Onset}	T_d (°C)	T_g (°C)
PEI	548	586	217
PB7	547	558	210
PB15	547	566	206
PB36	540	556	194
PO15	530	552	180
PO20	531	552	169
PO27	530	555	157
PD10	536	555	200
PD55	473	532	126

Fonte: Próprio autor

Figura 26. Representação das curvas de TGA e das derivadas (DTG) dos derivados acilados. Na curva de DTG foi plotada também a da PEI pura para critérios de comparação.



Legenda: Na curva de DTG foi plotado também a DTG da PEI pura para critérios de comparação.

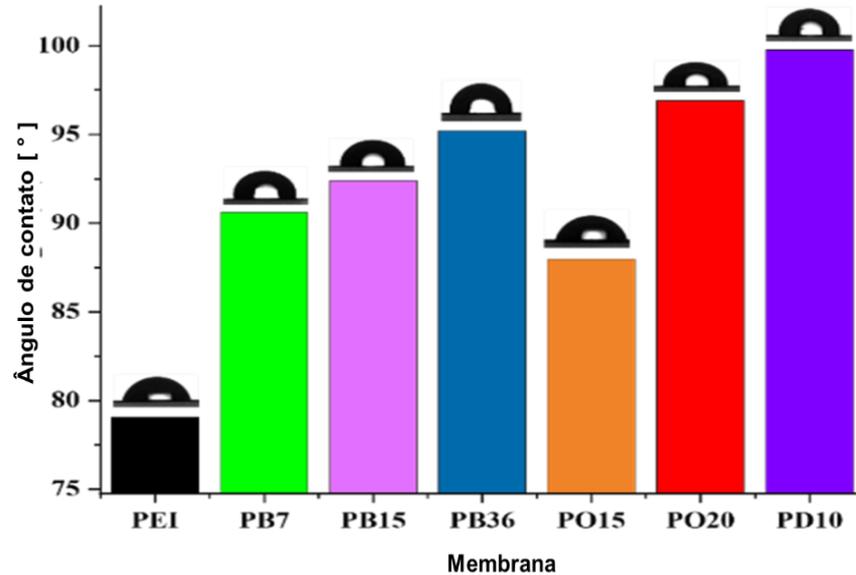
Fonte: Próprio autor

5.4 CARACTERIZAÇÃO DAS MEMBRANAS

5.4.1 O efeito do grupo acila na molhabilidade da membrana

Foram obtidas membranas densas da **PEI** pura e dos derivados **PB7**, **PB15**, **PB36**, **PO15**, **PO20** e **PD10**. Os derivados **PO27** e **PD55** formaram filmes quebradiços e frágeis e, portanto, não foram caracterizados. Esta observação sugere que a inserção de grupos pendentes grandes com elevado grau de substituição tem efeito negativo nas propriedades mecânicas dos derivados. Resultados semelhantes são relatados na literatura (ABATTI; GROSS; DA CONCEIÇÃO, 2021; MATHEWS; KIM; HA, 2007; PINNAU; MORISATO; HE, 2004). O ângulo de contato com a água das membranas dos derivados selecionados foi medido e os resultados são mostrados na **Figura 27**. Pode-se observar que o ângulo de contato aumenta com o aumento do **GM** e com o tamanho do grupo acila. Por exemplo, para a **PEI** pura o ângulo de contato é de 79° enquanto, para o **PD10**, é de 100°. A única exceção observada a este padrão de comportamento foi o **PO15**, que apresentou um ângulo de contato menor em comparação ao **PB7**, por exemplo, apesar de seu maior **GM** e maior grupo pendente. O aumento do ângulo de contato da água com a acilação era esperado devido à natureza apolar das longas cadeias de hidrocarbonetos nos grupos acila utilizados neste estudo. Esses resultados sugerem que a acilação de polímeros aromáticos é uma maneira eficiente de melhorar seu caráter hidrofóbico, sendo esta uma característica interessante na aplicação desses materiais como revestimento polimérico visando proteção contra corrosão por exemplo ou como membranas de separação de gases em ambientes úmidos ou em outros processos que requerem essa característica (LIANG *et al.*, 2019; LAU *et al.*, 2013).

Figura 27. Ângulo de contato da água nas membranas da PEI pura e dos derivados acilados (desvio padrão $\pm 0,01$).



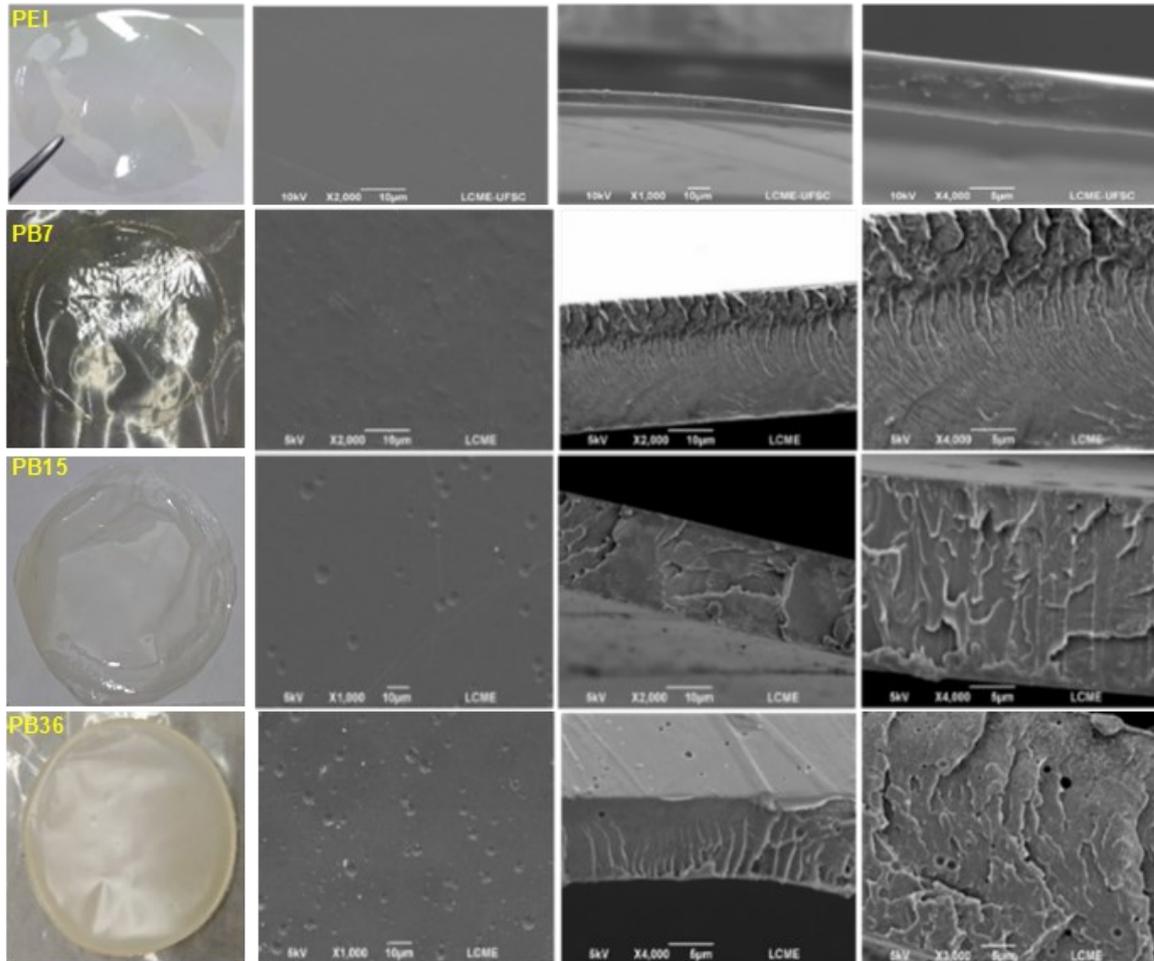
Fonte: Próprio autor

5.4.2 Morfologia das Membranas

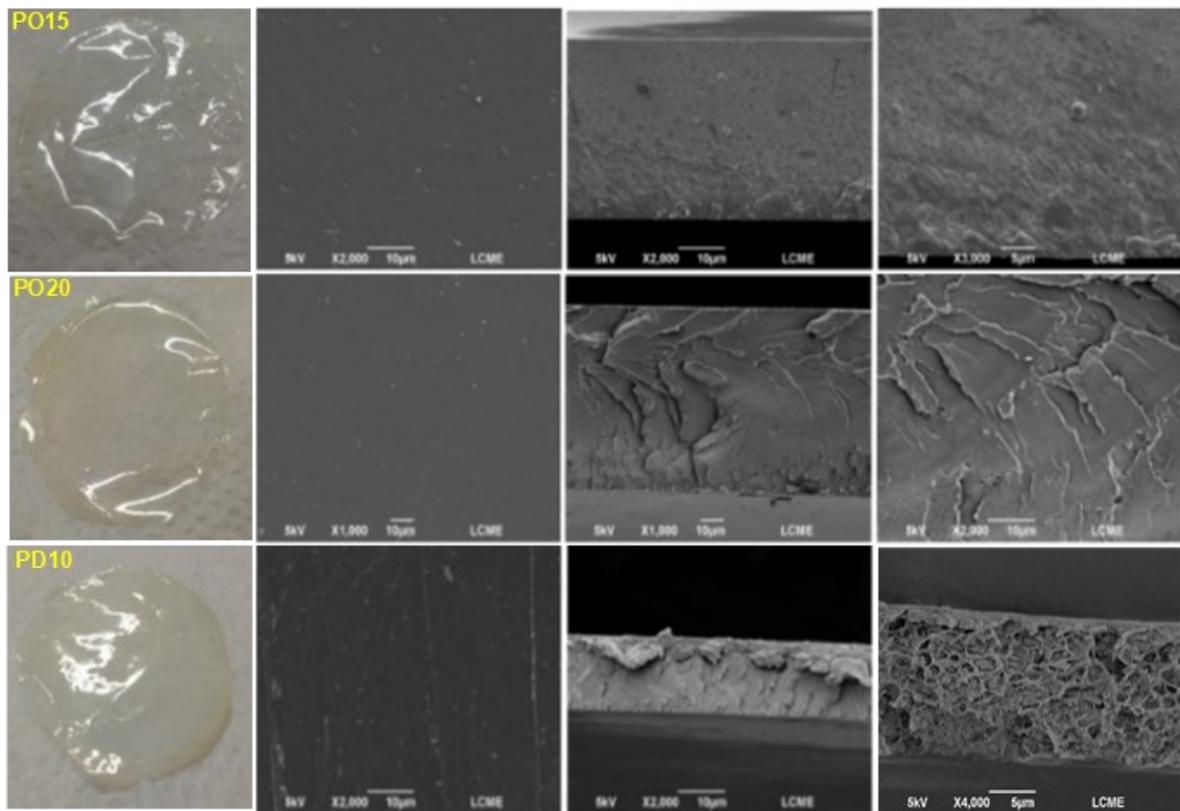
A morfologia da superfície e da seção transversal das membranas foi investigada por MEV e os resultados são mostrados na **Figura 28 (A e B)**. Pode-se observar que a PEI pura apresenta superfície e seção transversal lisas e bem uniformes, enquanto uma morfologia mais rugosa é observada para as membranas dos derivados. Algumas membranas apresentam a presença de “microporos” não uniformes, tanto na superfície quanto na seção transversal. A influência do grau de acilação na morfologia da membrana pode ser observada na série **PBX**. À medida que o **GM** aumenta, a presença de “vazios” também é mais pronunciada, tornando a membrana mais opaca. Além disso, pode ser observada uma mudança de cor significativa, de amarelo claro (**PB7**) para um amarelo mais escuro (**PB36**). A influência do tamanho do grupo acila pode ser vista claramente na comparação das seções transversais do **PB7** com o **PD10**. O **PB7** apresenta uma seção transversal bem densa enquanto o **PD10** apresenta uma seção transversal um pouco esponjosa (AHMAD *et al.*, 2015). Todas as membranas apresentaram uma espessura na faixa de 10 a 50 μm .

Figura 28. A) Fotografia e imagens MEV da superfície e seção transversal da **PEI** e dos derivados **PBX** e em **B)** Fotografia e imagens MEV da superfície e seção transversal dos derivados **POX** e **PD10**.

A)



Fonte: Próprio autor

B)

Fonte: Próprio autor

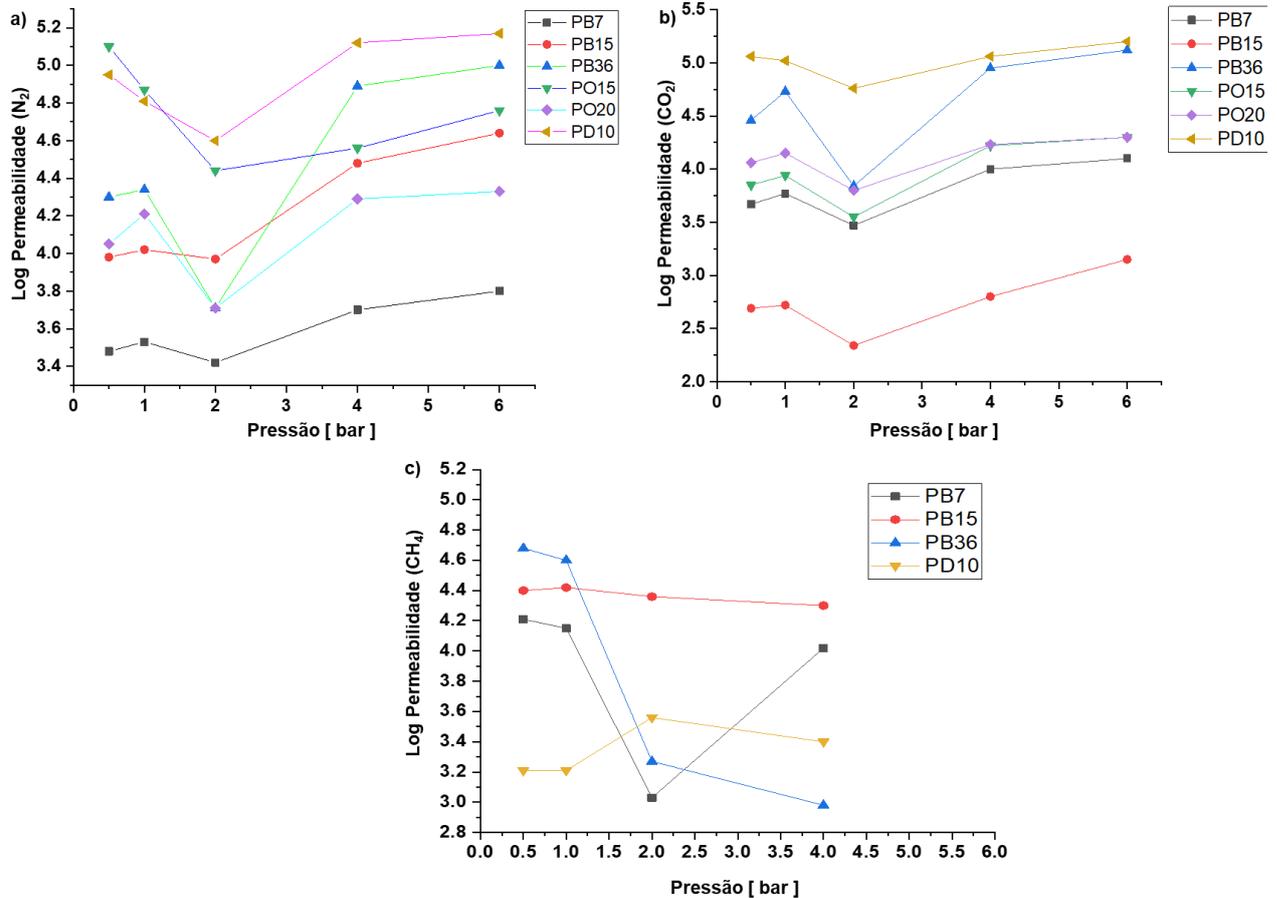
5.1.1 Determinação da Permeabilidade a Gás

A **Figura 29** apresenta os resultados de permeabilidade dos gases puros N₂, CO₂ e CH₄ nas membranas preparadas. Os resultados mostram a influência de dois parâmetros principais na permeabilidade: i) pressão de alimentação e ii) tamanho do grupo acila.

Com relação à influência da pressão, para a maioria dos derivados foi observado um aumento da permeabilidade dos gases CO₂ e N₂ com aumento da pressão. Para o derivado **PB15**, pouca influência da pressão no processo de permeação do gás metano foi observada. No caso da membrana do derivado **PB36** foi observado um declínio da permeabilidade com aumento da pressão com relação ao gás CH₄. Para os derivados **PB15** (com relação ao comportamento frente ao CH₄) e para **PB7**, **PO15**, **PO20** e **PD10** (com relação ao CO₂) foi observada pouca influência da pressão no processo de permeação, permanecendo praticamente constante nas condições trabalhadas. Todas as membranas testadas apresentaram alta permeabilidade a N₂, CO₂ e CH₄ na faixa de 2 a 5,5 Barrer (escala logarítmica). A **PEI** pura foi a única exceção, mostrando permeabilidade indetectável durante as medições. A alta permeabilidade observada para os derivados nessa faixa de pressão é um resultado interessante, uma vez que possibilita o processo de separação com menor gasto energético (SOLEIMANI; MAHDI; SABBAGHI, 2013; REZAKAZEMI; SADRZADEH; MATSUURA, 2018; LASSEUGUETTE *et al.*, 2018).

No que diz respeito à influência do tamanho do grupo lateral na permeabilidade, pode-se observar que a permeabilidade tende a aumentar com o tamanho do grupo pendente. Essa tendência está provavelmente relacionada a um maior volume livre, como discutido acima nos resultados de T_g (KUMAR *et al.*, 2008; YAMPOLKSII e BANERJEE, 2017).

Figura 29. Dados do Log Permeabilidade dos derivados acilados frente aos gases (a) N₂, (b) CO₂ e (c) CH₄.



Legenda: Não foi plotado dados de permeabilidade da PEI pura pois não foi possível medir com a metodologia utilizada nesta tese.

Fonte: Próprio autor

A **Tabela 5** mostra que a maioria das membranas apresentou baixa seletividade em relação aos gases N₂ e CO₂. Em membranas poliméricas densas, o transporte dos gases é geralmente descrito pelo mecanismo de sorção-difusão proposto por Graham em 1866 (MULDER, 2003), em que o gás é adsorvido na superfície da membrana, difunde-se através dela e, em seguida, é desorvido no outro lado de menor pressão parcial. Nesse caso, a permeabilidade do gás (P_A) é uma relação entre os coeficientes de sorção (S_A) e difusão [(D_A) , $P_A = S_A \cdot D_A$] sendo influenciada por fatores cinéticos e termodinâmicos (ISMAIL; KHULBE; MATSUURA, 2016). Com base nesse mecanismo, seria de se esperar seletividades mais significativas. A baixa seletividade para o par CO₂/N₂ observada (**Tabela 5**) sugere que os gases também se difundem pela membrana segundo o mecanismo de Knudsen (as moléculas de gás

passam por poros menores do que o caminho livre médio do gás N₂ e CO₂ (70-80 nm), mecanismo que também explica o aumento da permeabilidade com a pressão (PINNAU; MORISATO; HE, 2004; TSENG *et al.*, 2012; BELOV *et al.*, 2019).

Tabela 5. Permeabilidade das membranas e seletividade aos gases (N₂, CO₂ e CH₄) a 2 bar.

Membrana	Log PN ₂	Log PCO ₂	Log PCH ₄	Seletividade (P _{CO2} /P _{N2})	Seletividade (P _{CO2} /P _{CH4})
PB7	3,42 (± 16,73)	3,47 (± 29,6)	3,03 (± 17,74)	1,12	2,80
PB15	3,97 (± 8,2)	2,34 (± 31,14)	4,36 (± 35,58)	0,02	0,01
PB36	3,71 (± 30,5)	3,84 (± 48,40)	3,27 (± 48,39)	1,35	3,71
PO15	4,44 (± 54,0)	3,55 (± 29,34)	-	0,13	-
PO20	3,71 (± 27,0)	3,80 (± 19,62)	-	1,23	-
PD10	4,60 (± 38,7)	4,70 (± 11,7)	3,56 (± 15,09)	1,26	13,8
Seletividade de Knudsen				0,80 (CO ₂ /N ₂)	0,60 (CO ₂ /CH ₄)

As medições foram realizadas à pressão de 2 bar. A seletividade teórica da difusão de Knudsen foi calculada usando a relação entre o peso molecular **M** dos dois gases como segue ($\alpha_{a/b} = \sqrt{\frac{M_b}{M_a}}$) (ISOBE *et al.*, 2014). O desvio padrão foi calculado considerando o valor em Barrer da permeabilidade.

Fonte: Próprio autor

Por outro lado, uma observação interessante pode ser feita a respeito da baixíssima seletividade CO₂/N₂ apresentada pelas membranas **PB15** e **PO15** (0,02 e 0,13 respectivamente). Ambas as membranas tinham uma permeabilidade maior ao N₂ do que ao CO₂, resultando em uma “seletividade inversa” (**Tabela 5**). A “seletividade inversa” (seletividade contrária ao esperado que, seria maior ao CO₂ que ao N₂, por exemplo) observada aqui pode ser atribuída à maior solubilidade de N₂ em **PEI**, conforme relatado por Hu *et al* (2003), e também ao grau de modificação da **PEI** (em torno de 15%), que pode ter afetado o empacotamento dos segmentos

poliméricos durante a formação da membrana facilitando a interação de grupos da **PEI** modificada que levam a uma adsorção mais significativa de moléculas como o N_2 e CH_4 (diâmetro cinético em Å – CO_2 3,30, N_2 de 3,64 e CH_4 de 3,80) (HU *et al.*, 2003; BUDD *et al.*, 2005; KUMAR *et al.*, 2008; FAVRE *et al.*, 2009; TSENG *et al.*, 2012; LAU *et al.*, 2013; SHEHU *et al.*, 2016; BELOV *et al.*, 2019; JANKOWSKI *et al.*, 2021). Os demais derivados apresentaram capacidade limitada no aspecto de discriminar as moléculas em termos de tamanho, não apresentando seletividade significativa. Os desvios padrões, apresentados na **Tabela 5** foram consideráveis.

Para verificar e comprovar a seletividade inversa da membrana **PB15**, esta foi submetida a um teste de permeabilidade ao metano. À pressão de 2 bar, a membrana apresentou permeabilidade igual a 104,36 Barrer e seletividade CO_2/CH_4 igual a 0,01, ainda menor que o par CO_2/N_2 . Nesse caso, o transporte de gases através da membrana pode ser ainda mais complexo, com um viés específico entre seletividade de difusão (D_A/D_B) e seletividade de sorção (S_A/S_B). Favre *et al.* (2009) indicaram que membranas de **PEI** (membranas porosas) podem atrasar a permeação de CO_2 em comparação com N_2 , resultando em seletividade inversa sendo que outros trabalhos como em Kumar *et al.*, (2008) e JANKOWSKI *et al.*, (2021) também observaram este comportamento.

Apesar do resultado inesperado, a alta seletividade inversa (FAVRE *et al.*, 2009; SHEHU *et al.*, 2016) a baixa pressão torna esses materiais interessantes e promissores para a separação de nitrogênio do dióxido de carbono, por exemplo, visando também obter novos materiais que amenizem de re-compressão e descompressão na purificação de gases (BUDD *et al.*, 2005; KUMAR *et al.*, 2008; FAVRE *et al.*, 2009; SHEHU *et al.*, 2016; JANKOWSKI *et al.*, 2021).

Esses resultados demonstram que, além de permitir o ajuste das propriedades térmicas, a acilação de Friedel-Crafts de polímeros aromáticos é uma estratégia interessante para modular a permeabilidade/seletividade de membranas poliméricas aromáticas a gases, ressaltando que se trata de uma modificação pós-polimerização promissora na obtenção de membranas mais permeáveis e que possam apresentar maior eficiência no processo de separação de gases.

A literatura mostra resultados diversos do efeito de grupos laterais nas propriedades de membranas. No artigo de revisão de Yampolksii & Banerjee (2017) os autores abordaram uma avaliação do comportamento de diferentes membranas no processo de separação de gases como O_2 , N_2 , CO_2 e CH_4 (YAMPOLKSII; BANERJEE, 2017). Dentre os diversos polímeros estudados, os autores relatam as propriedades de polímeros de policondensação com grupos pendentes como *tert*-butil, $SiEt_3$, $SiPh_3$ entre outros. As membranas constituídas desses

polímeros apresentaram os melhores resultados de permeabilidade/seletividade, sugerindo que a presença de grupos laterais volumosos tem efeito benéfico nessas propriedades. Os dados apresentados na presente tese reforçam o aumento da permeabilidade, mas indicaram que a seletividade não tem uma relação direta com as dimensões dos grupos laterais.

5.1.2 Densidade e Fração de Volume Livre (FVL)

Com o objetivo de estimar se a fração de volume livre (FVL) dos polímeros é realmente afetada pela acilação, medidas de densidade das membranas preparadas foram realizadas. Os resultados obtidos são apresentados na **Tabela 6**. É importante ressaltar que a densidade e a fração de volume livre calculados neste trabalho para a membrana de **PEI** pura são muito semelhantes aos valores encontrados na literatura (ρ 1,244 g·cm⁻³ e FVL 0,112, respectivamente) (HU *et al.*, 2003).

Tabela 6. Dados da densidade aparente e a relativa, desvio padrão da densidade relativa e fração do volume livre das membranas da **PEI** pura e dos derivados acilados.

Membrana	ρ (aparente) [g · cm ⁻³]	ρ (relativa) [g · cm ⁻³]	Desvio padrão	Volume Livre (FVL)
PEI	1,254	1,258	0,329	± 0,1250
PB7	1,217	1,221	0,097	± 0,1341
PB15	0,936	0,939	0,010	± 0,3362
PB36	0,656	0,658	0,027	± 0,5280
PO15	0,983	0,986	0,218	± 0,2590
PO20	0,720	0,722	0,109	± 0,4342
PD10	0,757	0,759	0,140	± 0,4333

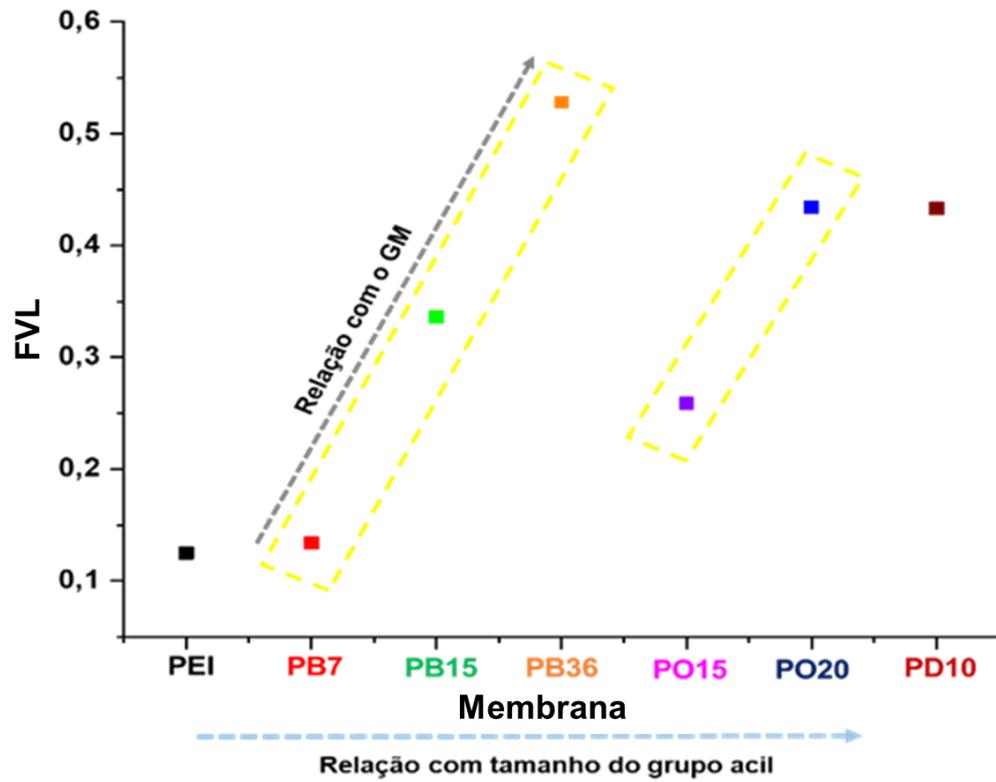
Fonte: Próprio autor

É possível observar uma diminuição na densidade da membrana com a modificação química, que reduziu de 1,254 g·cm⁻³ (**PEI** pura) para 0,653 g·cm⁻³ no caso de **PB36**. Tanto o

grau de modificação quanto o tamanho do grupo acila influenciam na diminuição da densidade. Entretanto, o grau de modificação parece promover um efeito mais pronunciado. A partir dos dados de densidade, foi possível calcular a FVL para cada membrana. Como mostra a **Tabela 6**, todos os derivados apresentam FVL maior que a **PEI** pura, corroborando as discussões apresentadas nas seções anteriores.

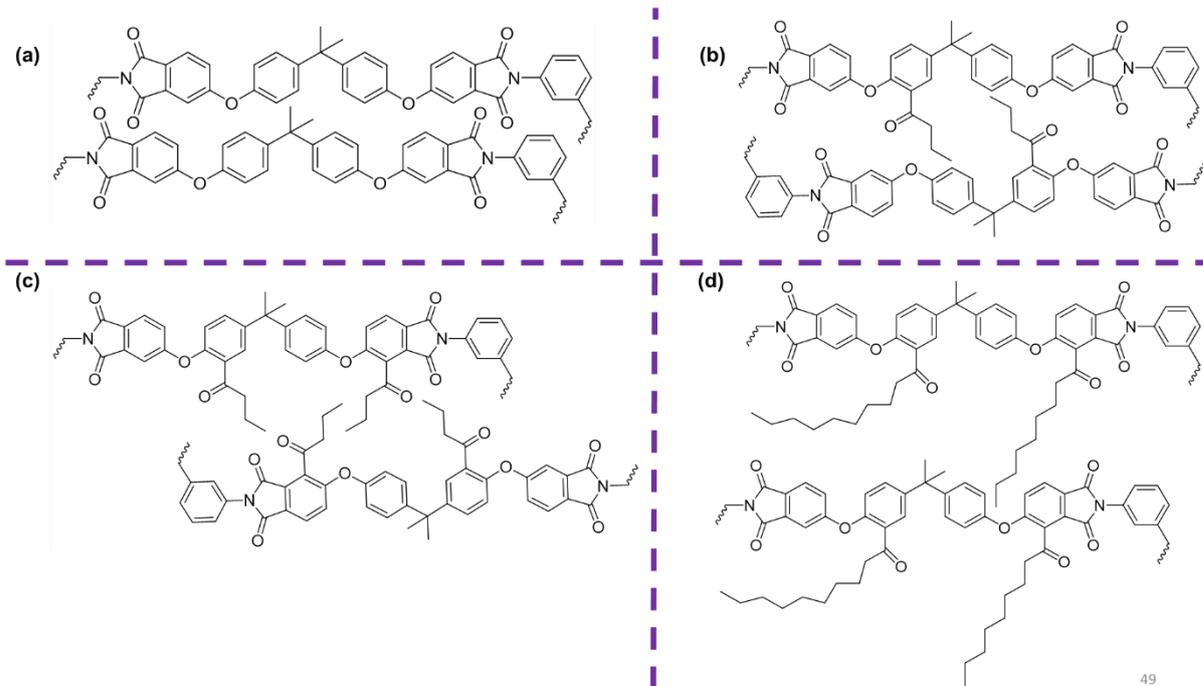
Visando facilitar a observação dos efeitos do grau de modificação e do tamanho do grupo lateral na FVL, foi construído o gráfico apresentado na **Figura 30**. Esse gráfico mostra claramente que quanto maior o grau de modificação, maior a fração de volume livre disponível na membrana. Quanto ao tamanho do grupo, comparando, por exemplo, os derivados com graus de modificação próximos (**PB7**, **PO15** e **PD10**) pode-se observar também uma tendência de aumento da FVL com o tamanho da cadeia do grupo acila. Contudo, o grau de modificação parece ter um efeito mais pronunciado, como mencionada acima, interferindo de forma mais efetiva na conformação das cadeias poliméricas provocando uma mudança nas interações intercadeias (tipo π - π *stacking*), fenômeno também observado nos dados de densidade. A **Figura 31** apresenta um esquema das estruturas com os grupos pendentes, visando melhorar a visualização a respeito da abordagem dos efeitos do grau e tamanho do grupo acila no espaçamento entre as cadeias poliméricas.

Figura 30. Plot da FVL determinado pelo método de *Bondi* das membranas poliméricas **PEI** e derivados acilados.



Fonte: Próprio autor

Figura 31. Representação do possível comportamento das cadeias poliméricas da **PEI** em decorrência da presença do acila pendente. Onde **(a)** **PEI** pura, **(b)** **PBX** menor grau, **(c)** **PBX** maior grau e **(d)** a modificação com decanoíla -**PDX**.



Fonte: Próprio autor

5.1.3 Intumescimento

A capacidade de sorção de água é uma característica importante para membranas de separação de gases visto que o teor de água nas mesmas influencia na permeabilidade e na seletividade. Diversos grupos de pesquisa têm buscado entender o efeito de solventes como água e clorofórmio, entre outros no processo de transporte da membrana devido a influência na formação dos poros (ou microvasios) bem como na interação com os gases penetrantes (YAMPOLSKII *et al.*, 2010; AHMAD *et al.*, 2015, PRASAD; GOMATHI; SUDHA, 2017). Os resultados apresentados nos ensaios de sorção de água estão apresentados na **Tabela 7**.

Tabela 7. Dados do Teor de água absorvida (Intumescimento) pelas membranas com o tempo a temperatura fixa de 24,3 °C.

Membrane	Teor 24 h [%]	Teor 48 h [%]	Teor 168h [%]	Desvio (%)
PEI	1,87	1,85	1,85	0,10
PB7	3,57	0,63	1,58	0,65
PB15	8,89	7,14	8,74	0,50
PB36	2,248	2,89	5,79	0,14
PO15	8,33	3,38	4,51	0,35
PO20	2,90	3,63	5,45	1,06
PD10	6,67	0,76	0,76	0,20

Fonte: Próprio autor

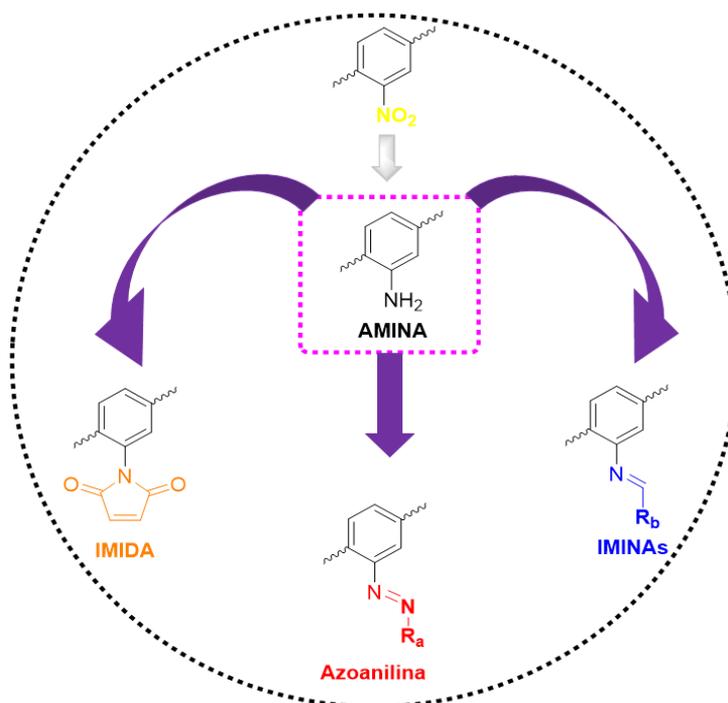
Pode-se observar que o teor de água absorvida varia com o tempo (24 h para 168 h) mas que no final das 168 h, um equilíbrio é atingido e o percentual de água absorvida é considerado baixo. Este dado corrobora com o fato da membrana da **PEI** e dos derivados acilados serem mais hidrofóbicas e se tratar de membranas densas. Uma taxa de absorção de água mais elevada pelos derivados acilados, principalmente em graus de modificação maiores (**PB36**, **PO20**), pode estar relacionada com o aumento no volume livre disponível na membrana o que pode “facilitar” a ocupação desses micros sítios por moléculas de água (BELLINCANTA *et al.*, 2011). Esse comportamento do aumento da taxa de sorção com o grau corrobora com os dados de FVL calculados para os derivados acilados apresentados na **Tabela 6 e Figura 30**. Os dados intumescimento das membranas não apresentaram uma tendência geral clara com o tempo. No trabalho de Kappert *et al.*, (2019), os autores realizaram um estudo com diferentes membranas poliméricas aplicadas em nanofiltração, entre elas a PEI ULTEM® 1000 e a Matrimid. Os autores destacam no estudo que o mecanismo de inchamento apresentado pelas membranas mostra-se complexo, sendo influenciado por diferentes fatores, principalmente quando os testes são realizados em períodos longos. No estudo citado a membrana de PEI apresentou taxa de inchamento em hexano, etanol e água entre 2-5%.

6 CONCLUSOES PARCIAIS

O método de modificação pós-polimerização da **PEI**, via acilação de Friedel-Crafts, mostrou-se ser uma técnica eficiente no estabelecimento da relação estrutura-propriedade onde foi observado que, em baixos graus de acilação, possibilitou obter derivados acilados da **PEI** com T_g mais baixas, melhorando assim o quesito de processabilidade, sem afetar significativamente a temperatura de degradação. Observou-se uma relação linear da T_g com o grau de modificação onde, $\downarrow T_g$ com $\uparrow GM$. Os resultados evidenciam que a acilação de Friedel-Crafts é um método de **MPP** eficiente para modular as propriedades da **PEI** como T_g , porosidade, ângulo de contato e capacidade de formar membranas com potencialidade de separação de gases.

CAPÍTULO II

MODIFICAÇÃO PÓS-POLIMERIZAÇÃO DA POLI(ÉRTER IMIDA) ULTEM® 1000 VIA NITRAÇÃO, REDUÇÃO PARA AMINA E REAÇÕES DO GRUPO AMINO



6 MATERIAIS E MÉTODOS

6.1 MATERIAIS

Para este capítulo também foi utilizada a poli(éter imida) ULTEM[®] 1000 da *SABIC Innovative Plastics* na forma de pellets (massa molar da unidade de repetição 592,15 g/mol e densidade a 25 °C de 1,27 g/cm³) que foram previamente processados em moinho de facas e secos em estufa a vácuo por 24h a 120 °C. Os reagentes, ácido sulfúrico P.A. (95%), ácido nítrico P.A. e ácido acético glacial foram obtidos da Vetec. O catalisador Pd (metálico) sobre carbono ativado (10%) foi obtido da Sigma-Aldrich. Os aldeídos usados foram vanilina (Vetec, 99,5% pureza), cinamaldeído (99,5%), 4-dimetilaminobenzaldeído, pirenocarboxialdeído fornecidos pela Sigma-Aldrich. O anidrido maleico e o solvente *N,N*-Dimetilanilina foram fornecidos pela Sigma-Aldrich.

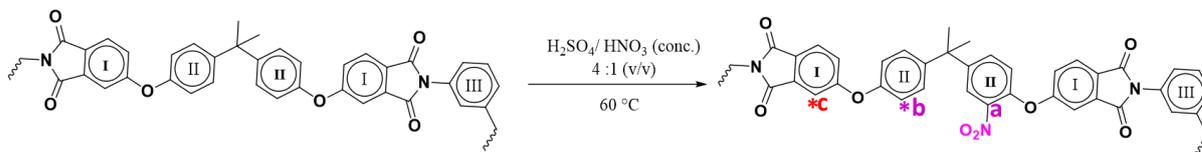
Os solventes utilizados neste capítulo foram: clorofórmio (Sigma-Aldrich), álcool etílico (Neon), acetona (Vetec), dimetilsulfóxido (Neon), dimetilformamida (Neon), isopropanol (Vetec) e éter etílico (Vetec). Os solventes deuterado utilizados para análise de RMN foram DMSO₆ e CDCl₃ ambos da Sigma-Aldrich. Os solventes foram utilizados da forma que foram adquiridos.

6.2 MÉTODOS

6.2.1 Reação de Nitração da PEI.

Para a nitração da **PEI** foi utilizada uma adaptação de um método clássico bem estabelecido na literatura (SOARES, 1988; CHEN *et al.*, 1995; CONCEIÇÃO *et al.*, 2008). A 50 mL de uma mistura de HNO₃/H₂SO₄ (4/1) (v:v) (concentrado) foi adicionada 1g da **PEI**. A mistura foi aquecida a 60 °C e agitada por diferentes tempos (2 h, 1 h, 42 min, 30 min e 15 min). Posteriormente o sólido foi filtrado em funil de placa porosa e lavado com a água destilada até pH neutro, seguida de etanol e, por fim, acetona. A reação de nitração é mostrada esquematicamente na **Figura 32**.

Figura 32. Representação da condição de reação empregada na nitração da PEI, onde (a) e (b) representam a posição mais reativa no anel (II) e (c) possível terceira posição.



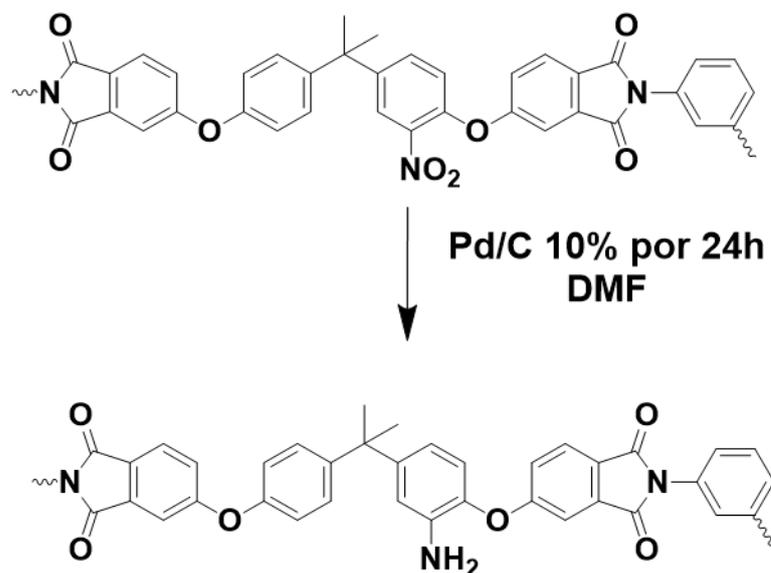
Fonte: Próprio autor

Após 24h de secagem a temperatura ambiente, o sólido obtido foi purificado por meio de solubilização em DMF, precipitação em acetona, filtração e lavagem com água, etanol e acetona. Por fim, o produto obtido foi seco a temperatura ambiente por 24 h e em estufa sob vácuo a 80 °C por 48 horas.

6.2.2 Reação de redução PNO₂.

A reação de redução do grupo nitro foi realizada usando um hidrogenador *Parr* disponibilizado pelo Laboratório de Catálise e Fenômenos Interfaciais (LACFI) da Universidade Federal de Santa Catarina. Foi utilizado o catalizador Pd/C 10% (m/m). O polímero nitrado **PNO₂48** foi inicialmente dissolvido em DMF formando uma solução de 10% (m/V). Em seguida, o catalisador foi disperso nessa solução, na proporção (1:1) relativo a massa molar da unidade de repetição do polímero nitrado e a mistura foi colocada no hidrogenador com uma pressão de H₂ por volta de 4 bar. A reação prosseguiu até se observar uma interrupção na diminuição da pressão do sistema, o que indica não haver mais consumo de hidrogênio devido ao término da reação. O tempo médio de reação foi de 24 horas. O monitoramento da pressão foi realizado utilizando o software *FieldChart Novus* Versão 1.77. Ao final da reação a mistura foi centrifugada e o precipitado filtrado em cama de celite e acomodado em funil de placa sinterizado para a remoção completa do catalizador (CONCEIÇÃO *et al.*, 2009). A **Figura 33** mostra uma representação esquemática dessa reação.

Figura 33. Representação esquemática da metodologia para promoção da reação de redução do grupo nitro.



Fonte: Adaptado de CONCEIÇÃO *et al.*, (2009).

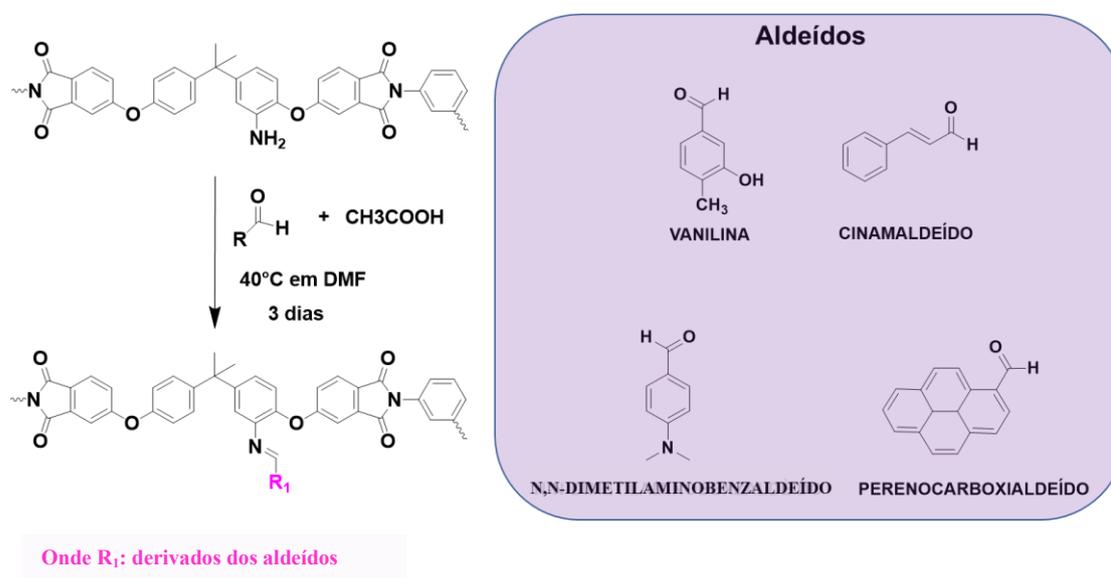
De posse do derivado aminado (**PNH₂**) derivado do **PNO₂48**, foram propostas diferentes rotas de modificação pós-polimerização que demonstram o leque de possibilidades em produzir novos materiais por meio de reações clássicas aplicadas a polímeros de alto desempenho.

6.2.3 Síntese das Iminas

Bases de Schiff foram sintetizadas pela condensação do derivado aminado com diferentes aldeídos utilizando uma metodologia adaptada da literatura (PRASAD; GOMATHI; SUDHA, 2017; SANTOS, DOCKAL, CAVALHEIRO, 2005). Primeiramente o aldeído (3 equivalentes com relação massa molar da unidade de repetição da amina) foi solubilizado em 2 mL de DMF. Ácido acético glacial foi então adicionado a essa solução na proporção 1:1 e a mistura foi mantida sob agitação por cinco minutos a temperatura ambiente. Esta solução foi então adicionada, gota a gota, à uma solução do polímero **PNH₂** em DMF, na proporção 1:1 e a mistura foi mantida sob agitação a 40 °C por 3 dias. A **Figura 34** mostra uma representação esquemática das reações realizadas. O produto obtido foi precipitado em acetona, lavado com

solução de bicarbonato 5% (m/v), depois com etanol (no caso da reação com cinamaldeído utilizou-se isopropanol no lugar do etanol), acetona e, por último, éter etílico. Em cada lavagem o material foi agitado, centrifugado e filtrado. Por fim, o sólido foi seco à temperatura ambiente por 24 h e em estufa a vácuo por 3 dias a 50 °C. Os derivados obtidos foram nomeados como **PNV** (derivado da vanilina), **PNC** (derivado do cinamaldeído), **PNP** (derivado do pirenocarboxialdeído) e **PNDM** (derivado do *N,N*-dimetilaminobenzaldeído) e posteriormente caracterizados.

Figura 34. Representação esquemática das condições de reações utilizadas na preparação das bases de Schiff e os aldeídos selecionados.

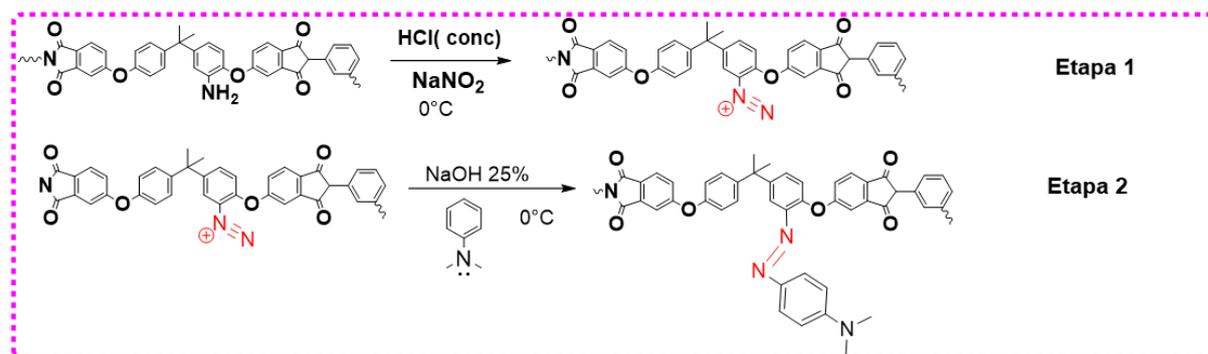


Fonte: Próprio autor

6.2.4 Síntese do Azocomposto

A síntese do azocomposto foi realizada através de uma adaptação de uma metodologia clássica aplicada a moléculas de baixa massa molar (SOARES, B. 1988; CLAYDEN; GREEVES; WARREN, 2012) utilizando o derivado aminado: **PNH₂**. As condições gerais de modificação estão apresentadas na **Figura 35**.

Figura 35. Representação esquemática das condições de síntese do azocomposto e reagentes utilizados.



Fonte: Adaptado de Soares (1988).

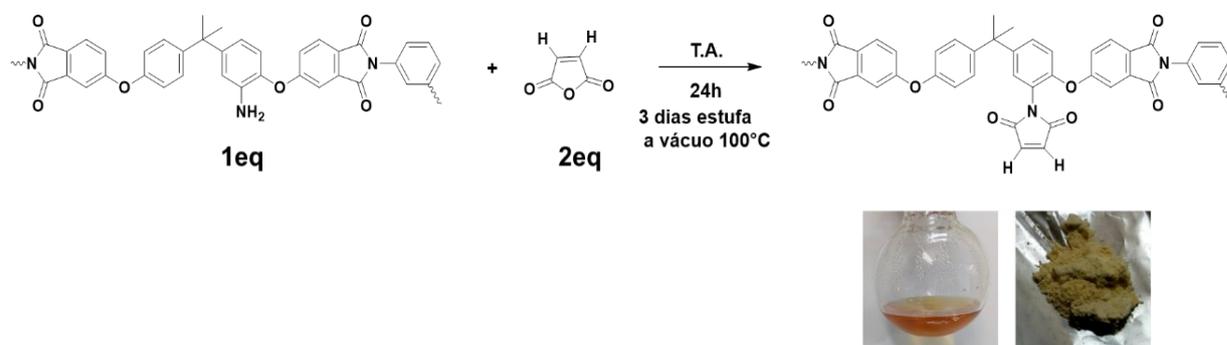
Primeiramente, para a preparação do sal de diazônio, NaNO₂ (nitrito de sódio) foi solubilizado em DMF (2 mL) contendo 500 µL de H₂O destilada (com o objetivo de melhorar a solubilidade do sal), formando o eletrófilo reativo NO₂[⊕]. Em um segundo recipiente, o derivado **PNH₂** (1 g) foi solubilizado em 5 mL de DMF, em um béquer, e resfriado a 0°C. A esse béquer resfriado foi adicionado HCl diluído em DMF na proporção 1:2 equivalentes (polímero: ácido) e a mistura foi mantida sob agitação a 0°C. Posteriormente, a solução contendo o eletrólito reativo foi adicionada lentamente à solução do polímero em meio ácido resultando na formação do sal de diazônio (**Etapa 1**).

Na sequência, uma solução de *N,N*-dimetilaniлина (212 µL- 0,6 mmol) em DMF (1 mL) foi adicionada gota a gota, sob agitação e a 0°C, à solução do sal de diazônio obtido na primeira etapa. Após 15 minutos de reação foi adicionado 1 mL de solução de NaOH 25% (m/V) e a mistura permaneceu sob agitação por mais 40 minutos. Após adição de NaOH, foi observada a formação de um precipitado. Após os 40 minutos, foi adicionado cloreto de sódio (para forçar a precipitação) e a mistura foi deixada em repouso por 5 minutos para facilitar a filtração. Este precipitado foi filtrado em funil de Buchner (recoberto com papel de filtro). O sólido foi lavado na seguinte sequência: água gelada, etanol, éter etílico. O sólido foi inicialmente seco a temperatura ambiente por 24 h, e depois a 50 °C por 3 dias.

6.2.5 Preparo da Imida

Com o objetivo de formar um derivado com grupo imida pendente, o derivado **PNH₂** foi selecionado para reagir com anidrido maleico na proporção 1: 2 equivalentes (polímero: anidrido) seguindo a metodologia adaptada de Jin *et al.* (2019). Para tanto, uma solução de anidrido maleico em DMF foi adicionada lentamente a uma solução de **PNH₂**, também em DMF (5mL), sob agitação. A mistura foi mantida sob agitação por 3 dias a temperatura ambiente (JIN *et al.*, 2019). Para finalizar a reação, acetona foi adicionada ao meio precipitando o polímero modificado. O sólido foi filtrado em funil de *Buchner* (forrado com papel de filtro) e lavado com acetona e éter etílico. Posteriormente, o produto foi seco à temperatura ambiente por 24 horas e depois purificado por meio da solubilização em DMF, seguido de precipitação em acetona, filtração, centrifugação e lavagem com acetona e éter etílico. Por fim, o produto foi seco à temperatura ambiente por 24 horas e depois por 5 dias em uma estufa a vácuo a 120°C a fim de garantir a completa ciclização do anel de imida. O material foi caracterizado por Infravermelho e ¹H-RMN e nomeado como **PNANM**. Na **Figura 36** está apresentada, esquematicamente, a metodologia utilizada na formação da imida pendente.

Figura 36. Representação esquemática das condições de síntese na obtenção da imida pendente e as fotos da solução reacional após os três dias e do produto imida obtido.



Fonte: Adaptado de JIN *et al.* (2019)

7 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

7.1 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL

A caracterização da estrutura química dos derivados com grupos imina, azo e imida foi realizada utilizando as técnicas de Espectroscopia no Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e por Espectrofotometria de Ressonância Magnética Nuclear de hidrogênio (^1H -RMN).

A análise de FTIR foi realizada em um espectrofotômetro Shimadzu *IRPrestige-21* em pastilhas de KBr das amostras em pó. As medidas foram realizadas na faixa de número de onda de 4000 a 400 cm^{-1} , com resolução de 2 cm^{-1} . Cada espectro apresentado é uma média de 50 varreduras. Os dados foram processados utilizando o software *Origin 12*, 64 bit.

As análises de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) ^1H e ^{13}C (somente para os compostos **PNO₂48** e **PNO₂100** por apresentar grau intermediário e maior grau, respectivamente) e do derivado **PNANM**, foram realizadas em um espectrômetro modelo *Bruker AVANCE* 200 MHz. Os solventes utilizados foram DMSO-d_6 ou CDCl_3 dependendo do derivado. Os dados foram processados utilizando o software *MestreNova*, versão 2018. Para o composto **PNO₂48**, do **PNANM** foram realizadas a análise de RMN de ^1H , ^{13}C e a Correlação de Ligações Múltiplas Heteronucleares (^1H - ^{13}C -HMBC) e Coerência Quântica Múltipla Heteronuclear (^1H - ^{13}C -HMQC) no Laboratório de Ressonância Magnética Nuclear da Universidade Federal de Goiás, utilizando o espectrômetro *Bruker AVANCE III DRX* 500 para elucidar a estrutura química do polímero. Para o derivado **PNAZO** a análise de ^{13}C -RMN foi realizada no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFGRS), utilizando o equipamento *Bruker AVANCE 400 MHZ- Topsin 3.2*, onde, a análise foi conduzida à temperatura de 50°C em DMSO-d_6 . O grau de modificação (**GM**) foi determinado utilizando como referência área do pico relativo às metilas do grupo isopropilideno (6H) da unidade modificada com relação a área do pico relativo às metilas do grupo isopropilideno (6H) da unidade não modificada, considerando 100% de modificação correspondente a um grupo lateral em cada unidade de repetição sendo que o **GM** foi calculado utilizando a **Equação 7**.

$$GM = \frac{A_{H_{\text{experimental}}}}{A_{H_{\text{total teórica}}}} \times 100 \quad (7)$$

7.2 CARACTERIZAÇÃO DO COMPORTAMENTO TÉRMICO

A estabilidade térmica dos derivados foi investigada empregando a Análise Termogravimétrica (**TGA**), na forma de pó (massa 10-12 mg), usando um forno *Shimadzu* TGA-50. As amostras foram aquecidas de 22 °C a 750 °C, sob atmosfera de nitrogênio, a uma taxa de aquecimento de 10 °C /min.

7.3 TESTE DE SOLUBILIDADE

Os testes de solubilidade dos novos compostos foram realizados utilizando uma mesma massa de cada amostra, solubilizada em um mesmo volume de solvente e temperatura fixa, ou seja, massa, volumes e temperatura fixos. Os solventes testados foram H₂O destilada, etanol 99 %, acetato de etila, acetonitrila, dimetilformamida (DMF), dimetilsulfóxido (DMSO), dimetilacetamida (DMAc), clorofórmio e acetona. As amostras, após pesagem e adição do solvente, foram agitadas por 24 horas com auxílio de agitador magnético, e depois colocadas no ultrassom (T = 30°C) por 5 horas.

7.4 CARACTERIZAÇÃO POR ESPECTROSCOPIA POR UV-VIS

Os espectros de absorção UV-vis foram registrados em um espectrômetro Cary 100, localizado no Laboratório de Catálise e Sistemas Nanoestruturados do Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Catarina, usando uma lâmpada de xenônio como fonte de luz. Foram preparadas soluções de concentração $2,5 \cdot 10^{-3}$ (mg·mL⁻¹) dos derivados **PNV**, **PNC**, **PNP**, **PNDMA**, **PNAZO** e **PNANM** das amostras nitradas (**PNO₂X**). Soluções da **PEI** pura e do derivado **PNO₂48** em concentração $4,76 \cdot 10^{-6}$ (g·mL⁻¹) foram preparadas para efeito de comparação. Para todas as análises foi realizado o branco (DMF).

7.5 TESTE DE FLUORESCÊNCIA

Os espectros de os espectros de fluorescência foram realizados por meio de soluções diluída (6×10^{-4} g/mL) em DMF, dos aldeídos de partida (*N,N*-dimetil-aminobenzaldeído e o pirenocarboxialdeído) e em seguida foram obtidos os espectros das iminas correspondentes **PNP** e **PNDMA**. Os espectros de emissão foram obtidos em um espectrofluorômetro *QM40*, na geometria de ângulo reto com cubetas de quartzo de 1 cm. O comprimento de onda da luz de excitação fixo foi $\lambda_{\text{ex}} = 460$ nm, e a largura da fenda de 5 nm.

8 RESULTADOS E DISCUSSÃO

8.1 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DOS DERIVADOS

8.1.1 Derivados com grupo nitro

Como descrito na parte experimental, a reação de nitração foi realizada em diferentes tempos visando a obtenção de graus de modificação distintos. Sendo essa uma reação clássica bem descrita na literatura sendo, no caso da nitração de anéis aromáticos o mecanismo de substituição eletrofilica é o mais aceito (CHEN *et al.*, 1995; CLAYDEN; GREEVES; WARREN, 2012). Como mostra a **Figura 37**, o aspecto dos derivados varia significativamente com o tempo da reação. O derivado **PNO₂ 100** apresenta uma forte coloração laranja intenso enquanto o derivado **PNO₂ 48** é branco amarelado, por exemplo. Esse resultado indica que a nitração da **PEI** tem um efeito significativo nas transições eletrônicas do polímero, como será demonstrado em outra seção. Os números 48 e 100 nos derivados nitrados representam o grau de modificação que serão discutidos na caracterização por RMN.

Figura 37. Representação das imagens dos derivados **PNO₂X** destacando a variação da coloração do sólido a partir da **PEI** pura em comparação dos derivados nitrados.



Fonte: Próprio autor

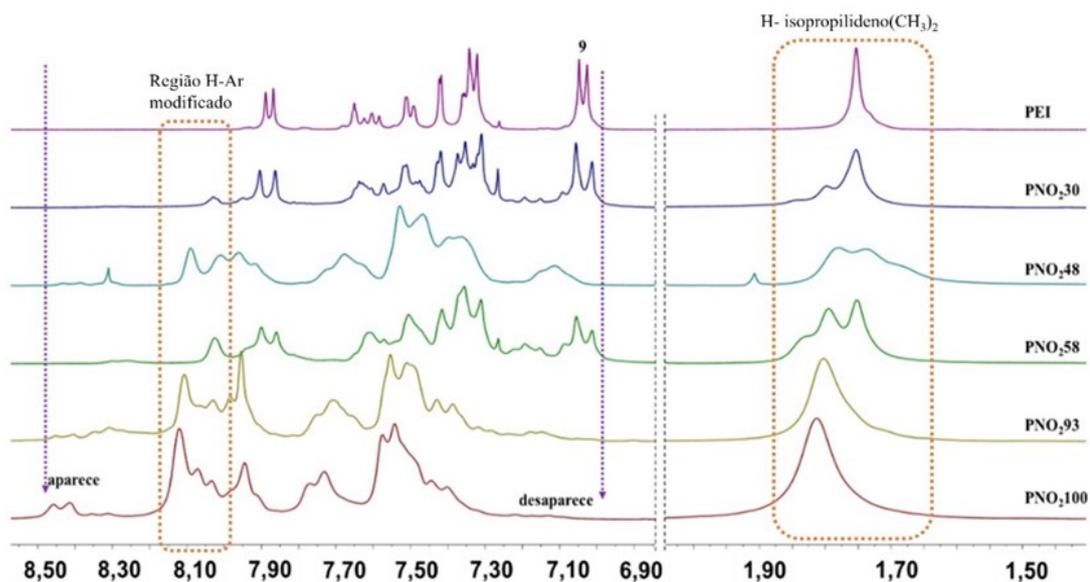
A **Figura 38** apresenta os espectros de ¹H-RMN dos derivados **PNO₂ 100**, **PNO₂ 93**, **PNO₂ 58**, **PNO₂ 48** e **PNO₂ 30**. Uma característica interessante observada nesses espectros são as mudanças observadas no sinal em 1,75 ppm relativo aos metilenos do grupo isopropilideno. Para alguns derivados (**PNO₂ 58**, **PNO₂ 48** e **PNO₂30**), este sinal aparece sobreposto a, pelo menos, dois outros sinais enquanto, para os derivados obtidos com maior grau de modificação (**PNO₂ 93** e **PNO₂100**), observa-se um único sinal de deslocamento para campo baixo, em

relação à **PEI** pura. Esse resultado sugere a ocorrência de nitração em mais de uma posição possível da unidade monomérica da **PEI**.

Analisando os espectros (**Figura 38**), pode-se observar que a intensidade do sinal em 1,75 ppm (relativo ao sinal dos H-13 metilênicos da **PEI** pura) vai diminuindo à medida que o grau de nitração aumenta. Em contrapartida, aparece um novo simpleto por volta de 1,82 ppm cuja intensidade aumenta com o aumento do **GM** (unidade de repetição da **PEI** nitrada). Este sinal foi atribuído a uma unidade de repetição nitrada, visto que o efeito retirador de elétrons do grupo nitro provoca a desblindagem desses prótons, deslocando o sinal para campo baixo (CHEN *et al.*, 1995; CONCEIÇÃO *et al.*, 2008). Adicionalmente, para alguns derivados foi observado outro sinal por volta de 1,90 ppm, que foi atribuído a uma unidade de repetição nitrada em outra posição. Utilizando a ferramenta *GSD* do Software *MestreNova* foi possível deconvoluir os sinais sobrepostos, determinar a área de cada pico para calcular o respectivo **GM**.

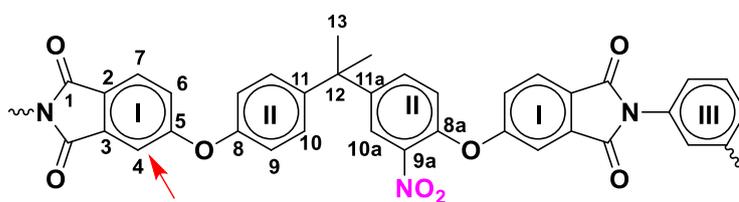
Novos sinais também foram observados na região aromática entre δ 8,09 a 8,41, que correspondem a hidrogênios ligados ao carbono em posição adjacente (alfa) ao carbono nitrado no anel aromático. O sinal relativo ao hidrogênio 9 (anel II) que aparece como um duplete na **PEI** pura, diminui de intensidade à medida que o grau de modificação aumenta, até praticamente desaparecer no derivado **PNO₂100**. Os sinais de H do derivado **PNO₂48** apresentaram-se um pouco deslocados e alargados devido a problemas de solubilidade na temperatura de operação do equipamento. Análises de correlação bidimensional foram realizadas para fundamentar a atribuição dos sinais mostrada na **Figura 38 e 39**. Os espectros de correlação são apresentados no **APÊNDICE C (I)** e a Tabela com as atribuições **PNOX** no **APÊNDICE C-(II)**.

Figura 38. Representação das expansões da região alifática e aromática dos espectros de ^1H -RMN dos derivados nitrados da **PEI** em diferentes graus de modificação.



Fonte: Acervo próprio

Figura 39. Estrutura química representativa dos derivados **PNO₂** obtidos. Para cada derivado, a nitração ocorreu em cada posição com **GMs** distintos (onde \rightarrow outra posição proposta).



Fonte: Acervo pessoal

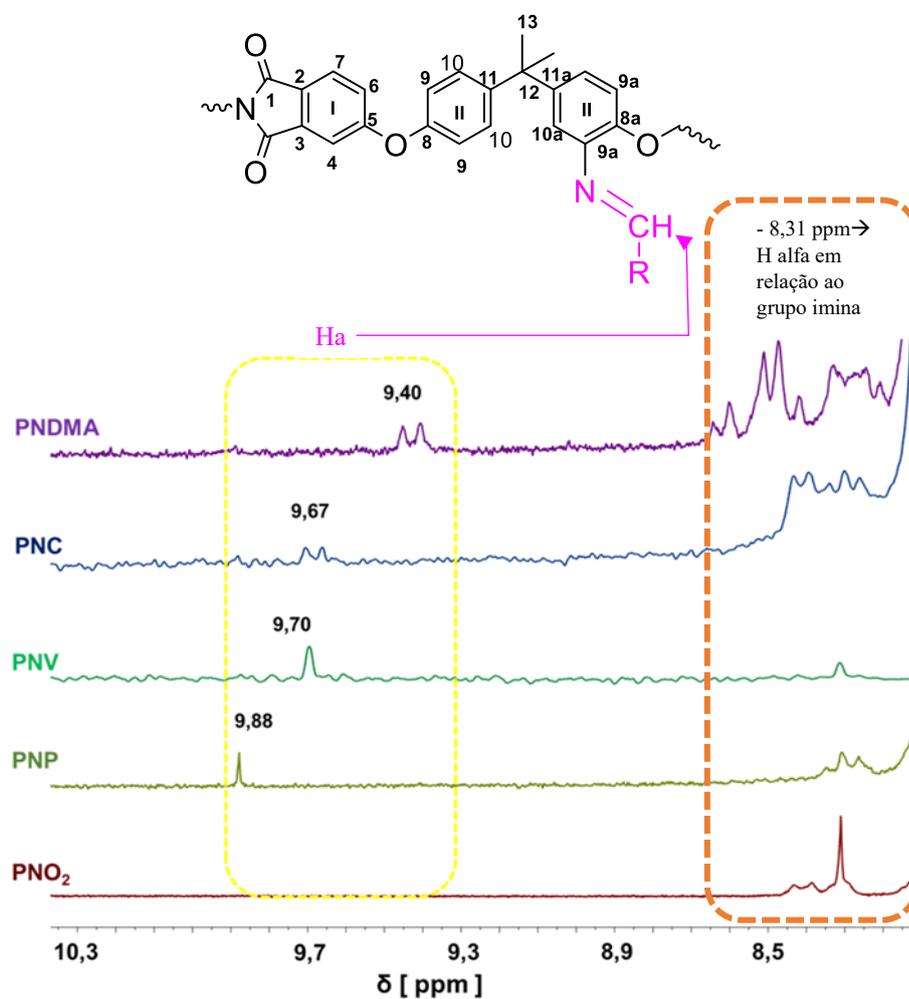
8.1.2 Derivados com iminas

Após a reação de nitração, foi obtido o polímero aminado por meio de hidrogenação catalítica. Após ser isolado, o polímero aminado passou a ser insolúvel, o que dificultou sua caracterização. Esse comportamento indica a ocorrência de ligações cruzadas (*crosslinking*), como mencionado na literatura (KÉBIR *et al.*, 2013; CHEN *et al.*, 1995). Portanto, o derivado aminado foi mantido em solução para as reações subsequentes e não foram realizadas caracterizações espectroscópicas desse derivado.

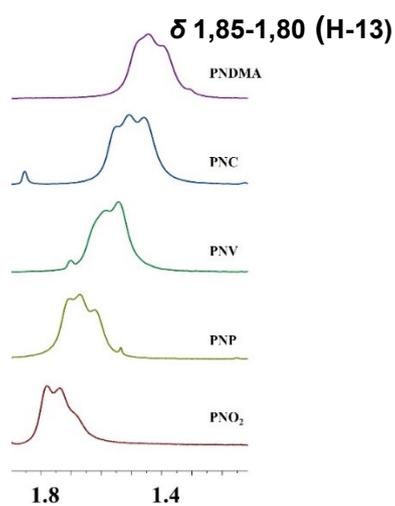
A **Figura 40** mostra o espectro de ^1H -RMN para os derivados obtidos após a reação da PEI aminada com aldeídos (bases de Schiff). Pode-se observar que em todos os espectros aparece um sinal entre 9,40 e 9,88 ppm, relativo ao hidrogênio H_a do grupo imina. Também pode-se observar um sinal por volta de 8,31 ppm referente ao hidrogênio do anel aromático na posição alfa em relação ao grupo imina. Na região alifática foi observada uma mudança no padrão dos sinais, quando comparado ao **PNO₂48 (Figura 40 (b))** que corrobora com a formação da imina (ARAUJO, E., 2015; YANG; JENEKHE, 1995; GAVALYAN, 2016). Os sinais entre δ 1,85-1,80, dependendo da imina formada, correspondem aos hidrogênios metilênicos (nomeado como H-13) na unidade de repetição onde ocorreu a formação da nova imina.

Figura 40. (a) Espectro de ^1H -RMN dos derivados da PEI contendo grupo lateral imina. (b) região alifática

(a)



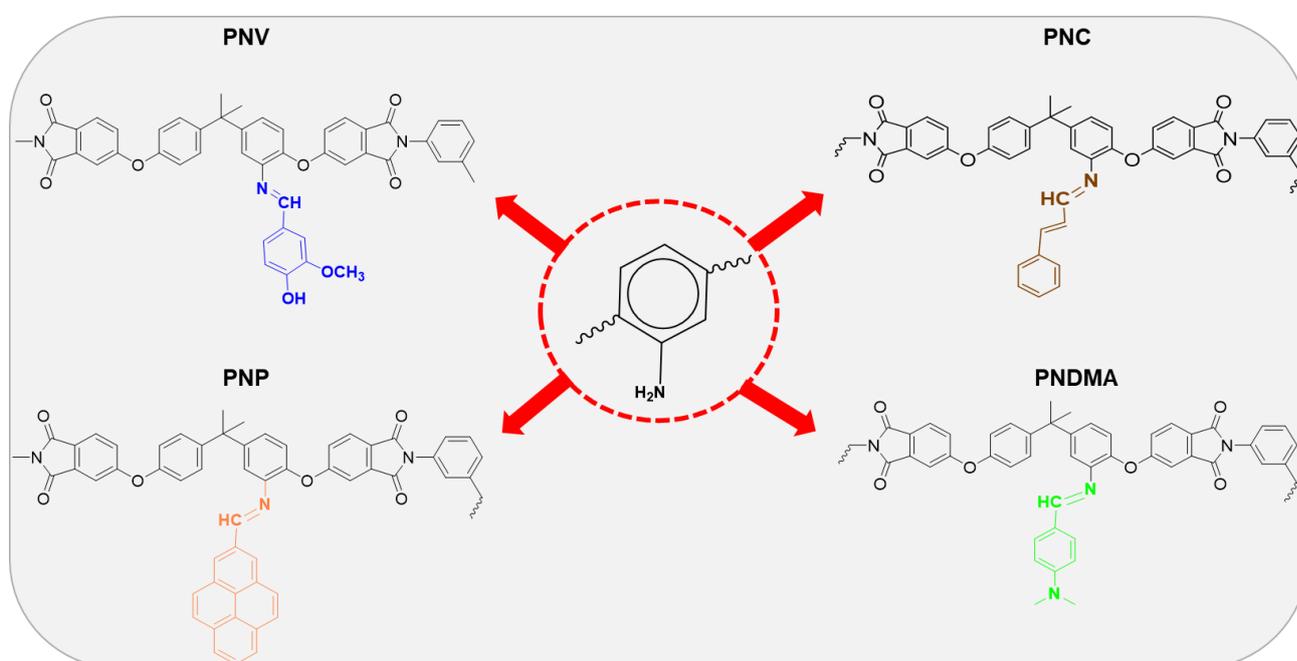
(b)



Fonte: Próprio autor

É importante destacar que ainda são observados os sinais em δ 1,75, relativos aos hidrogênios da unidade de repetição da **PEI** não modificada, e em δ 1,70, referente à unidade de repetição do **PEI-NH₂** que não reagiu. Utilizando o método de deconvolução de sinais, a área total e a área correspondente a cada pico entre 1,84 e 1,70 ppm e aplicando a **Equação (7)** foram calculados os seguintes graus de modificação: 35% para o composto **PNP**, 28 % para **PNV**, 27 % **PNC** e 35 % para **PNDMA**. A **Figura 41** mostra a estrutura dos derivados obtidos nesta etapa. Os espectros ¹H-RMN de cada imida está apresentado no **APÊNDICE D- (I), (II), (III) e (IV)**.

Figura 41. Representação esquemática do planejamento das reações da amina com os diferentes aldeídos.

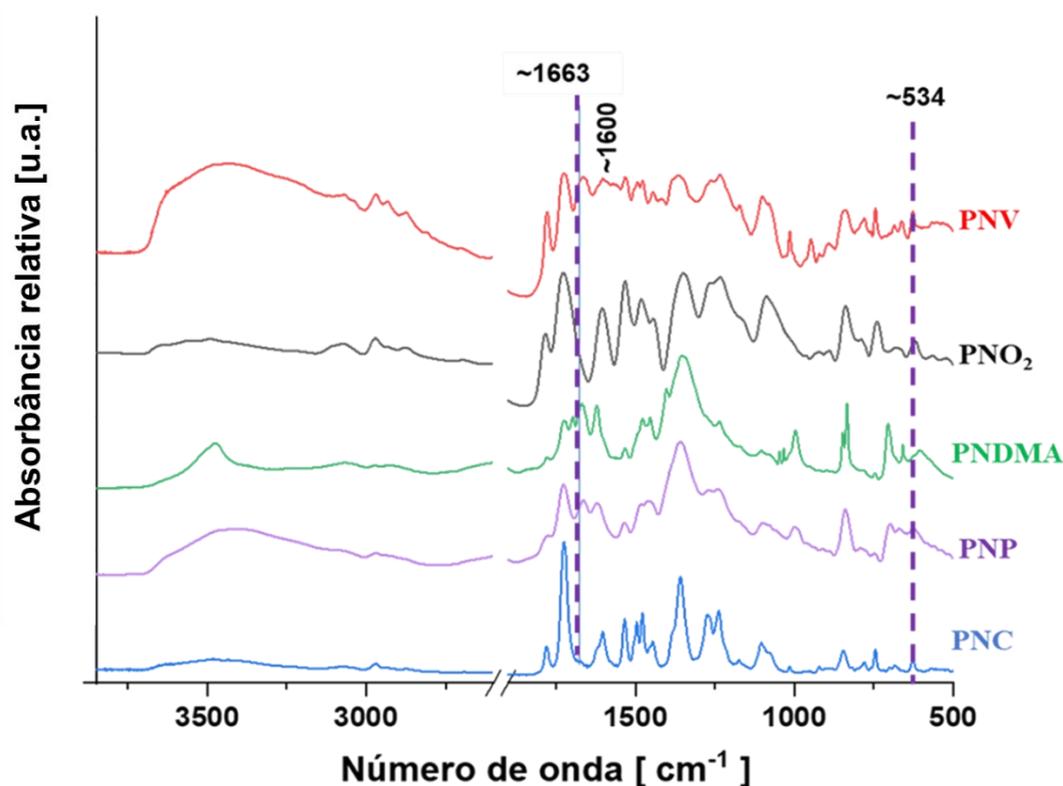


Fonte: Próprio autor.

Analisando os espectros de infravermelho das iminas, **PNP**, **PNV**, **PNC** e **PNDMA** (**Figura 42**), foi possível observar em todos os casos, uma banda de absorção entre 1663 e 1661 cm^{-1} relativa ao estiramento da ligação -C=N- das bases de Schiff. Entre 1620-1575 cm^{-1} também se pode observar a presença da banda de estiramento da ligação $\text{H}_a\text{-(C=N)}$. O derivado **PNC** apresentou esta banda menos intensa um pouco deslocada provavelmente devido ao efeito mais acentuado de ressonância da dupla da imina e a dupla -C=C-Ar oriunda do cinamaldeído.

A presença da banda em 534 cm^{-1} referente ao estiramento C-N de aminas aromáticas e da banda em 1717 cm^{-1} relativa à deformação da ligação N-H da amina corrobora com a proposta de que nem toda amina reagiu gerando a respectiva imina (SILVERSTEIN, 2005; GAVALYAN, 2016; HUANG *et al.*, 2021). Os resultados obtidos são consistentes com dados observados na literatura (LOKHANDE *et al.*, 2011; PRASAD; GOMATHI; SUDHA, 2017). Os espectros de cada imina obtidas estão apresentados no **APÊNDICE E- (I), (II), (III) e (IV)**.

Figura 42. Espectros de infravermelho dos derivados iminas.



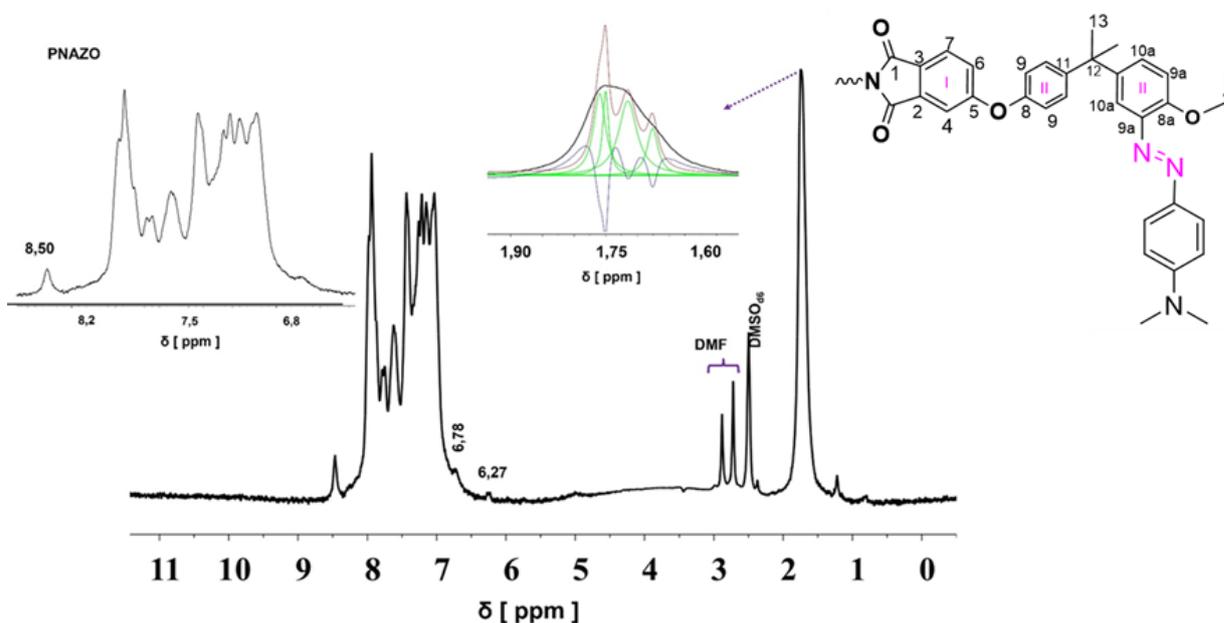
Fonte: Próprio autor.

8.1.3 Derivados com grupo azo

Analisando os dados de $^1\text{H-RMN}$ do derivado azocomposto-**PNAZO**, apresentado na **Figura 43** é possível observar os sinais de hidrogênios em δ 1,76, 1,74 e 1,67 ppm, que foram analisados através da deconvolução dos sinais utilizando a ferramenta *GSD* do software *MestreNova*. Esses sinais correspondem aos hidrogênios 13 (6H) do grupo isopropilideno da **PEI pura**, do **PAZO** e **PNH₂** respectivamente. Utilizando a **Equação 7**, tomando a integração

da área total do pico com relação a área de cada pico individual, determinou-se o grau de modificação do azo composto de 67%. O sinal de hidrogênio em δ 8,50 (simpleto largo) no **PNAZO** foi atribuído ao H-10a, respectivamente (anel **II**). Os dados do espectro de ^{13}C -RMN que auxiliou na elucidação da estrutura está apresentado no **APÊNDICE F**. Diante das modificações apresentadas nos dados de ^1H -RMN, em conjunto com as observações visuais como mudança de cor e solubilidade, confirmou-se a formação do azocomposto (ÇANAKÇI, 2020). Figura das etapas de formação do **PNAZO** estão apresentadas no **APÊNDICE G**.

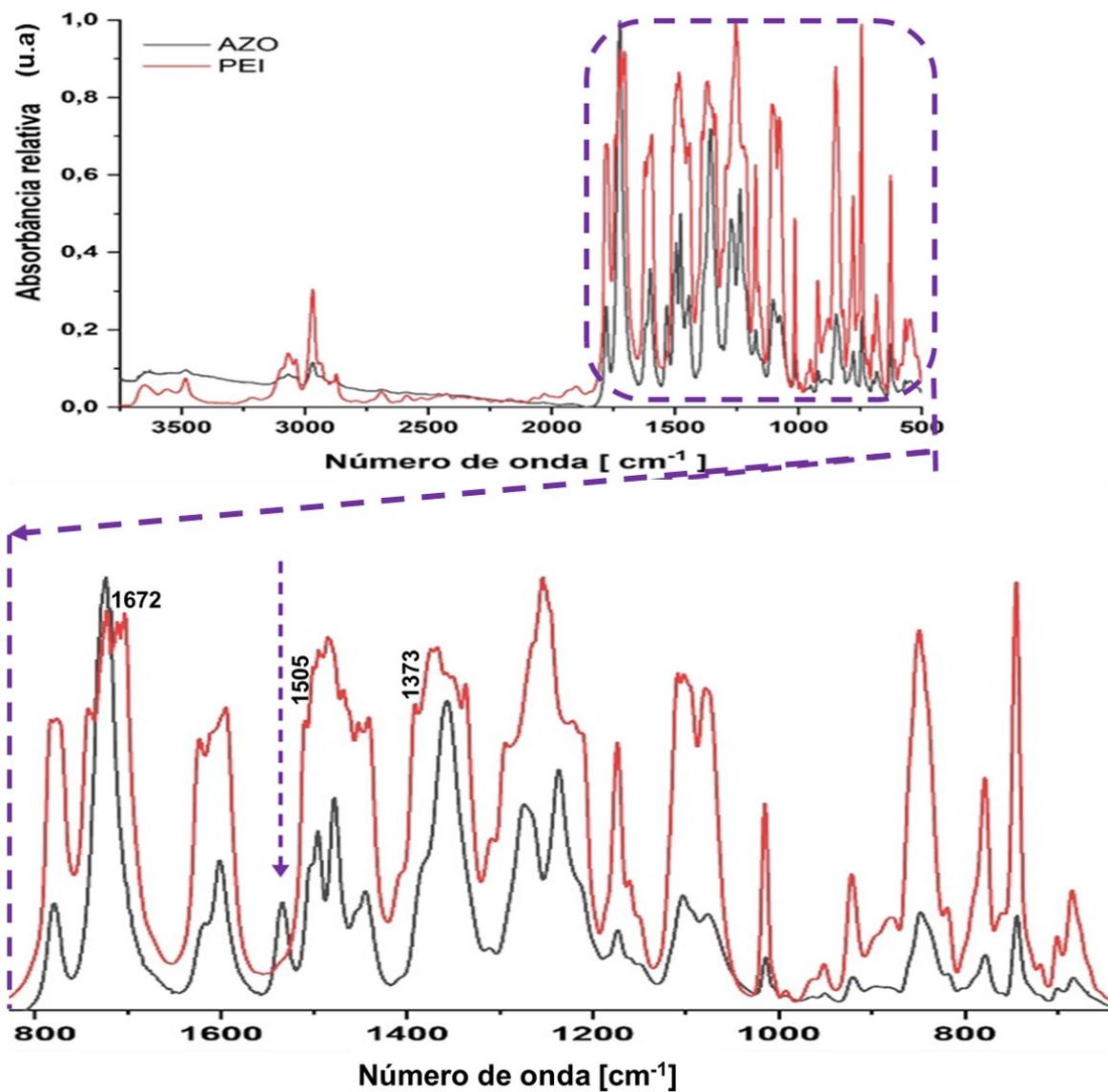
Figura 43. Espectro de ^1H -RMN do derivado **PNAZO** (em CDCl_3 a 50°C) e ampliações.



Fonte: Próprio autor

Na **Figura 44** está apresentado o espectro de infravermelho do derivado **PNAZO** onde foi possível observar a ausência de bandas em 3430 cm^{-1} e em 1672 cm^{-1} relativas ao estiramento da ligação N-H e de deformação angular da amina. Uma banda em 1505 cm^{-1} aparece como um pequeno ombro relativo ao estiramento da ligação C-N ($-\text{N}=\text{N}$). A banda característica do estiramento N=N, que normalmente é observada em $\sim 1373\text{ cm}^{-1}$, está sobreposta por deformações já existentes (CATIKKAS, 2017; ÇANAKÇI, 2020).

Figura 44. Espectro de Infravermelho-FTIR do derivado com grupo azo – **PNAZO** e da **PEI** pura para critério de comparação.

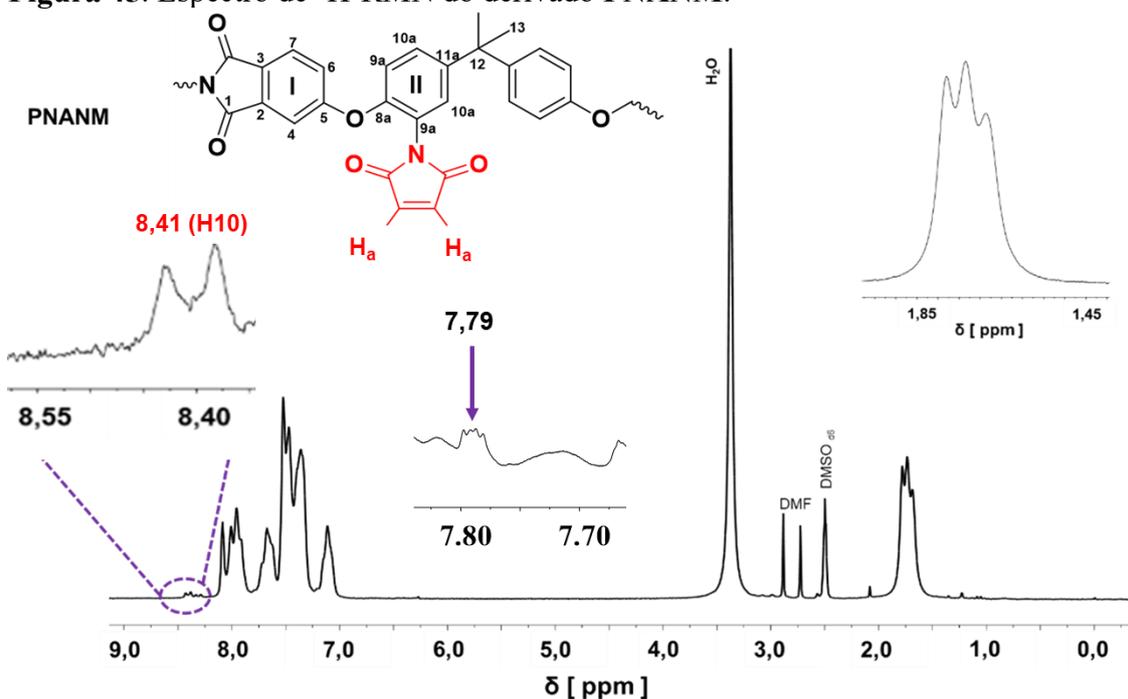


Fonte: Próprio autor.

8.1.4 Derivados com grupo imida lateral

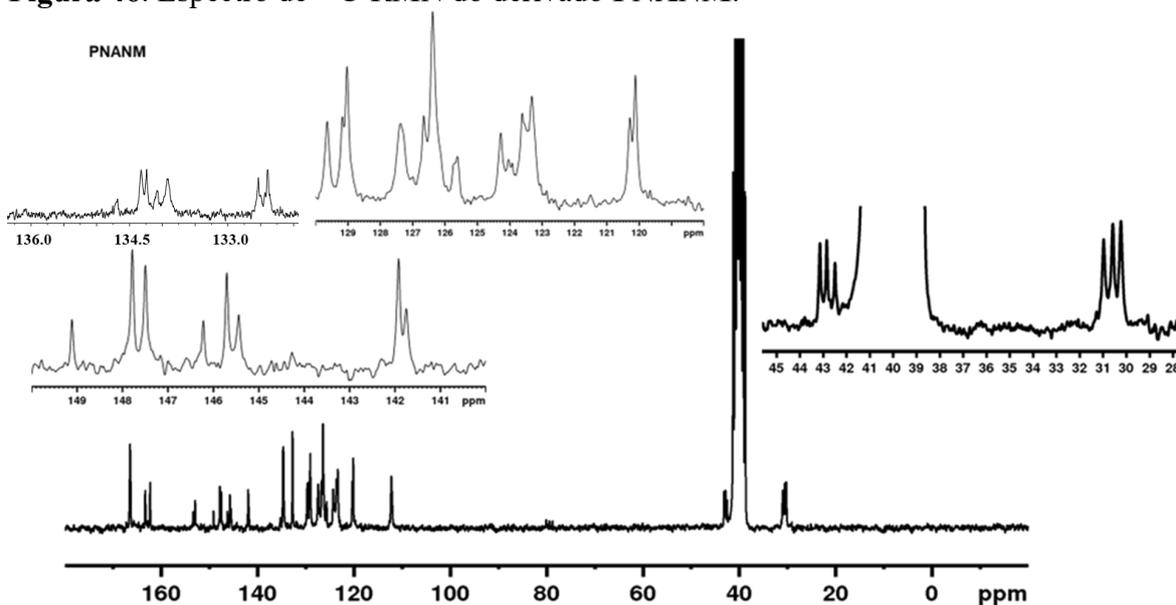
Na **Figura 45** encontra-se o espectro ^1H -RMN do derivado **PNANM** no qual foi possível observar o sinal do H-10, no anel modificado (**II**) (δ 8,41). Na região alifática foi observado uma mudança no padrão de sinais do **PNO₂48** o que corrobora com mudança do ambiente químico a partir da formação da imida pendente (JIN *et al.*, 2019). Os sinais em δ 1,80 correspondem aos seis hidrogênios (H_{13}) da unidade de repetição da formação da imida. Os sinais em δ 1,74 correspondem aos hidrogênios da unidade de repetição sem modificação (**PEI**) e os sinais em δ 1,68 correspondem ao hidrogênio da unidade de repetição da amina que não reagiu. Utilizando o método de deconvolução de sinais no software *MestreNova*, através da ferramenta *GDS*, e a área total dos três picos em relação a área de cada pico, e aplicando a **Equação 7** foi calculado o grau de formação da imida de (35,8%). Todas essas atribuições foram feitas utilizando como suporte os resultados de ^1H - ^{13}C -HSQC e ^1H - ^{13}C -HMBC apresentados no **APÊNDICE H**. No espectro de carbono (**Figura 46**) foi observado dois sinais novos em δ 134,32 e 134,69 que foram atribuídos aos carbonos α insaturado a carbonila da imida pendente. Este carbono está ligado ao hidrogênio em 7,79 ppm que foram atribuídos aos hidrogênios H_a e H_b .

Figura 45. Espectro de ^1H -RMN do derivado **PNANM**.



Fonte: Próprio autor.

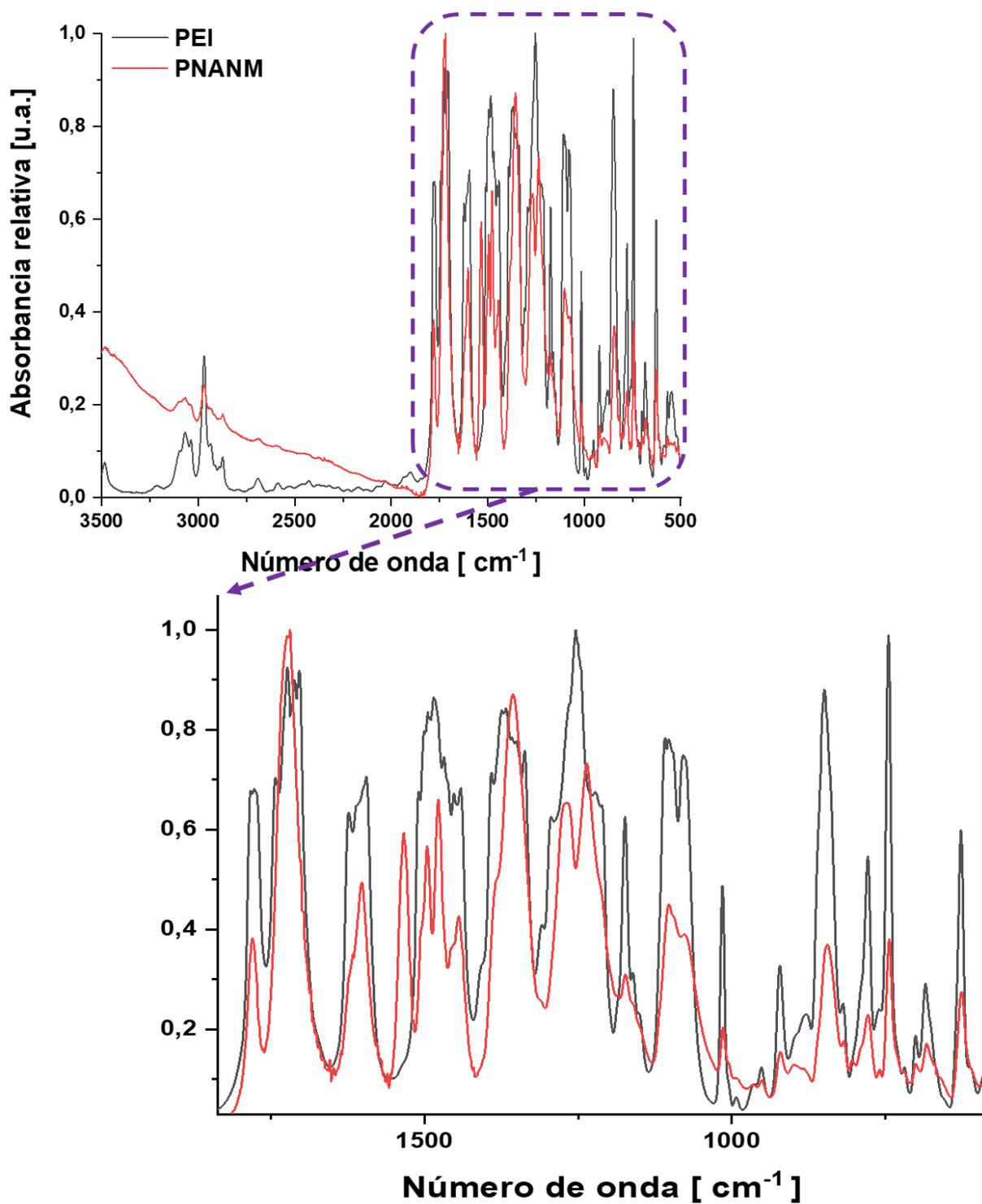
Figura 46. Espectro de ^{13}C -RMN do derivado **PNANM**.



Fonte: Próprio autor.

Analisando os dados de espectroscopia do infravermelho do **PNANM** (**Figura 47**) foi possível observar a baixa intensidade da banda relativa à deformação da ligação N-H de aminas aromáticas, em 1669 cm^{-1} , bem como da banda em 3472 cm^{-1} relativa ao estiramento da banda N-H de aminas aromáticas, corroborando com a proposta que nem toda a amina reagiu para formação da imida. A presença da banda em 1780 cm^{-1} relativa ao estiramento simétrico das carbonilas do grupo imida, e a ausência de banda larga acima de 3000 cm^{-1} , relativa ao grupo carboxila do ácido, indicam que ocorreu a completa ciclização e formação da imida correspondente. A ausência de banda em 1846 cm^{-1} de carbonila de anidrido corrobora com eficácia da metodologia de síntese e de purificação da amostra. Uma maior definição da banda de estiramento simétrico e assimétrico das C=O em 1719 cm^{-1} da imida cíclica formada foi observada. As demais bandas aparecem sobrepostas com as dos modos vibracionais e de deformação características da cadeia polimérica da **PEI** (VERMEESCH; GROENINCKX, 1994; SILVERSTEIN *et al.*, 2005; JIN *et al.*, 2019).

Figura 47. Espectros de Infravermelho-FTIR dos derivados contendo imida pendente.



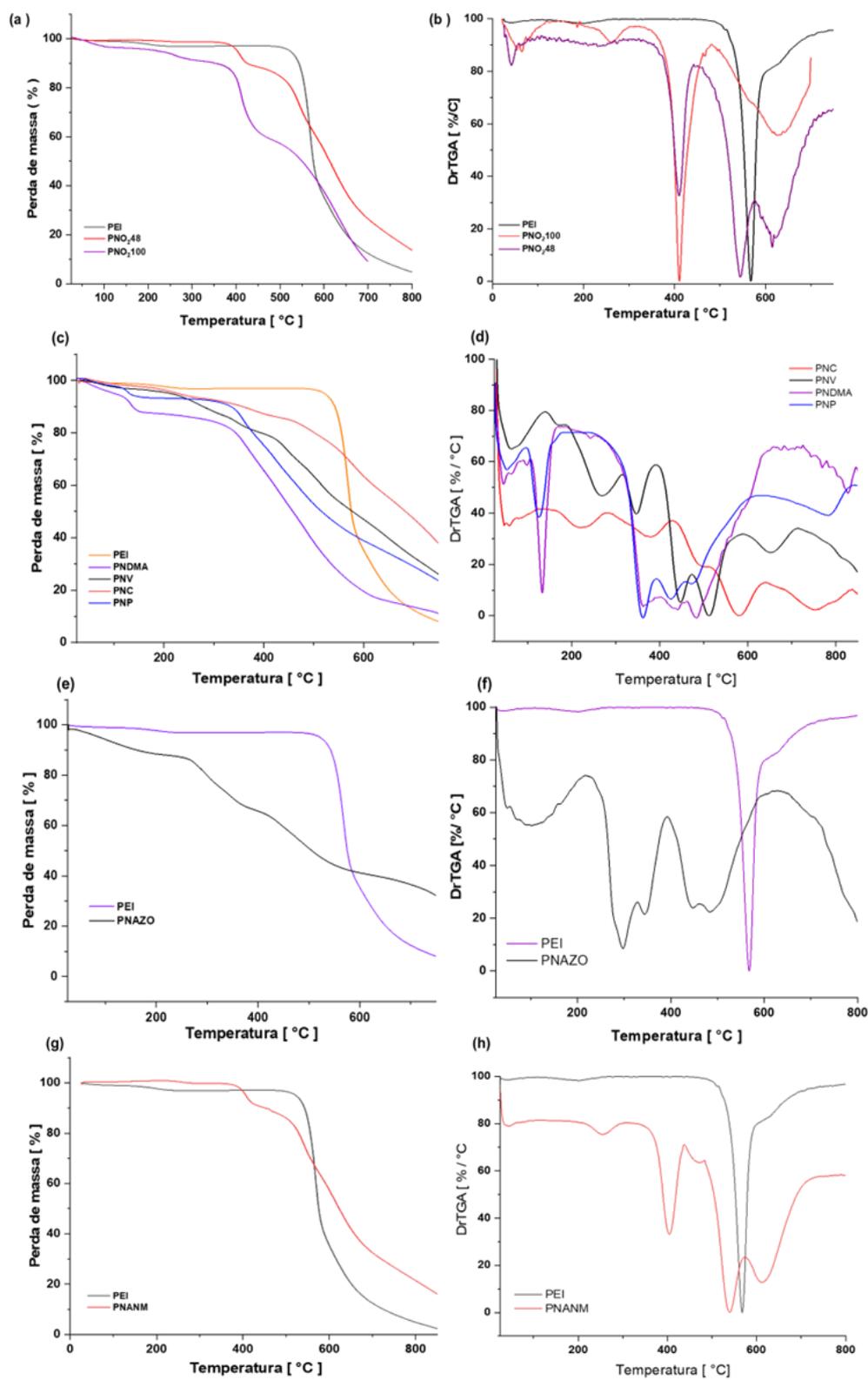
Fonte: Próprio autor.

8.2 CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA (TGA)

Para avaliar a influência da nitração no comportamento térmico dos derivados, foram selecionados os derivados **PNO₂48** e **PNO₂100** – por representar um grau intermediário e um elevado de modificação, respectivamente – para a realização de análises termogravimétricas. As curvas de TGA e as respectivas derivadas (DTG) para a **PEI** pura e para esses derivados são mostradas na **Figura 48**. Pode-se observar que os dois derivados nitrados (**Figura 48 (a e b)**) apresentam pequena perda de massa abaixo de 250°C referente ao solvente residual aprisionado entre as cadeias poliméricas. Após este processo, os derivados apresentaram duas etapas de degradação, sendo a primeira atribuída aos grupos nitro e a segunda à cadeia principal do polímero (CONCEIÇÃO *et al.*, 2008). Essa proposta é corroborada pelo fato de a quantidade de massa degradada nesse primeiro estágio ser maior para o derivado com maior grau de nitração. O grau de nitração não influenciou significativamente no início da temperatura de degradação ($T_{máx1}$ de 407 °C para o **PNO₂48** e 411 °C - **PNO₂100**) e no mecanismo de degradação. O segundo evento de perda de massa para o derivado **PNO₂48** ocorre com $T_{máx2}$ 550 °C, enquanto, para o derivado **PNO₂100**, esse segundo evento ocorre em um $T_{máx2}$ ligeiramente menor.

Resultados semelhantes para derivados nitrados foram também observados nos trabalhos de Conceição e colaboradores ao promover a nitração da PEEK em diferentes graus (CONCEIÇÃO *et al.*, 2008) bem como no trabalho de Botvay e colaboradores ao promoverem a nitração dos polímeros PSU e PES (BOTVAY; MÁTHÉ; PÖPPL, 1999). A diminuição da resistência térmica com a nitração pode estar correlacionada ao efeito de perturbação da simetria estrutural na unidade modificada da cadeia polimérica em conjunto ao efeito retirador de elétrons do grupo nitro, fatores que afetam diretamente as interações intermoleculares e a ressonância eletrônica (BHOLE; KARADKAR; KHARUL, 2007; BOTVAY; MÁTHÉ; PÖPPL, 1999; GHOSAL *et al.*, 1995; KHANNA; PEARCE, 1982; KARCHA; PORTER, 1995).

Figura 48. Curvas de perda de massa-TGA e da DTG onde: (a e b) são da PEI pura, PNO₂₄₈, PNO₂₁₀₀; (c e d) das bases de Schiff e PEI; (e e f) da imida e PEI e (g e h) do azocomposto e PEI.



Fonte: Próprio autor

A **Figura 48** também mostra as curvas de TGA e DTG dos derivados contendo o grupo imina (bases de Schiff) ((c) e (d)), do derivado **PNAZO** ((e) (f) e do **PNANM** ((g) e (h)). Foi adicionada a curva referente à **PEI** pura para comparação (exceto para as iminas-bases de Schiff por motivos clareza das imagens). É evidente que as modificações realizadas na estrutura química da **PEI** reduziram significativamente a estabilidade térmica do derivado, bem como modificaram o mecanismo de degradação, o que pode ser constatado pelo aumento do número de estágios de degradação.

Os eventos de perda de massa observados abaixo de 200 °C foram atribuídos ao solvente residual e /ou à presença de água, que podem interagir fortemente com grupos funcionais da cadeia polimérica (CONCEIÇÃO *et al.*, 2008; ARAÚJO, 2015). No caso dos derivados com base de Schiff e do derivado **PNAZO**, os complexos eventos de perda de massa que se iniciam em torno de 350 °C sugerem a ocorrência de reações diversas, possivelmente desencadeadas por radicais livres gerados no processo de degradação de segmentos do polímero (YAMAMOTO; AOKI; OTSUKA, 2021). Um ponto interessante a se observar é que, no caso do derivado **PNANM** (com grupo imida pendente), não são observados esses complexos eventos de perda de massa. Pelo contrário, o perfil de degradação deste derivado é muito semelhante ao dos derivados nitrados. Como tanto o derivado **PNAZO** como os derivados contendo bases de Schiff apresentam ligações duplas no grupo lateral, sugere-se que essa funcionalidade reduz a estabilidade térmica da **PEI**.

Na literatura, alguns estudos com polímeros que possuem em sua estrutura a presença de grupos azo (BUJAK *et al.*, 2019; ÇANAKÇI, 2020; SAVA; BURESCU; JARZĄBEK, 2014; WEIS; WANG; WU, 2016), bases de Schiff (YANG; JENEKHE, 1995; WANG *et al.*, 2021; ARAÚJO, 2015; WU *et al.*, 2018) e imidas (NAGARAJA *et al.*, 2019; SZKUDLAREK *et al.*, 2018; LEOPOLDINO *et al.*, 2021) relatam mudanças no perfil de degradação dos novos materiais obtidos que variaram conforme o substituinte. Os autores atribuem diferentes fatores para justificar a diminuição da estabilidade térmica, sendo um deles a maior fragilidade térmica do polímero ligada a mudanças nas interações intra e intermoleculares e, conseqüentemente, modificações na conformação das cadeias poliméricas.

8.3 CARACTERIZAÇÃO QUANTO À SOLUBILIDADE.

O comportamento dos derivados nitrados no teste de solubilidade frente aos solventes dimetilformamida (DMF), clorofórmio, etanol, acetonitrila, dimetilsulfóxido, água destilada (H₂O), dimetilacetamida (DMAc), acetato de etila e acetona estão apresentados na **Tabela 8**, sendo que na **Figura 49** está apresentado o comportamento frente aos quatro primeiros solventes para efeito visual. Analisando os dados de solubilidade foi possível observar que, à medida que há um aumento do grau de nitração a amostra se torna mais solúvel em DMF. Todos os derivados nitrados apresentaram-se insolúveis em solventes como água, etanol, acetonitrila e éter etílico assim como a **PEI**. Uma maior solubilidade em clorofórmio foi observada para os derivados de menor grau de modificação apresentando comportamento mais semelhante a **PEI** pura. O aquecimento (~50°C) melhora a solubilidade dos derivados de maior grau como **PNO₂93** e **PNO₂58** em DMSO e clorofórmio, por exemplo. Com base nos resultados, pode-se sugerir que, a nitração em maiores grau de modificação afeta consideravelmente a solubilidade como resultado da interferência decorrente da presença do grupo nitro na conformação da cadeia principal, interações intermoleculares e natureza eletrônica (KARCHA; PORTER, 1995).

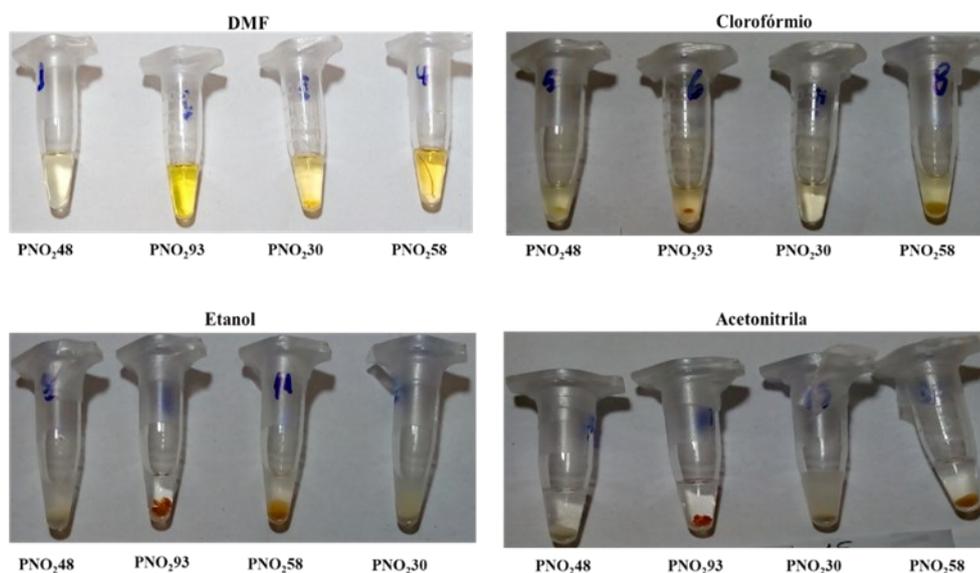
Tabela 8. Resultados do teste de solubilidade a temperatura ambiente dos derivados nitrados em seus diferentes graus e da **PEI** pura.

Composto	Solvente								
	DMF	DMSO	DMAc	H ₂ O	Etanol	Acetonitrila	Clorofórmio	Acetato de Etila	Acetona
PEI	±	+	±	-	-	-	+	-	-
PNO₂30	+	+	±	-	-	-	+	-	-
PNO₂48	+	±	±	-	-	-	±	-	-
PNO₂58	+	±	±	-	-	-	±	-	-
PNO₂93	+	±	±	-	-	-	±	-	-

Onde: - insolúvel; ± pouco solúvel; + solúvel

Fonte: Próprio autor

Figura 49. Teste de solubilidade dos derivados nitrados nos solventes DMF, Clorofórmio, etanol e acetonitrila.



Fonte: Próprio autor

8.3.1 Derivados iminas, azopolimeros e imida

Os derivados iminas (**PNC**, **PNV**, **PNP** e **PNDMA**), o azocomposto **PNAZO** e a imida **PNANM** foram também testados quanto a solubilidade frente a solventes de polaridade diversas. Os dados estão apresentados na **Tabela 9**. Como é possível observar o DMF é o melhor solvente para todos os derivados o que limitou a realização de algumas análises (em termos de padronização de solvente), sendo que as amostras tendem a serem mais solúveis nos solventes polares apróticos (BANERJEE; GUTCH; SAXENA, 1999; SIVADHAYANITHY; RAVIKUMAR; RENGASWAMY, 2007). Bases de Schiff aromáticas tendem a apresentar baixa solubilidade em solventes orgânicos, mas podem apresentar solubilidade em solventes como DMF, DMSO e DMAc dependendo da estrutura polimérica (BANERJEE; GUTCH; SAXENA, 1999). A nova imida **PNANM** e o azo polímero **PNAZO** além de apresentarem solubilidade em DMF também apresentaram solubilidade considerável em clorofórmio. Apesar da baixa solubilidade em alguns solventes, apresentadas pelos compostos, o que pode dificultar alguns processos, a resistência a solventes é uma propriedade muito interessante visando aplicação do material em alguns setores como revestimento, adesivos, entre outros. Um

exemplo são estudos visando a aplicação de imidas derivadas da reação do anidrido maleico com amina formando compósitos tendo como proposta a aplicação em superfícies como adesivos resistentes a solventes e mais hidrofóbicos (GÜNBAS, 2012).

Tabela 9. Dados de solubilidade dos derivados obtidos a partir da amina em diferentes solventes.

Composto	Solvente							
	DMF	DMSO	Clorofórmio	H ₂ O	DMAc	Etanol	Acetona	Acetato de etila
PNC	+	+	±	-	±	-	-	-
PNV	+	+	-	-	-	-	-	-
PNP	+	+	-	-	±	-	-	-
PNDMA	+	+	±	-	±	-	-	-
PNANM	+	+	+	-	+	-	-	-
PNAZO	+	±	±	-	-	-	-	-

Onde – insolúvel; ± pouco solúvel; + solúvel.

Fonte: Próprio autor

8.4 CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES ÓPTICAS

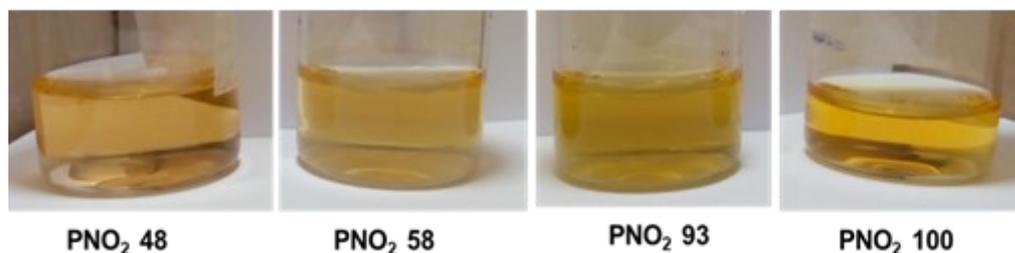
8.4.1 Caracterização por UV-Vis dos derivados Nitrados

A reação de nitração da **PEI** levou a obtenção de derivados que apresentaram mudança na coloração do sólido, indo do amarelo para o vermelho, mostrando a íntima relação estrutura/propriedade. A fim de avaliar as propriedades ópticas nos comprimentos de onda na faixa do UV-Vis foram preparadas soluções em DMF, das amostras nitradas, nas mesmas concentrações. Houve mudança discreta na coloração das soluções resultantes com relação ao grau de nitração (**Figura 50**). Os espectros de UV-vis e as fotos das soluções estão apresentadas na **Figura 51 (a) e (b)**.

De forma geral, os espectros obtidos apresentaram banda entre 250-375 nm, tratando-se de uma faixa associada as transições tipo π - π^* . Observou-se uma tendência no aumento da intensidade de absorção, sendo diretamente relacionada ao maior grau de nitração. O grupo retirador de elétrons, (**NO₂**), contribui consideravelmente com a formação do orbital π^* , diminuindo sua energia e, conseqüentemente, diminuindo o gap de energia HOMO-LUMO, (THIRUVASAGAM; VENKATESAN, 2010; GAUGLITZ; VO-DINH, 2003).

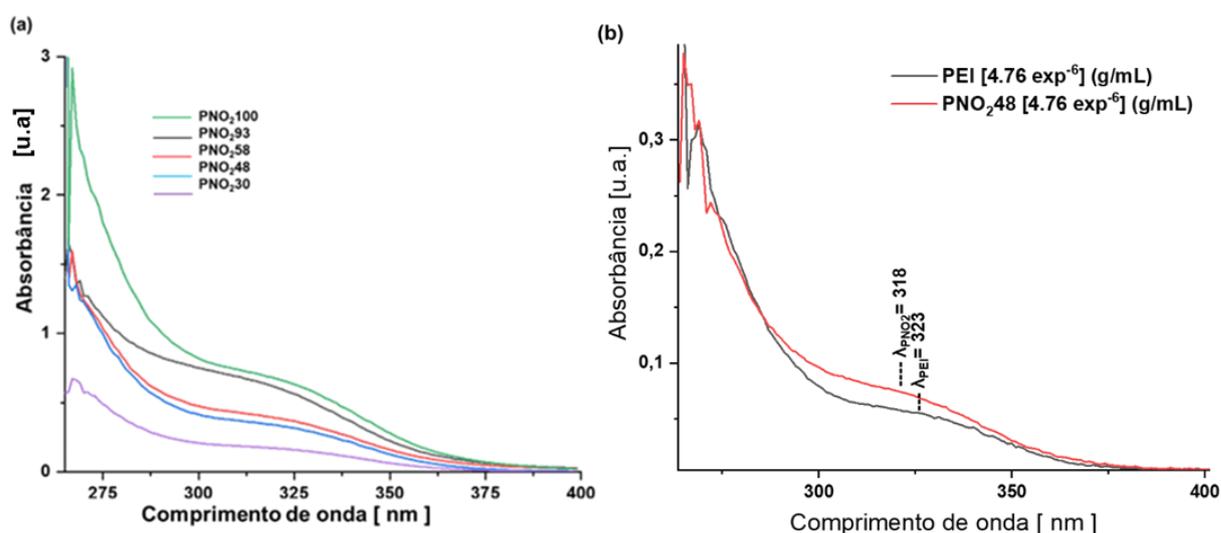
Pouca diferença nas intensidades de absorção foi observada para os derivados **PNO₂48** e **PNO₂58**, porém quando comparado aos derivados de maior grau **PNO₂93** e **PNO₂100** observou-se um aumento significativo de intensidade de absorção na banda em 320 nm. Essa banda de absorção é comum para todos os derivados nitrados, porém, ocorreu um aumento de absorção em 320 nm que foi correspondente ao aumento do grau de modificação de nitração. O DMF absorve na região do ultravioleta assim como as amostras analisadas, sendo observado um efeito de um corte do sinal em função da baixa transmissão que acaba interferindo na análise (BANERJEE; GUTCH; SAXENA, 1999; GAUGLITZ; VO-DINH, 2003).

Figura 50. Representação das imagens das 4 soluções dos derivados nitrados em DMF em concentração de $2,5 \cdot 10^{-3}$ mg/mL .



Fonte: Próprio autor

Figura 51. Dados da análise UV-Vis, onde (a) dados de UV-Vis dos derivados nitrados de soluções de concentração $2,5 \cdot 10^{-3}$ mg/mL em DMF e (b) dados de UV-Vis da PEI pura e do derivado **PNO₂48** na concentração $4,76 \cdot 10^{-6}$ (g/mL) em DMF para comparação.



Fonte: Próprio autor

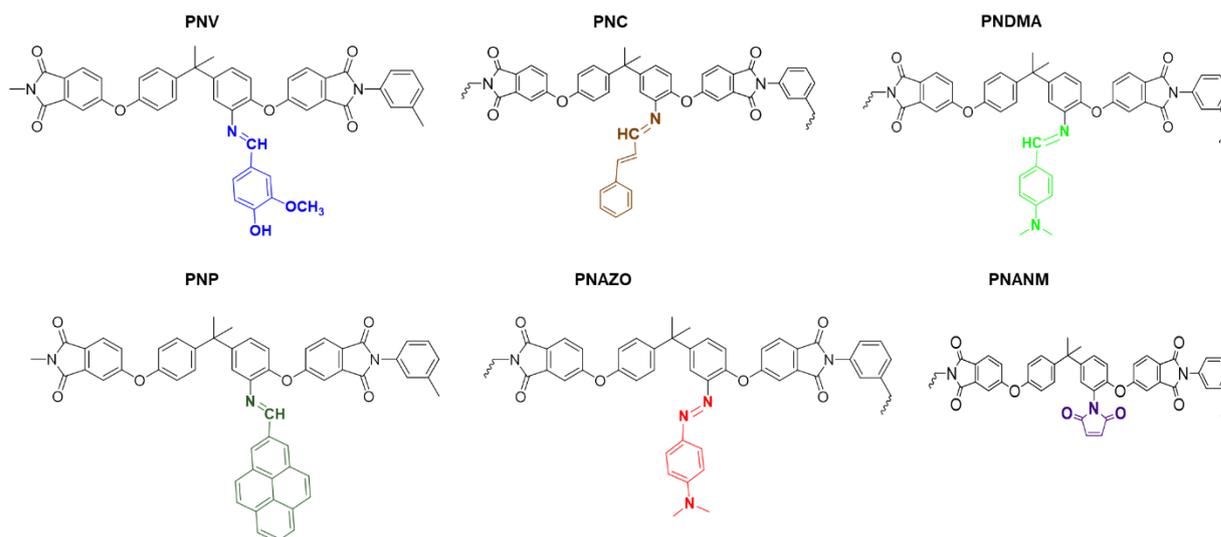
Foi realizada uma leitura de absorção no UV-vis em regime diluído (**Figura 51-b**), com soluções da PEI pura (linha em preto) e do **PNO₂48** (linha em vermelho), na mesma concentração em DMF, a fim de verificar o comportamento e efeito do grupo nitro. Conforme

pode ser observado na **Figura 51 (b)** o perfil do espectro é semelhante onde, com a banda de absorção em torno de 320 nm está presente em ambos. No entanto, a banda apresenta maior intensidade de absorção para o **PNO₂48** estando esse aumento relacionado às transições do cromóforo **NO₂**.

8.4.2 Caracterização por UV-vis dos derivados iminas, azo e imida

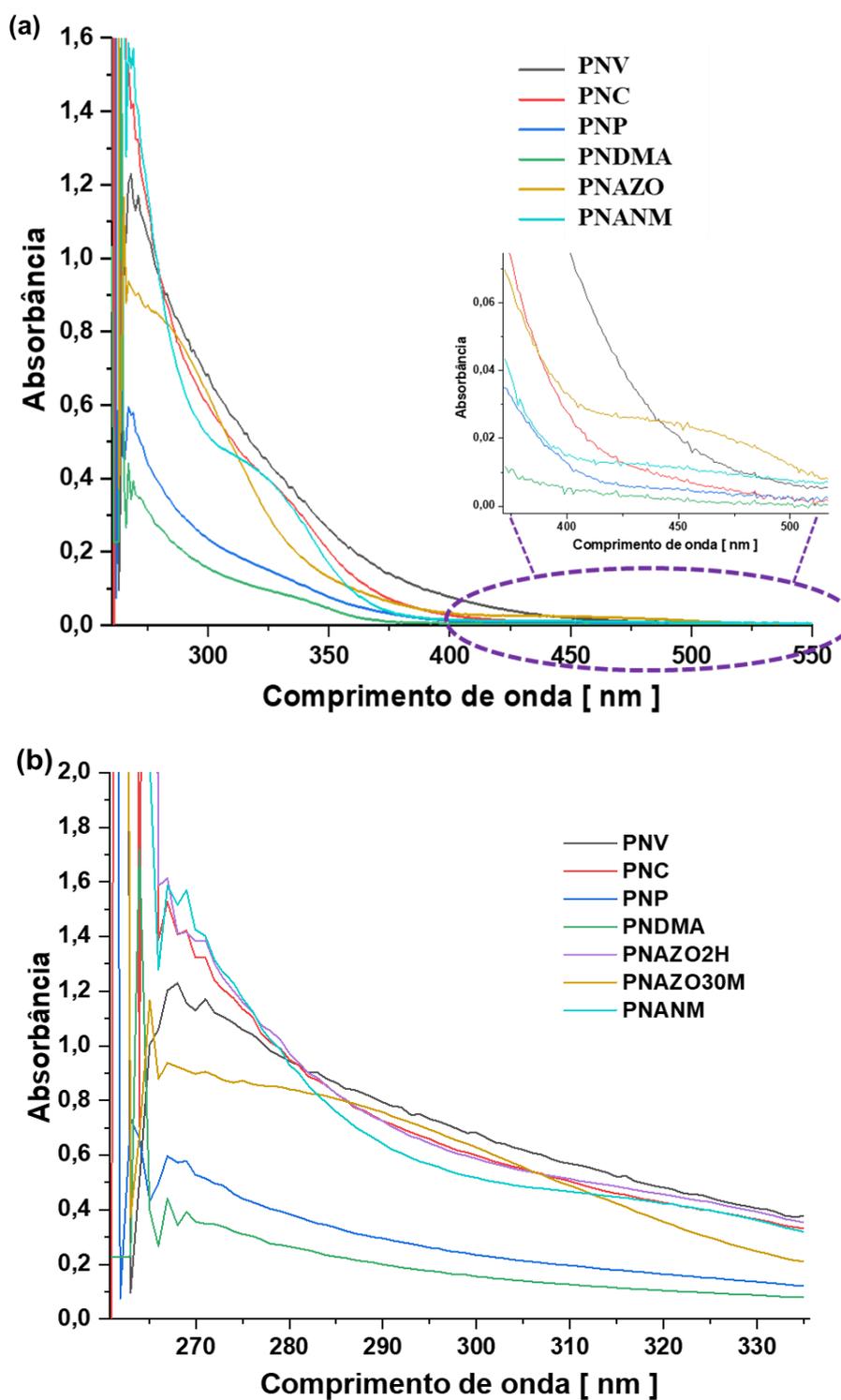
Os derivados iminas (**PNP**, **PNDMA**, **PNC**, **PNV**), o composto azo (**PNAZO**) e a imida (**PNANM**), obtidos a partir da **PNO₂** reduzido, foram caracterizados por espectrofotometria de UV-vis a fim de observar as mudanças no comportamento óptico, visto que, os grupos inseridos na estrutura polimérica contribuem eletronicamente de formas distintas. Foram preparadas soluções, na mesma concentração (concentração de $2,5 \cdot 10^{-3}$ mg/mL), de cada derivado em dimetilformamida (DMF). **A Figura 52** mostra a proposta das estruturas de cada derivado com seus grupos característicos em destaque e na **Figura 53** os espectros de UV-vis dos respectivos derivados.

Figura 52. Representação estrutural dos derivados iminas, azo e imida.



Fonte: Próprio autor

Figura 53. Dados da análise UV-Vis das soluções de concentração $2,5 \cdot 10^{-3}$ mg/mL em DMF dos derivados **PNV**, **PNC**, **PNC**, **PNDMA**, **PNAZO** e **PNANM**, onde em (a) espectros na íntegra e em (b) ampliação da região 270-330 nm.



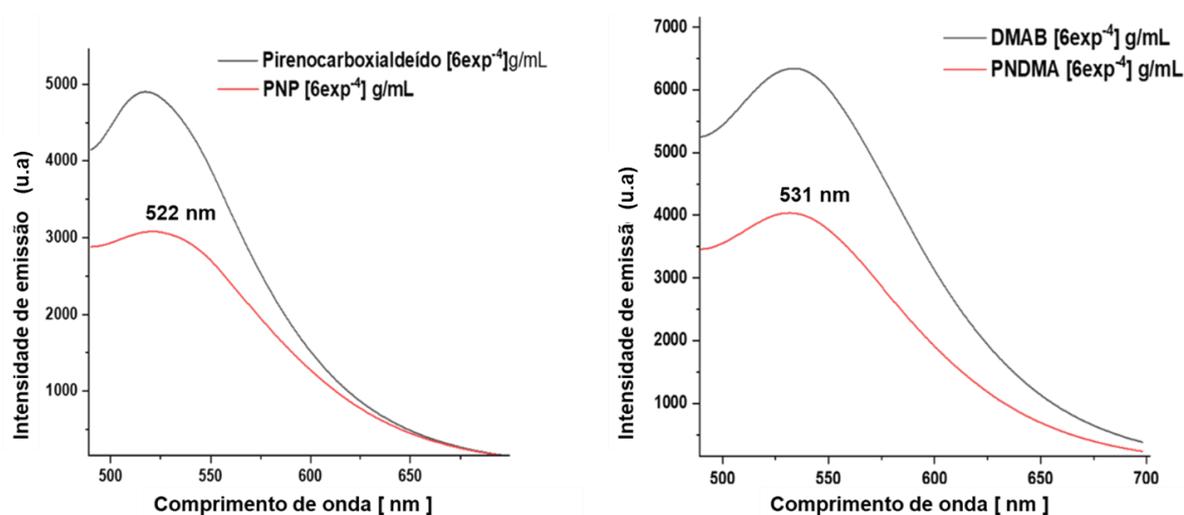
Fonte: Próprio autor

Analisando os espectros, observa-se um perfil de absorção semelhante aos dos derivados obtidos a partir da amina, com uma maior distinção para os espectros dos derivados **PNAZO**, **PNP** e **PNDMA**. Na região entre 250-390 nm, em todos os derivados, observou-se bandas associada a transições tipo π - π^* relativa tanto ao anel aromático quanto de grupos cromóforos como -N=N- (azo), -C=N- (imina). No espectro do **PNAZO** observou-se o aparecimento de uma banda da absorbância centrada em 445 nm (linha amarela). Essa banda pode ser associada transição proibida n- π^* do cromóforo azobenzeno (-N=N-). A presença de grupo azo na molécula provoca um alargamento com alta absorbância relativa as transições π - π^* , relacionada a ligação -N=N- (λ 250-390 nm) (KUMAR e NECKERS, 1989; LEE *et al.*, 2010; BUJAK *et al.*, 2019; ÇANAKÇI, 2020). As iminas **PNP** e **PNDMA** apresentaram absorbância inferior quando comparada aos demais derivados e a perda do ombro acima de 300 nm. Para o derivado **PNANM** foi observada absorbância em 285 nm e uma banda mais larga de baixa absorção em 324 nm, característica de transições π - π^* do anel imida cíclico e da conjugação do anel aromático, respectivamente (JIN *et al.*, 2019).

Todos os derivados bem como a **PEI** pura apresentam absorção abaixo de 290 relacionada a transições π - π^* e n- π^* , relacionadas à carbonila do grupo imida e a conjugação dos anéis aromáticos da cadeia principal. Essa característica torna o espectro abaixo de 260 nm difícil de analisar. Além disso, em solventes polares como o DMF a estrutura vibracional é expandida, o que resulta num alargamento das bandas e dificulta as suas atribuições (HARRIS, 1997).

Como estudo complementar, foi avaliada as propriedades de fluorescência dos derivados **PNP** e **PNDMA** das soluções diluída (6×10^{-4} g/mL) em DMF, dos aldeídos de partida (*N,N*-dimetil-aminobenzaldeído e o pirenocarboxialdeído) e das iminas correspondentes. Os dados estão apresentados na **Figura 54**.

Figura 54. Espectros emissão por fluorescência dos aldeídos pirenocarboxialdeído, *N,N*-dimetil-aminobenzaldeído (**DMAB**) e dos derivados **PNP** e **PNDMA** em DMF.



Fonte: Próprio autor

Analisando os dados de fluorescência foi possível observar um perfil semelhante na banda de emissão do pirenocarboxialdeído (λ_{em} 517 nm) com maior intensidade de emissão que a respectiva amina **PNP** sendo que, essa última apresentou um suave deslocamento para comprimento de onda maior (λ_{em} 522). Já para o derivado **PNDMA** a banda de emissão apresentou um pequeno deslocamento para comprimento de onda menor (λ_{em} 531nm) com comparado com o aldeído de partida **DMAB** (λ_{em} 534 nm).

A imina **PNDMA** apresentou uma intensidade de emissão superior ao da imina **PNP**. Esse fenômeno pode estar associado ao tipo de processo de transferência de elétrons entre sistema, influenciado pela presença do N do grupo dimetilamino ($N(CH_3)_2$) e do N da ligação imina pendente. Vários fatores podem interferir no fenômeno da fluorescência entre eles à concentração da espécie fluorescente, o pH, temperatura, polaridade do solvente, etc (SAKUROVS; GHIGGINO, 1983; LAKSHMIDEVI; PARVATHI; VENKATARAMAN, 2017). Portanto, um estudo aprofundado da influência desses diferentes fatores na fluorescência bem como análise de foto-branqueamento são estudos promissores e fundamentais para uma nova linha de pesquisa, sendo uma proposta interessante para estudos futuros.

Há um crescente número de trabalhos na literatura na produção de bases de Schiff visando entender a relação estrutura-propriedade e aplicação desses compostos. Como exemplo

da diversidade de propostas de aplicação podemos citar a utilização de bases de Schiff, obtidas a partir de quitosana e empregadas como revestimento anticorrosivo em ligas de AZ91, e também, utilizada para melhorar a atividade antimicrobiana quando comparada a quitosana pura (MOHAMED; FEKRY, 2011). Um estudo de complexo de base de Schiff polimérica com Eu(II)/Yb(III) apresentou propriedades fotoluminescentes na região do visível, característica promissora para aplicação em diferentes áreas como fotoluminescência, lasers, entre outras (ZHANG *et al.*, 2019).

Com relação aos compostos azo, é crescente o número de publicações que estudam a presença do grupo azo e suas propriedades fotônicas. Won apresentou uma abordagem interessante de aplicação de azopolímeros como revestimento (WON, 2011). O autor preparou filmes poliméricos por spin-coating em um substrato de silicone. A proposta era avaliar a propriedade de polarização reversível, criando uma superfície fotoinduzida visando a aplicação como circuitos fotônicos integrados ou de superfícies fluorescentes. O autor ainda destacou que o método de preparo e a suscetibilidade a mudança de orientação do momento de dipolo (devido a orientação fotoinduzida dos cromóforos do azoaromático) são características essenciais.

Ímidas pendentes ao longo da cadeia polimérica podem ser obtidas a partir da reação da amina com o anidrido maleico gerando um grupo extremamente versátil como estratégia de funcionalização, permitindo a promoção de outras reações como, por exemplo, reações de adição de click tipo Diels-Alder. Esta estratégia de funcionalização tem atraído a atenção de muitos pesquisadores na construção de biblioteca de derivados que podem apresentar potencialidades diversas (GENG, 2021). A reação pós-polimerização de aminas pendentes com anidridos vem sendo estudada como estratégia de construção de copolímeros do tipo *brushes* visando obter filmes de superfície multifuncionais como por exemplo, imobilizadores de biomoléculas, superfícies com propriedades mais hidrofóbicas entre outras aplicações (GUO *et al.*, 2017).

8.5 CONCLUSÕES PARCIAIS

A reação de nitração da **PEI** utilizando um método clássico e simples de reação de substituição eletrofílica mostra-se uma proposta eficiente de obtenção da **PEI** nitrada em diferentes graus. A posterior redução do grupo nitro para amina também pode ser realizada de maneira eficiente utilizando o clássico método de hidrogenação catalítica, resultando em um derivado que serve como uma plataforma para a obtenção de uma biblioteca de derivados com as mais diversas características e potenciais de aplicação.

As diferentes propostas de construção de derivados, utilizando diferentes substratos, proporcionou a obtenção de derivados com diferente solubilidade, propriedades térmicas e propriedades ópticas, sendo essa última, ainda que por estudos iniciais, que apresentaram resultados interessantes merecendo estudos detalhados em trabalhos futuros do grupo. Portanto, a sequência nitração, redução para amina e posterior reações com o grupo amino mostra-se promissora para a obtenção de derivados inéditos de polímeros aromáticos, com propriedades distintas e potencial aplicação nos mais variados setores industriais.

9 CONCLUSÃO

Duas séries de derivados da poli(éter imida) ULTEM[®] 1000 foram preparadas com sucesso por meio de modificações pós-polimerização utilizando métodos clássicos: a acilação de Friedel-Crafts e a nitração seguida de redução para amina e subseqüentes reações com o grupo amina. Os derivados acilados com diferentes grupos acila e graus de modificação distintos foram estudados em detalhes quanto às suas propriedades térmicas e ao potencial de formar membranas de separação de gases. Foi demonstrada uma correlação entre a T_g e o grau de modificação dos polímeros, relacionada ao aumento do volume livre decorrente da presença dos grupos laterais. Correlação semelhante é relatada na literatura para a PSU, sugerindo que esse pode ser um comportamento geral de polímeros aromáticos. Adicionalmente, a acilação se mostrou um método eficiente para reduzir a T_g sem alterar significativamente a temperatura de degradação do polímero.

Diversos derivados acilados formaram membranas densas que foram avaliadas quanto à permeação de N_2 e CO_2 . As membranas **PB15** e **PO15** apresentaram seletividade inversa (par CO_2/N_2), o que as torna materiais interessantes para a separação do nitrogênio a partir da mistura de gases. A seletividade inversa desses materiais também foi confirmada em testes de permeação de CH_4 . Adicionalmente, foi constatado que a acilação tem significativa influência em propriedades absorção de água, ângulo de contato e cor das membranas. Esses resultados evidenciam que a acilação de Friedel-Crafts é um método de **MPP** eficiente para modular as propriedades da **PEI** – e, possivelmente, de polímeros aromáticos em geral – resultando em derivados inéditos com potencial aplicação industrial.

A segunda série de derivados foi preparada visando explorar o seu potencial como plataforma para o desenvolvimento de uma biblioteca de derivados, e para estabelecer relações entre estrutura e propriedades. Foram obtidos derivados contendo os seguintes grupos laterais: base de Schiff, azocomposto e grupo imida. Esses derivados foram caracterizados quanto a sua degradação térmica e propriedades ópticas. Foi possível observar que a presença desses grupos laterais tem significativa influência na estabilidade térmica dos derivados, sendo os derivados contendo grupo azo e bases de Schiff aqueles que apresentaram menor estabilidade térmica e um complexo mecanismo de degradação. Adicionalmente, foi possível obter derivados poliméricos fluorescentes a partir de aldeídos fluorescentes, o que mostra o potencial dessa abordagem para a obtenção de materiais poliméricos com características específicas.

Diante do exposto, conclui-se que a **MPP** da **PEI** é uma forma eficiente de se obter materiais inéditos, com propriedades específicas, potencial para aplicação industrial, para o

estabelecimento de relações entre estrutura e propriedade e para a obtenção de uma biblioteca de derivados. Os interessantes resultados apresentados nesta tese mostram que a **MPP** de polímeros aromáticos é uma área de pesquisa com grande potencial para o desenvolvimento de materiais poliméricos de alto desempenho com propriedades ajustadas às necessidades tecnológicas da sociedade moderna.

10 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

Os resultados apresentados nesta tese abrem diversas áreas de investigação que podem ser exploradas em trabalhos futuros. Dentre elas, destacam-se as seguintes:

1. Ampliar o estudo de aplicação das membranas preparadas a partir dos derivados acilados: as membranas obtidas nesta tese podem apresentar bons resultados de separação para outros gases, e, até mesmo, para líquidos. Além disso, seria interessante variar o método de preparação das membranas, visando obter camada seletiva mais fina (na ordem de 1 μm) e obter melhor desempenho em termos de permeabilidade e seletividade.
2. Avaliar a acilação de outros polímeros aromáticos: a relação linear observada entre T_g e o grau de modificação pode ser uma característica geral de polímeros aromáticos, como sugerem os resultados apresentadas nesta tese (para a **PEI**) e descritos na literatura (para a PSU). Sugere-se que a acilação de Friedel-Crafts seja aplicada em outros polímeros aromáticos (incluindo outras poliimidas e polisulfonas) para se confirmar essa hipótese.
3. Testar os derivados em aplicações específicas: tanto os derivados acilados quanto os derivados obtidos do derivado aminado podem apresentar propriedades interessantes em aplicações diversas, como inibidores de corrosão, sensores, substratos de circuitos flexíveis, entre outros.
4. Expandir a biblioteca de polímeros a partir do derivado aminado: há diversos derivados que podem ser preparados a partir do derivado aminado, baseando-se na rica química das aminas. Essa pesquisa poderia, inclusive, levantar o interesse em se aplicar essa **MPP** em outros polímeros aromáticos.

REFERÊNCIAS

ABATTI, G. P.; GROSS, I. P.; DA CONCEIÇÃO, T. F. Tuning the thermal and mechanical properties of PSU by post-polymerization Friedel-Crafts acylation. **European Polymer Journal**, v. 142, p. 110111, 5 jan. 2021.

ABEDINI, R.; NEZHADMOGHADAM, A. APPLICATION OF MEMBRANE IN GAS SEPARATION PROCESSES: ITS SUITABILITY AND MECHANISMS. **Chemical Engeneering. undefined**, 2010.

AGAR, S. *et al.* An emerging post-polymerization modification technique: The promise of thiol-para-fluoro click reaction. **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, v. 56, n. 12, p. 1181–1198, 2018.

AHMAD, A. L. *et al.* Prediction of plasticization pressure of polymeric membranes for CO₂ removal from natural gas. **Journal of Membrane Science**, v. 480, p. 39–46, 15 abr. 2015.

AHMETLI, G. *et al.* Adhesion and corrosion resistance properties of coatings obtained from modified low-molecular-weight polystyrenes. **Journal of Adhesion Science and Technology**, v. 20, n. 13, p. 1431–1441, 1 jan. 2006.

ALQAHEEM, Y.; ALOMAIR, A. A. Recent developments in polyetherimide membrane for gas separation. **Journal of the Chinese Chemical Society**, 2019.

ÁLVAREZ, C. *et al.* Gas separation properties of aromatic polyimides with bulky groups. Comparison of experimental and simulated results. **Journal of Membrane Science**, v. 602, p. 117959, 1 maio 2020.

ARAÚJO, E. L. DE. **Preparação e caracterização de bases de Schiff e complexos metálicos a partir de quitosana e derivados de salicilaldeído**. Doutorado em Química Analítica e Inorgânica—São Carlos: Universidade de São Paulo, 27 mar. 2015.

AZEVEDO, M. G. DE *et al.* Preparo de membranas de carbono para separação de hidrogênio. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 11, p. 372–378, dez. 2006.

BAKER. Membrane Transport Theory. Em: **Membrane Technology and Applications**. [s.l.] John Wiley & Sons, Ltd, 2004. p. 15–87.

BAKER, R. W.; LOW, B. T. Gas Separation Membrane Materials: A Perspective. **Macromolecules**, v. 47, n. 20, p. 6999–7013, 28 out. 2014.

BANERJEE, S.; GUTCH, P. K.; SAXENA, C. Poly-Schiff bases - IV. Synthesis and characterization of poly (ether azomethine)s. **Designed Monomers and Polymers**, 2:2, p.155-142. 1999.

BAZZARELLI, F. *et al.* Advances in membrane operations for water purification and biophenols recovery/valorization from OMWWs. **Journal of Membrane Science**, v.497, p.407-409. 2016.

BELLINCANTA, T. *et al.* Preparação e caracterização de membranas poliméricas a partir da blenda polisulfona/poliuretano. **Polímeros**, v.21, p.229-232, 2011.

BELOV, N. *et al.* New poly(ether imide)s with pendant di-tert-butyl groups: Synthesis, characterization and gas transport properties. **Separation and Purification Technology**, v. 217, p. 183–194, jun. 2019.

BHOLE, Y.; KARADKAR, P. B.; KHARUL, U. Nitration and amination of polyphenylene oxide: Synthesis, gas sorption and permeation analysis. 2007.

BOTVAY, A.; MÁTHÉ, Á.; PÖPPL, L. Nitration of polyethersulfone by ammonium nitrate and trifluoroacetic anhydride. **Polymer**, v. 40, n. 17, p. 4965–4970, 1 ago. 1999.

BUDD, P. M. *et al.* Gas separation membranes from polymers of intrinsic microporosity. **Journal of Membrane Science**, v. 251, n. 1–2, p. 263–269, 1 abr. 2005.

BUJAK, K. *et al.* Azopolymers with imide structures as light-switchable membranes in controlled gas separation. **European Polymer Journal**, v. 118, p. 186–194, 1 set. 2019.

ÇANAKÇI, D. Synthesis, Spectroscopic, Thermodynamics and Kinetics Analysis Study of Novel Polymers Containing Various Azo Chromophore. **Scientific Reports**, v. 10, n. 1, p. 477, 16 jan. 2020.

CATIKKAS, B. Raman and FT-IR spectra, DFT and SQMFF calculations for N,N-dimethylaniline. **Periodicals of Engineering and Natural Sciences (PEN)**, v. 5, 24 jun. 2017.

CHÃ, M. S. V. *et al.* Synthesis and characterization of sulfonated poly(ether imide) with higher thermal stability and effect on CO₂, N₂, and O₂ permeabilities. **Materials Research**, v.17, p.714-719. 2014.

CHEN, M. C. *et al.* Miscibility and fracture behaviour of epoxy resin-nitrated polyetherimide blends. **Polymer**, v. 36, n. 17, p. 3287–3293, 1 jan. 1995.

CHEN, X. *et al.* Membrane gas separation technologies for biogas upgrading. **RSC Adv.**, v. 5, 17 fev. 2015.

CHEN, Y. *et al.* Ring-Opening Copolymerization of Maleic Anhydride with Functional Epoxides: Poly(propylene fumarate) Analogues Capable of Post-Polymerization Modification. **Angewandte Chemie (International Ed. in English)**, v. 57, n. 39, p. 12759–12764, 24 set. 2018.

CHIRKOV, S. V. *et al.* The influence of uniform deformation of Ultem-1000 polyetherimide films on their mechanical and gas transport characteristics. **Petroleum Chemistry**, v. 56, n. 11, p. 1074–1084, 1 nov. 2016.

CHO, Y.; PARK, H. High performance polyimide with high internal free volume elements. **Macromolecular rapid communications**, 2011.

CLAYDEN, J.; GREEVES, N.; WARREN, S. **Organic Chemistry**. [s.l.] OUP Oxford, 2012.

CONCEIÇÃO, T. F. *et al.* Preparation and characterization of poly(ether ether ketone) derivatives. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 19, p. 111–116, 2008.

CONCEIÇÃO, T. F. D. *et al.* Poly (ether ether ketone) derivatives: Synthetic route and characterization of nitrated and sulfonated polymers. **Materials Science and Engineering:C**, v.29, p.575-582. 2009.

CORDEBELLO, F. S. Polímeros do futuro: tendências e oportunidades. **Polímeros**, v. 13, p. e4–e43, jan. 2003.

CORRADO, T.; GUO, R. Macromolecular design strategies toward tailoring free volume in glassy polymers for high performance gas separation membranes. **Molecular Systems Design & Engineering**, v. 5, n. 1, p. 22–48, 2020.

DECARLI, N. O.; ESPINDOLA, L.; DA CONCEIÇÃO, T. F. Preparation and characterization of acylated polyetherimide. **Materials Chemistry and Physics**, v. 220, p. 149–154, dez. 2018.

ECHEVARRIA, A. *et al.* NMR Spectroscopy, Hammett Correlations and Biological Activity of Some Schiff Bases Derived from Piperonal. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 10, n. 1, p. 60–64, jan. 1999.

ESPESO, J. *et al.* Effect of substituents on the permeation properties of polyamide membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 280, n. 1–2, p. 659–665, 2006.

ESTEVES-SOUZA, A. *et al.* Estudo experimental e teórico da redução de bases de Schiff derivadas da 3,3-difenilpropilamina. **Química Nova**, v. 27, p. 72–75, fev. 2004.

FALBO, F. *et al.* Polyimide hollow fiber membranes for CO₂ separation from wet gas mixtures. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 31, n. 4, p. 1023–1034, dez. 2014.

FARMER, T. J. *et al.* Post-polymerization modification of bio-based polymers: maximizing the high functionality of polymers derived from biomass. **Polymer International**, v. 67, n. 7, p. 775–789, 2018.

FATHIMA, N. *et al.* SPEEK polymeric membranes for fuel cell application and their characterization : A review. **Journal of Scientific& Industrial Research**. undefined, 2007.

FAVRE, E. *et al.* CO₂/N₂ Reverse Selective Gas Separation Membranes: Technological Opportunities and Scientific Challenges. **Industrial and engineering chemistry research**, v. 48, n. 7, p. 3700–3701, abr. 2009.

FENG, X.; LIU, J. Thermoplastic Polyimide (TPI). Em: **High Performance Polymers and Their Nanocomposites**. [s.l.] John Wiley & Sons, Ltd, 2018. p. 149–219.

GAUGLITZ. Front Matter. Em: **Handbook of Spectroscopy**. [s.l.] John Wiley & Sons, Ltd, 2003. p. i–xxxii.

GAUTHIER, M.; GIBSON, M.; KLOK, H.-A. Synthesis of functional polymers by post-polymerization modification. **Angewandte Chemie International Edition**, v.48, p.48-58. 1 jan. 2009.

GAVALYAN, V. B. Synthesis and characterization of new chitosan-based Schiff base compounds. **Carbohidrate Polymer**, v.145, p.37-47. 2016.

GENG. **Click chemistry strategies for the accelerated synthesis of functional macromolecules - Geng - 2021 - Journal of Polymer Science - Wiley Online Library.** Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/pol.20210126>>. Acesso em: 1 jun. 2022.

GEORGIEV, A. Chemical and Physical Properties of Polyimides: Biomedical and Engineering Applications. Em: [s.l: s.n.]. p. 65–84.

GHOSAL, K. *et al.* The effect of aryl nitration on gas sorption and permeation in polysulfone. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, v. 33, n. 4, p. 657–666, 1995.

GHOSAL, K.; CHERN, R. T. Aryl-nitration of poly(phenylene oxide) and polysulfone.: Structural characterization and gas permeability. **Journal of Membrane Science**, v. 72, n. 1, p. 91–97, 21 ago. 1992.

GOMES, A. C. DE O. *et al.* Membranas híbridas com potencial uso em células a combustível - parte 1: nanocompósitos de poli(eterimida) sulfonada. **Polímeros**, v. 24, p. 464–473, ago. 2014.

GÜNAY, K. A.; THÉATO, P.; KLOK, H. **History of Post-Polymerization Modification.** 2013.

GÜNBAS, I. D. **Water-borne, functional coatings from maleic anhydride-containing copolymers : chemistry and phase behavior.** Phd Thesis 1 (Research TU/e / Graduation TU/e)—Eindhoven: Technische Universiteit Eindhoven, 2012.

GUO, W. *et al.* Post-polymerization modification of styrene–maleic anhydride copolymer brushes. **Polymer Chemistry**, v.8, p. 6778–6785. 2017.

GUZMÁN-LUCERO, D. *et al.* Gas Permeation Properties of Soluble Aromatic Polyimides Based on 4-Fluoro-4,4'-Diaminotriphenylmethane. **Materials**, v. 8, n. 4, p. 1951–1965, abr. 2015.

HA, C.; MATHEWS, A. **Polyimides and High Performance Organic Polymers.** 2011.

HAO, L.; LI, P.; CHUNG, T.-S. PIM-1 as an organic filler to enhance the gas separation performance of Ultem polyetherimide. **Journal of Membrane Science**, v. 453, p. 614–623, 1 mar. 2014.

HARIZANOVA, R. *et al.* Probing of the mechanical properties and monitoring of the drying process of azopolymer thin films for optical recording. **Thin Solid Films**, v. 687, p. 137441, 1 out. 2019.

HARRIS. **Livro: Análise Química Quantitativa - Harris, Daniel C. | Estante Virtual.** Disponível em: <<https://www.estantevirtual.com.br/livros/harris-daniel-c/analise-quimica-quantitativa/2471351241>>. Acesso em: 1 jun. 2022.

HASAN, M. U. ¹³C NMR spectra of some amides and imides. Effect of inductive and mesomeric interactions, cyclization and hydrogen bonding on ¹³C NMR chemical shifts. **Organic Magnetic Resonance**, v. 14, n. 6, p. 447–450, 1980.

HE, L. *et al.* Phthalide-containing poly(ether-imide)s based thermal rearrangement membranes for gas separation application. **RSC advances**, v. 12, n. 2, p. 728–742, 22 dez. 2021.

HEGDE, M. *et al.* Gas transport in metal organic framework–polyetherimide mixed matrix membranes: The role of the polyetherimide backbone structure. **Polymer**, v. 81, p. 87–98, 16 dez. 2015.

HERGENROTHER, P. M. The Use, Design, Synthesis, and Properties of High Performance/High Temperature Polymers: An Overview. **High Performance Polymers**, v. 15, n. 1, p. 3–45, mar. 2003.

HOFFMANN, C. *et al.* Surface modification of polysulfone membranes applied for a membrane reactor with immobilized alcohol dehydrogenase. **Materials Today Communications**, v. 14, p. 160–168, 1 mar. 2018.

HU, C.-C. *et al.* Effect of free volume and sorption on membrane gas transport. **Journal of Membrane Science**, v. 226, n. 1, p. 51–61, 1 dez. 2003.

HUANG, C. *et al.* Preparation and characterization of vanillin-chitosan Schiff base zinc complex for a novel Zn²⁺ sustained released system. **International journal of biological macromolecules**, 2021.

HUANG, R. *et al.* Sulfonation of poly(ether ether ketone)(PEEK): Kinetic study and characterization. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 82, p. 2651–2660, 9 dez. 2001.

ISMAIL, A. F.; KHULBE, K. C.; MATSUURA, T. **Gas Separation Membranes: Polymeric and Inorganic**. [s.l.] Springer International Publishing, 2016.

ISOBE, T. *et al.* Gas separation using Knudsen and surface diffusion II: Effects of surface modification of epoxy/porous SiO₂ composite. **Journal of Asian Ceramic Societies**, v2, p.190-194. 2014.

JANKOWSKI, A. *et al.* Polyimide-Based Membrane Materials for CO₂ Separation: A Comparison of Segmented and Aromatic (Co)polyimides. **Membranes**, v. 11, n. 4, p. 274, 8 abr. 2021.

JIN, Z. *et al.* Modification of Poly(maleic anhydride)-Based Polymers with H₂N-R Nucleophiles: Addition or Substitution Reaction? **Bioconjugate chemistry**, 2019.

KAMPS, K. M. P. *et al.* Gas transport and sub-T_g relaxations in unmodified and nitrated polyarylethersulfones. **Journal of Membrane Science**, v.74, p.193-201. Amsterdam. 1992.

KAPPERT, E. J. *et al.* Swelling of 9 polymers commonly employed for solvent-resistant nanofiltration membranes: A comprehensive dataset. **Journal of Membrane Science**, v. 569, p. 177–199, 1 jan. 2019.

KARCHA, R.; PORTER, R. Preparation and Characterization of Nitrated Poly(Aryl Ether Ketone). **Journal of Macromolecular Science, Part A**, v. 32, p.957-967, 1995.

KAYA, I. *et al.* Synthesis and characterization of fluorescent polyphenols anchored Schiff bases via oxidative polycondensation. **Materials Science-Poland**, 2018.

KAYA, İ.; ÇÖPÜR, S.; KARAER, H. Synthesis, characterization and electrochemical properties of poly(phenoxy-imine)s containing carbazole unit. **International Journal of Industrial Chemistry**, v. 8, n. 3, p. 329–343, set. 2017.

KÉBIR, N. *et al.* Chemically modified polysulfones for molecular imprinting. Synthesis and complexation with a fluorescent model template. **Reactive and Functional Polymers**, v. 73, n. 3, p. 531–539, 1 mar. 2013.

KHAN, Y. *et al.* Flexible Hybrid Electronics: Direct Interfacing of Soft and Hard Electronics for Wearable Health Monitoring. **Advanced Functional Materials**, v. 26, n. 47, p. 8764–8775, 2016.

KHANNA, Y. P.; PEARCE, E. M. Aromatic polyamides. V. Substituent effect on thermal properties. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 27, n. 6, p. 2053–2064, 1982.

KHOMEIN, P. *et al.* Sulfonated aromatic polymer as a future proton exchange membrane: A review of sulfonation and crosslinking methods. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 137, p. 110471, mar. 2021.

KOMBER, H. *et al.* Degree of sulfonation and microstructure of post-sulfonated polyethersulfone studied by NMR spectroscopy. **Polymer**, v.53, p. 1624-1631. 2012.

KÖNIG, N. F. *et al.* A Simple Post-Polymerization Modification Method for Controlling Side-Chain Information in Digital Polymers. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 56, n. 25, p. 7297–7301, 2017.

KREVELEN, V. **Properties of Polymers - 4th Edition**. Disponível em: <<https://www.elsevier.com/books/properties-of-polymers/van-krevelen/978-0-08-054819-7>>. Acesso em: 31 maio. 2022.

KRISHNAN, S.; SUNEESH, C. V. Post-synthetic modification of tetraphenylcyclopentadienone based hypercrosslinked microporous polymers for selective adsorption of CO₂. **Materials Today Communications**, 2021.

KUMAR, G. S.; NECKERS, D. C. Photochemistry of azobenzene-containing polymers. **Chemical Reviews**, v. 89, n. 8, p. 1915–1925, 1 dez. 1989.

KUMAR, P. *et al.* Polyethyleneimine-Modified MCM-48 Membranes: Effect of Water Vapor and Feed Concentration on N₂/CO₂ Selectivity. **Ind. End. Chem. Res.**, v.47, p.201-208. 2008.

KYRIACOS, D. Chapter 21 - High-Temperature Engineering Thermoplastics. Em: GILBERT, M. (Ed.). **Brydson's Plastics Materials (Eighth Edition)**. [s.l.] Butterworth-Heinemann, 2017. p. 545–615.

LAKSHMIDEVI, V.; PARVATHI, P.; VENKATARAMAN, A. Effect of solvent polarity on fluorescence spectra of camphor Sulphonic acid doped Polyaniline. **Madridge Journal of Analytical Sciences and Instrumentation**, v. 2, n. 1, p. 21–24, 17 jan. 2017.

LASSEUGUETTE, E. *et al.* Temperature and pressure dependence of gas permeation in a microporous Tröger's base polymer. **Membranes**, v. 8, n. 4, p. undefined-undefined, 2018.

LAU, C. H. *et al.* Reverse-selective polymeric membranes for gas separations. **Progress in Polymer Science**, v. 38, n. 5, p. 740–766, 1 maio 2013.

LAU, K. S. Y. 10 - High-Performance Polyimides and High Temperature Resistant Polymers. Em: DODIUK, H.; GOODMAN, S. H. (Eds.). **Handbook of Thermoset Plastics (Third Edition)**. Boston: William Andrew Publishing, 2014. p. 297–424.

LEE, N. J. *et al.* Divergent strategy for the synthesis of bottlebrush polymers via post-polymerization modification of macromonomer. **Journal of Polymer Science. undefined**, 2020.

LEE, S. H. *et al.* Photoreaction and molecular reorientation studies of ultra-violet light irradiated azobenzene containing polymer films using two-dimensional correlation infrared spectroscopy. **Journal of Molecular Structure, PROGRESS IN TWO-DIMENSIONAL CORRELATION SPECTROSCOPY**. v. 974, n. 1, p. 35–39, 16 jun. 2010.

LEE, T. H. *et al.* Surface Modification of Matrimid® 5218 Polyimide Membrane with Fluorine-Containing Diamines for Efficient Gas Separation. **Membranes**, v. 12, n. 3, p. 256, 24 fev. 2022.

LEON, A. D. DE *et al.* High performance polymers for oil and gas applications. **Reactive and Functional Polymers**, v.162, p.104878. 2021.

LEOPOLDINO, E. C. *et al.* Post-modified polymer with imidazole groups as an efficient and reusable heterogeneous catalyst for organophosphate degradation. **Materials Today Communications**, v. 26, p. 101904, 1 mar. 2021.

LIANG, W. *et al.* Hydrophobic polyacrylonitrile membrane preparation and its use in membrane contactor for CO₂ absorption. **Journal of Membrane Science**, 2019.

LISA, G. *et al.* Thermal and thermo-oxidative stability and probable degradation mechanism of some polyetherimides. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 118, p. 144–154, 1 mar. 2016.

LIU, Z. *et al.* A novel hydrophilic-modified gas diffusion layer for proton exchange membrane fuel cells operating in low humidification. **International Journal of Energy Research**, v. 45, n. 11, p. 16874–16883, 2021.

LOKHANDE, R. *et al.* Solvent-free reductive amination of aromatic aldehydes catalyzed by CeCl₃·7H₂O. **Green Chemistry Letters and Reviews**, v. 4, n. 1, p. 69–72, 1 mar. 2011.

MA, P. *et al.* A review on high temperature resistant polyimide films: Heterocyclic structures and nanocomposites. **Composites Communications**, v. 16, p. 84–93, 1 dez. 2019.

MAITI, B. *et al.* Functional-Polymer Library through Post-Polymerization Modification of Copolymers Having Oleate and Pentafluorophenyl Pendants. **Chemistry (Weinheim an Der Bergstrasse, Germany)**, v. 23, n. 60, p. 15156–15165, 26 out. 2017.

MASSOLO, E.; PIROLA, M.; BENAGLIA, M. Amide Bond Formation Strategies: Latest Advances on a Dateless Transformation. **European Journal of Organic Chemistry**, v. 2020, n. 30, p. 4641–4651, 2020.

MATA, D. *et al.* Validating the early corrosion sensing functionality in poly (ether imide) coatings for enhanced protection of magnesium alloy AZ31. **Corrosion Science**, v. 140, p. 307–320, 1 ago. 2018.

MATHEWS, A. S.; KIM, I.; HA, C.-S. Synthesis, characterization, and properties of fully aliphatic polyimides and their derivatives for microelectronics and optoelectronics applications. **Macromolecular Research**, v. 15, n. 2, p. 114–128, 1 jan. 2007.

MEHTA, R.; MANNA, P.; BHATTACHARYA, A. Sulfonated polysulfone-preparative routes and applications in membranes used for pressure driven techniques. **Journal of Macromolecular Science, Part A**, v. 53, n. 10, p. 644–650, 2 out. 2016.

MENAKA, R.; SUBHASHINI, S. Chitosan Schiff base as effective corrosion inhibitor for mild steel in acid medium. **Polymer International**, v. 66, n. 3, p. 349–358, 2017.

MOCNY, P.; KLOK, H. Complex polymer topologies and polymer—nanoparticle hybrid films prepared via surface-initiated controlled radical polymerization. **Progress in Polymer Science**, v.100, p.101185. 2020.

MOHAMED, R. R.; FEKRY, A. M. Antimicrobial and Anticorrosive Activity of Adsorbents Based on Chitosan Schiff's Base. **Int. J. Electrochem. Sci.**, v. 6, p. 21, 2011.

MOON, H.-N.; SONG, H.-B.; KANG, M.-S. Thin Reinforced Ion-Exchange Membranes Containing Fluorine Moiety for All-Vanadium Redox Flow Battery. **Membranes**, 2021.

MULDER, J. **Basic Principles of Membrane Technology**. [s.l.] Springer Science & Business Media, 2013.

NAGARAJA, A. *et al.* A review on various maleic anhydride antimicrobial polymers. **Journal of Microbiological Methods**, v. 163, n. 163, p. 105650–105650, 2019.

NAIM, R.; ISMAIL, A.; SAIDI, H. Effects of sulfonation process on thermal behavior and microstructure of sulfonated polysulfone membranes as a material for Proton Exchange Membrane (PEM). **Chemical and Natural Resources Engineering**. undefined, 2004.

NEELAKANDAN, S. *et al.* SPEES/PEI-based highly selective polymer electrolyte membranes for DMFC application. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 19, n. 6, p. 1755–1764, jun. 2015.

NJUGUNA, J.; PIELICHOWSKI, K. **The Role of Advanced Polymer Materials in Aerospace**. , 14 out. 2013.

PAL, D. *et al.* Ultra-High-Molecular-Weight Macrocyclic Bottlebrushes via Post-Polymerization Modification of a Cyclic Polymer. **Macromolecules**, v. 53, p. 9717–9724, 24 nov. 2020.

PARVASI, P.; SABZI, F. **Theoretical Aspects of Gas Transport in Polymers**. 2018.

PINNAU, I.; MORISATO, A.; HE, Z. Influence of Side-Chain Length on the Gas Permeation Properties of Poly(2-alkylacetylenes). **Macromolecules**, v. 37, n. 8, p. 2823–2828, 1 abr. 2004.

PINYAKIT, Y. *et al.* Sequential post-polymerization modification of a pentafluorophenyl ester-containing homopolymer: a convenient route to effective pH-responsive nanocarriers for anticancer drugs. **Journal of Materials Chemistry B**, v. 8, n. 3, p. 454–464, 22 jan. 2020.

PRASAD, P. S.; GOMATHI, T.; SUDHA, P. Synthesis and Characterization Chitosan Schiff Base (CSB) and its Polyethylene Glycol (PEG) Blend. **undefined**, 2017.

QIU, W. *et al.* Gas separation performance of 6FDA-based polyimides with different chemical structures. **Polymer**, v. 54, n. 22, p. 6226–6235, 18 out. 2013.

REZAKAZEMI, M.; SADRZADEH, M.; MATSUURA, T. Thermally stable polymers for advanced high-performance gas separation membranes. **Progress in Energy and Combustion Science**. v.66, p.1-41. 2018.

SAKAGUCHI, Y. *et al.* Polymerization Behavior of Poly(ether ketone) via Friedel–Crafts Acylation Studied by End-Group Analysis with ¹H NMR. **Polymer Journal**, v. 34, p. 219–224, 1 mar. 2002.

SAKUROVS, R.; GHIGGINO, K. P. Solvent effects on the fluorescence of coumaric acids. **Journal of Photochemistry**, v. 22, n. 4, p. 373–377, 1 jan. 1983.

SANAEEPUR, H. *et al.* Polyimides in membrane gas separation: Monomer's molecular design and structural engineering. **Progress in Polymer Science**, 2019.

SANDERS, D. F. *et al.* Energy-efficient polymeric gas separation membranes for a sustainable future: A review. **Polymer**, v. 54, n. 18, p. 4729–4761, 16 ago. 2013.

SANTOS, J. D.; DOCKAL, E. R.; CAVALHEIRO, 201 T. G. Thermal behavior of Schiff bases from chitosan. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**. v.79, p.243-248. 2005.

SAVA, I. *et al.* Photochromic properties of polyimide and polysiloxane azopolymers. **Polymer International**, v. 58, n. 2, p. 163–170, 2009.

SAVA, I.; BURESCU, A.; JARZĄBEK, B. Thermal stability and optical properties of aromatic polyimides containing side-substituted azobenzene groups. **High Performance Polymers**. v.26. 2014.

SCHAUENBURG, D. *et al.* Synthesis of Polymers Containing Potassium Acyltrifluoroborates (KATs) and Post-polymerization Ligation and Conjugation. **Angewandte Chemie (International Ed. in English)**, v. 59, n. 34, p. 14656–14663, 17 ago. 2020.

SCHAUMÜLLER, S. *et al.* Post-polymerization modification of aromatic polyimides via Diels-Alder cycloaddition. **Journal of Polymer Science**, v. 59, n. 24, p. 3161–3166, 2021.

SCHOLES, C. A.; GHOSH, U. K. Review of Membranes for Helium Separation and Purification. **Membranes**, v. 7, n. 1, p. 9, mar. 2017.

SEZER HICYILMAZ, A.; CELIK BEDELOGLU, A. Applications of polyimide coatings: a review. **SN Applied Sciences**, v. 3, n. 3, p. 363, mar. 2021.

SHÃO, H. **Polymeric membrane pervaporation** - ScienceDirect. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0376738806007095>>. Acesso em: 23 maio. 2022.

SHEHU, H. *et al.* **Study of the Selectivity of Methane over Carbon Dioxide Using Composite Inorganic Membranes for Natural Gas Processing**. 2016.

SHEN, Y.; LUA, A. Effects of membrane thickness and heat treatment on the gas transport properties of membranes based on P84 polyimide. **Journal of Applied Polymer Science**. v.116, p.2906-2912. 2010.

SILVERSTEIN. **Spectrometric identification of organic compounds, 7ed 2005 – silverstein, webster & kiemele | Request PDF**. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/307888033_Spectrometric_identification_of_organic_compounds_7ed_2005_-_silverstein_webster_kiemele>. Acesso em: 31 maio. 2022.

SIVADHAYANITHY, M.; RAVIKUMAR, L.; RENGASWAMY, C. Design and Synthesis of New Thermally Stable Polyesters containing Azo and Phenylthiourea Groups. 2007.

SOARES, B. G. **Química organica: teoria e tecnicas de preparação, purificação e identificação de compostos organicos**. [s.l.] Ed. Guanabara, 1988.

SOLEIMANI, A.; MAHDI, M.; SABBAGHI, S. Effect of Pressure on Gas Permeability and Selectivity of Carbon Nanostructure/Polyacrylonitrile Mixed Matrix Membrane. **Science of Advanced Materials**, v. 5, p. 656–662, 1 jun. 2013.

SOLIMAN, E. *et al.* Synthesis, characterization and antibacterial activity of biodegradable films prepared from Schiff bases of zein. **Journal of Food Science and Technology**, v. 51, 1 out. 2014.

SON, W.-K. *et al.* Synthesis and properties of amine-containing poly(arylene ether sulfone) as an anion-exchange matrix. **Journal of Polymer Science A Polymer Chemistry**, v. 40, p. 4281–4287, 1 dez. 2002.

SONEGO. **Chemical changes in polyetherimide (PEI) joined by friction-based injection clinching joining (F-ICJ) technique | Request PDF**. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/309589125_Chemical_changes_in_polyetherimide_PEI_joined_by_friction-based_injection_clinching_joining_F-ICJ_technique>. Acesso em: 2 jun. 2022.

SYAKIYLLA SAYED DAUD, S. *et al.* Incorporation of poly(vinylidene fluoride) in sulfonated poly(ether ether ketone) matrix for membrane mechanical stiffness. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, v. 736, p. 052003, 5 mar. 2020.

SZKUDLAREK, M. *et al.* Synthesis, Characterization, and Antimicrobial Properties of Peptides Mimicking Copolymers of Maleic Anhydride and 4-Methyl-1-pentene. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 19, n. 9, p. E2617, 4 set. 2018.

TAO, C.-T.; YOUNG, T.-H. Polyetherimide membrane formation by the cononsolvent system and its biocompatibility of MG63 cell line. **Journal of Membrane Science**, v. 269, n. 1, p. 66–74, 1 fev. 2006.

THIRUVASAGAM, P.; VENKATESAN, D. Synthesis and Characterization of Processable Aromatic Polyimides. **High Performance Polymers**, v. 22. 2010.

TSENG, H. *et al.* Influence of support structure on the permeation behavior of polyetherimide-derived carbon molecular sieve composite membrane. **Journal of Membrane Science**, v.405-406, p.250-206. 2012.

VERMEESCH, I.; GROENINCKX, G. Chemical modification of poly(styrene-co-maleic anhydride) with primary N-alkylamines by reactive extrusion. **Journal of Applied Polymer Science**, v.53, p.1365-1373. 1994.

WANG, J. *et al.* Polyimide schiff base as a high-performance anode material for lithium-ion batteries. **Journal of Power Sources**, v. 482, p. 228931, 15 jan. 2021.

WEIS, P.; WANG, D.; WU, S. Visible-Light-Responsive Azopolymers with Inhibited π - π Stacking Enable Fully Reversible Photopatterning. **Macromolecules**, v.49, p.6368-6373. 2016.

WOLIŃSKA-GRABCZYK, A. *et al.* Structure and properties of new highly soluble aromatic poly(etherimide)s containing isopropylidene groups. **Polymer Journal**, v.45, p.1202-1209. 2013.

WON, R. Azopolymer option. **Nature Photonics**, v. 5, n. 11, p. 649–649, nov. 2011.

WU, A. X. *et al.* Elucidating the Role of Fluorine Content on Gas Sorption Properties of Fluorinated Polyimides. **Macromolecules**, 2020.

WU, J.-N. *et al.* New application for aromatic Schiff base: High efficient flame-retardant and anti-dripping action for polyesters. **Chemical Engineering Journal**, v. 336, p. 622–632, 15 mar. 2018.

WU, X.; DUBE, M.; FRY, A. Electrophilic nitration of triphenylamines as a route to high oxidation potential electrocatalysts. Polynitration, nitrodebromination, and bromine dance. **Tetrahedron Letters**. v. 47, p.7667-7669. 2006.

XIA, J. *et al.* Structural Determination of Extem XH 1015 and Its Gas Permeability Comparison with Polysulfone and Ultem via Molecular Simulation. **Industrial & Engineering Chemistry Research - IND ENG CHEM RES**, v. 49, 12 abr. 2010.

XIE, R. *et al.* Glass transition temperature from the chemical structure of conjugated polymers. **Nature Communications**, v. 11, n. 1, p. 893, 14 fev. 2020.

XU, C. *et al.* Portable and wearable self-powered systems based on emerging energy harvesting technology. **Microsystems & Nanoengineering**, v. 7, n. 1, p. 1–14, 17 mar. 2021.

XU, R. *et al.* Thermal crosslinking of a novel membrane derived from phenolphthalein-based cardo poly(arylene ether ketone) to enhance CO₂/CH₄ separation performance and plasticization resistance. **Journal of Membrane Science**, v. 586, p. 306–317, 15 set. 2019.

YAMAMOTO, T.; AOKI, D.; OTSUKA, H. Polystyrene Functionalized with Diarylacetonitrile for the Visualization of Mechanoradicals and Improved Thermal Stability. **ACS macro letters**, v. 10, n. 6, p. 744–748, 15 jun. 2021.

YAMPOLSKII, YU. P.; BANERJEE, S. Effects of Bulky Substituents on Transport Properties of Membrane Gas Separation Materials. **Petroleum Chemistry**, v. 57, n. 13, p. 1195–1206, 1 dez. 2017.

YAMPOLSKII, Y. *et al.* Intermolecular Interactions: New Way to Govern Transport Properties of Membrane Materials. **Industrial & Engineering Chemistry Research - IND ENG CHEM RES**, v. 49, 19 maio 2010.

YANG, C. *et al.* Fabrication and characterization of a high performance polyimide ultrafiltration membrane for dye removal. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 562, p. 589–597, 7 mar. 2020.

YANG, C.-J.; JENEKHE, S. A. Conjugated Aromatic Polyimines. 2. Synthesis, Structure, and Properties of New Aromatic Polyazomethines. **Macromolecules**, v. 28, n. 4, p. 1180–1196, 1 fev. 1995.

YANG, S.-Y.; YANG, H.-X.; HU, A.-J. Chapter 4 - Super Engineering Plastics and Forms. Em: YANG, S.-Y. (Ed.). **Advanced Polyimide Materials**. [s.l.] Elsevier, 2018. p. 137–193.

ZHANG, D. *et al.* Preparation of polymer–rare earth complexes based on Schiff-base-containing salicylic aldehyde groups attached to the polymer and their fluorescence emission properties. **e-Polymers**, v. 19, n. 1, p. 15–22, 1 jan. 2019.

ZHANG, Y. *et al.* Adhesion and Proliferation of Osteoblast-Like Cells on Porous Polyetherimide Scaffolds. **BioMed Research International**, v. 2018, p. 1491028, 2018.

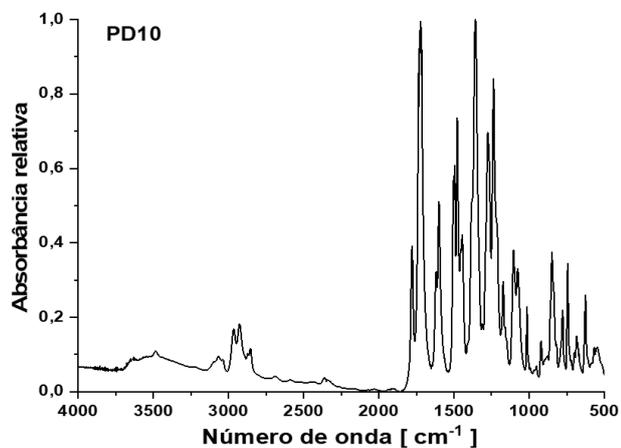
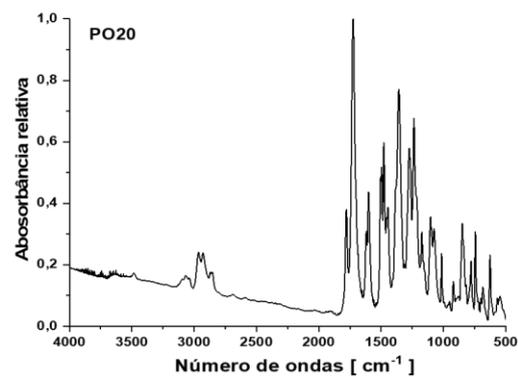
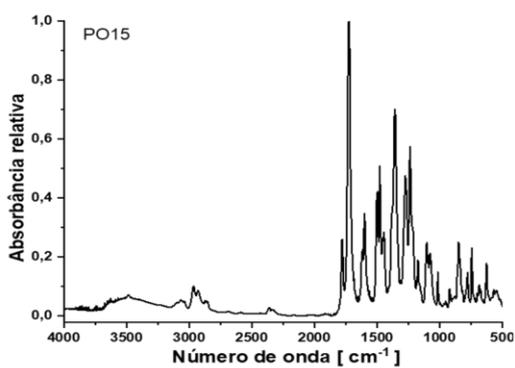
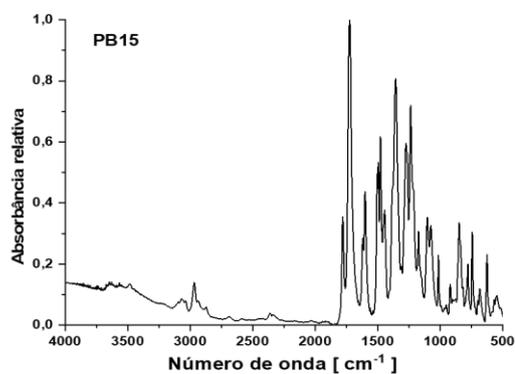
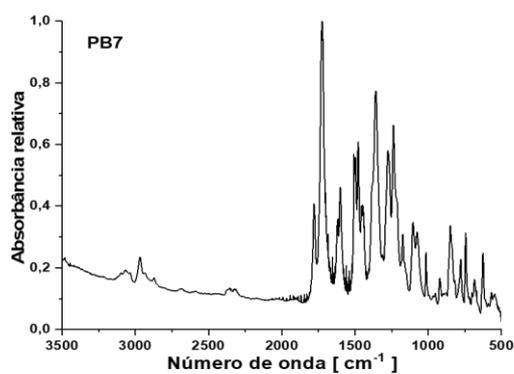
ZHANG, Y.; HUANG, W. Chapter 8 - Soluble and Low- κ Polyimide Materials. Em: YANG, S.-Y. (Ed.). **Advanced Polyimide Materials**. [s.l.] Elsevier, 2018. p. 385–463.

ZHONG, Y. *et al.* Combinatorial approaches in post-polymerization modification for rational development of therapeutic delivery systems. **Acta Biomaterialia**, v. 73, p. 21–37, jun. 2018.

ZHUANG, Y.; SEONG, J. G.; LEE, Y. M. Polyimides containing aliphatic/alicyclic segments in the main chains. **Progress in Polymer Science**, v. 92, p. 35–88, 1 maio 2019.

ZNAJDEK, K. *et al.* Polymer substrates for flexible photovoltaic cells application in personal electronic system. **Opto-Electronics Review**, v. 24, n. 1, p. 20–24, 1 jan. 2016.

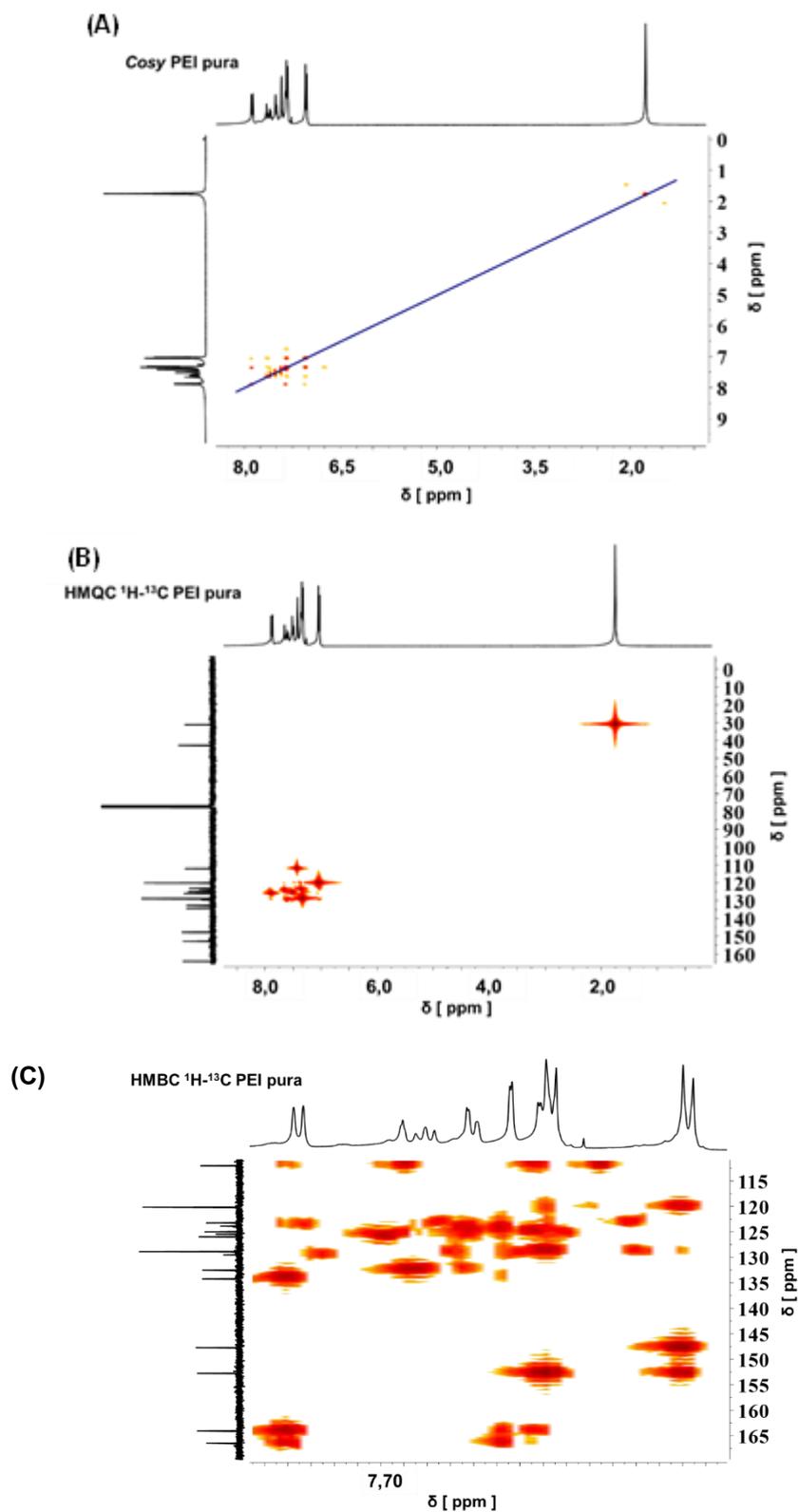
APENDICE-A- CARACTERIZAÇÃO POR INFRAVERMELHO-FTIR DOS DERIVADOS ACILADOS



Fonte: Próprio autor

APÊNDICE – B- CARACTERIZAÇÃO POR RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR

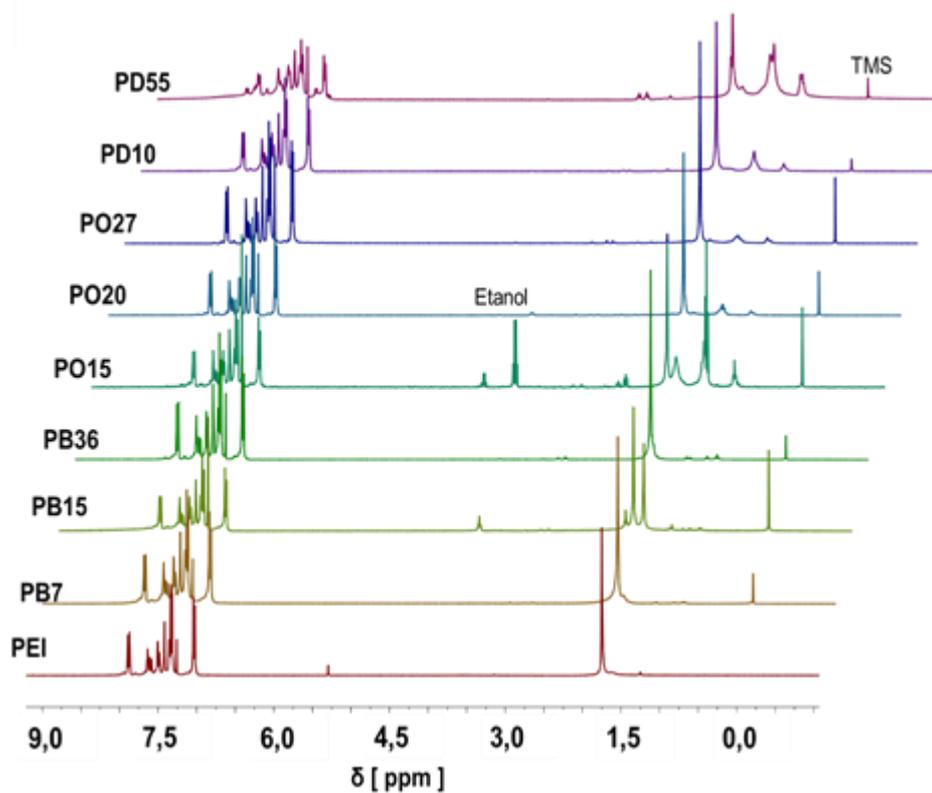
(I) Espectros de *Cosy* (A) e HMQC ^1H - ^{13}C (B) da PEI pura



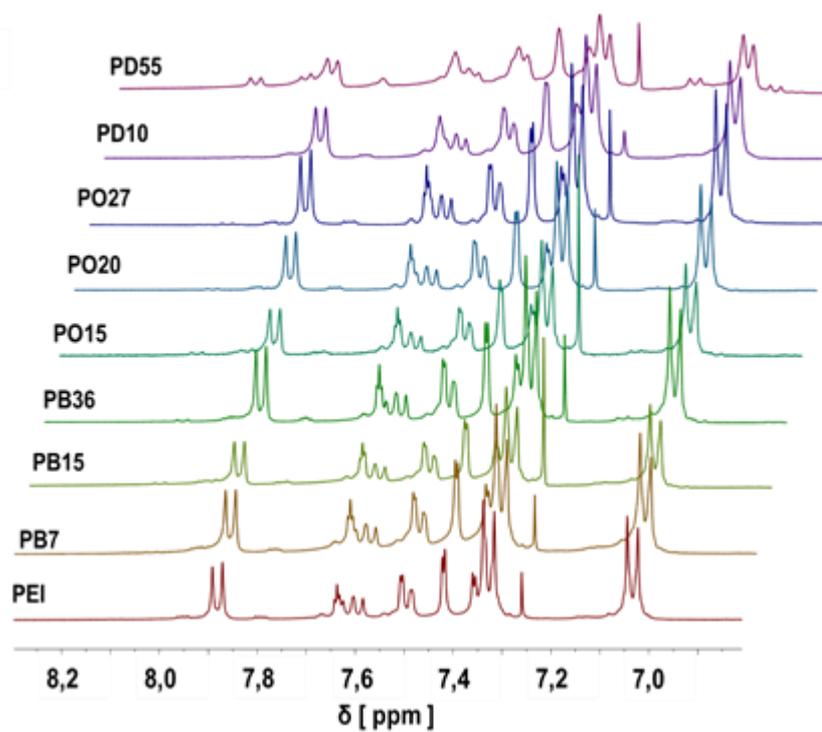
Fonte: Próprio autor

(II) Junção dos espectros de ^1H -RMN da PEI e dos derivados acilados em seus diferentes graus (A) e em (B) expansão da região aromática.

(A)

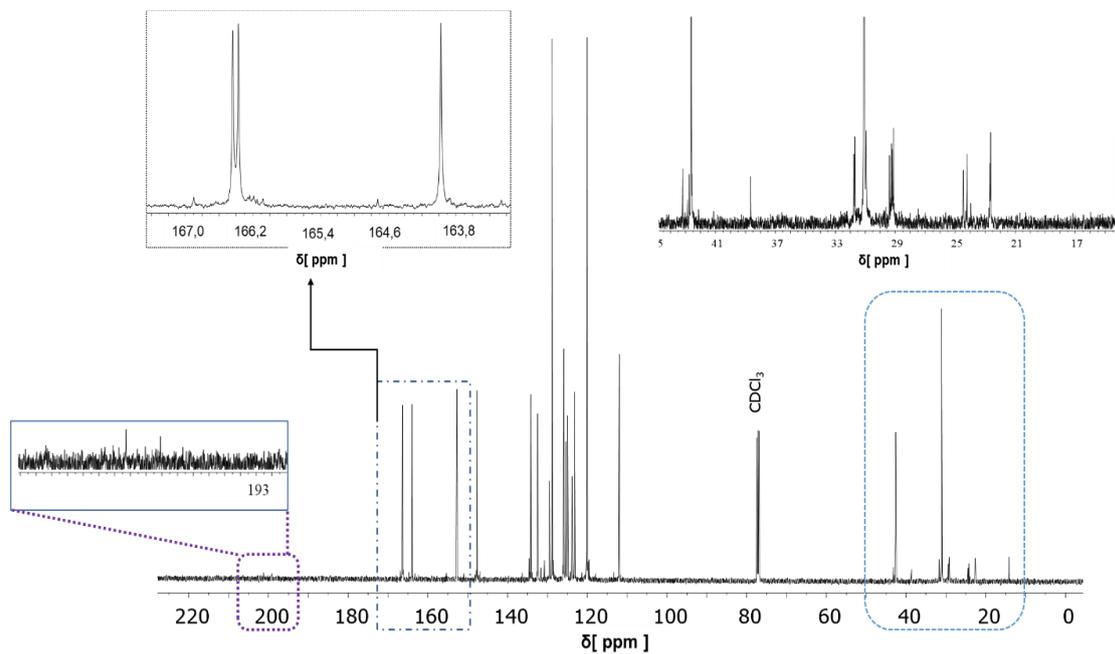


(B)



Fonte: Próprio autor

(III) Espectro de ^{13}C -RMN do derivado **PD55** e ampliações.



Fonte: Próprio autor

(IV) Tabela 1: Dados das atribuições de ressonância magnética nuclear de ^1H , constante de acoplamento, HMQC ^1H - ^{13}C e HMBC ^1H - ^{13}C .

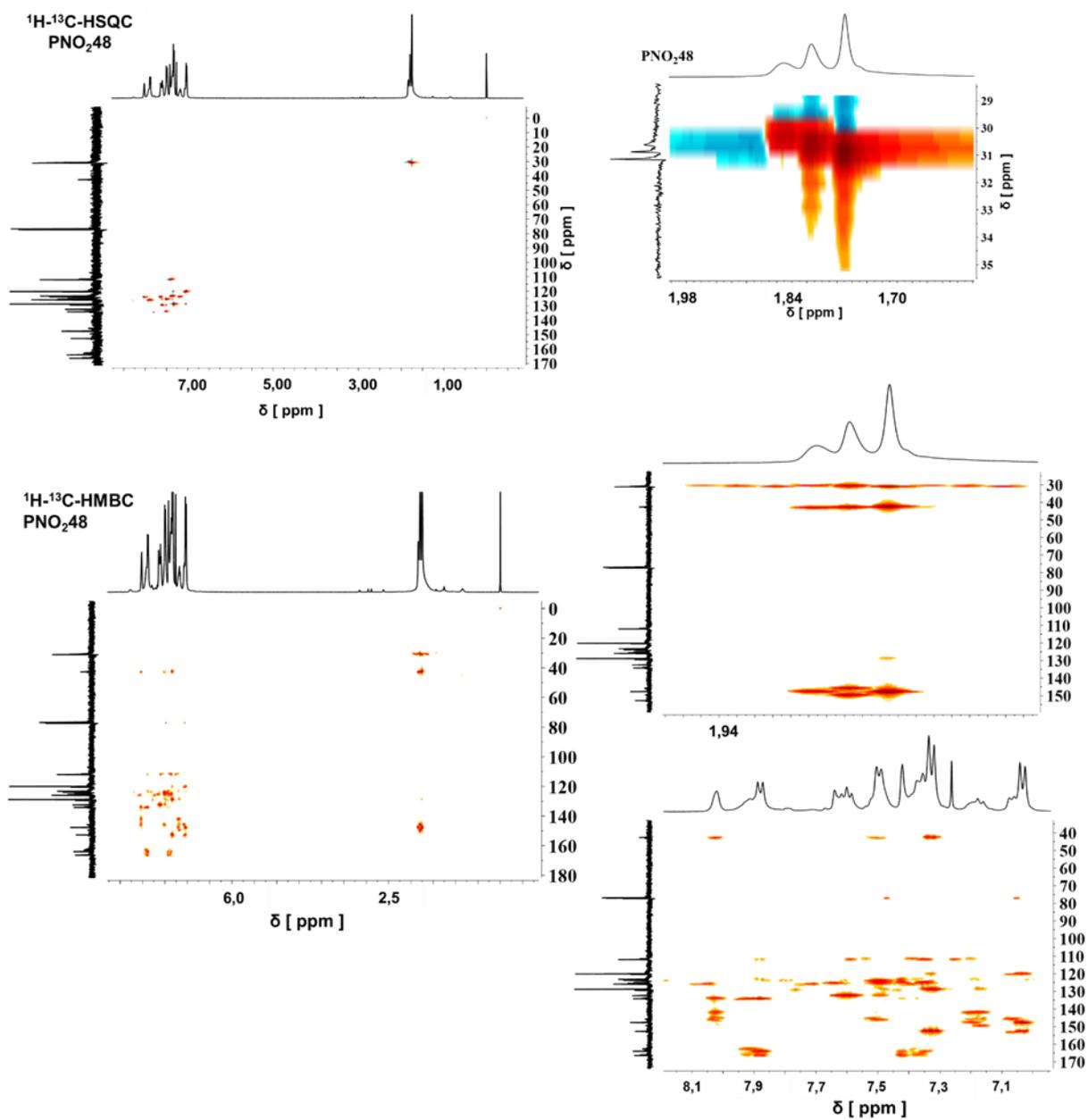
$\delta(\text{ppm})$ ^1H	Constante de acoplamento- J (Hz)	^1H - ^{13}C -HMQC	^1H - ^{13}C -HMBC
0.86	m	14,1	24,0; 29,4; 31,2; 199,1
1.25	m	22,6; 29,1; 31,7	24,2; 29,1; 39,0; 201,3
1.63	m		
1.75	s (largo)	31,1	30,9; 129,4; 147,6
1.77	s	24,2	147,6; 42,6
1.88	s		
2.56	dt (4.6; 3.3)	43,2	24,0; 29,1; 123,9; 139,3; 152,7; 201,3;
2.86	dd (convoluído)(3,1; 7,5 e 4,6)	42,7	24,2; 29,1; 39,0; 163,9; 199,1
2.95	dd (convoluído) (2,4; 5,1; 7,4)	39,0	24,0; 29,4; 31,1; 163,9; 198,3
6.51	s	120,3	134,7; 134,1; 139,3; 199,1
6.87	d (7,7)	128,4	119,5
7.03	d (8,4)	120,3; 128,8	43,2; 119,8; 147,8; 152,9; 201,3
7.14	d (8,4)	119,8; 123,3	119,5; 134,1; 163,9
7.30	s	119,5; 123,3	42,6; 111,9; 123,9; 128,4; 152,9; 164,7
7.33	t (8,0 e 8,4)	128,1	111,9; 123,9
7.42	s (largo)	123,9	166,3
7.50	d (largo) (7,7)	111,9	123,9; 132,7
7.59	t (7,9)	129,4	113,3; 132,7
7.65	s (largo)	123,8	132,7; 155,1
7.68	s (largo)		125,0
7.78	m	134,6	42,8; 123,3; 129,4; 132,4; 152,7; 199,1
7.87	d (8,2)	125,9	111,9; 123,3; 134,6; 164,7; 166,9
7.91	ddd (3,7; 9,3; 5,5)	125,0	111,9; 123,9; 134,1; 163,9; 166,4
8.03	d (8,5)	130,8	125,9; 130,8; 155,1; 201,3

Fonte: Próprio autor

CAPÍTULO II

APÊNDICE -C- CARACTERIZAÇÃO POR RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR

(I) Espectro de ^1H - ^{13}C -HSQC do derivado nitrado PNO₂48 e expansão da região alifática, e Espectro de ^1H - ^{13}C HMBC do derivado PNO₂48 e expansões.



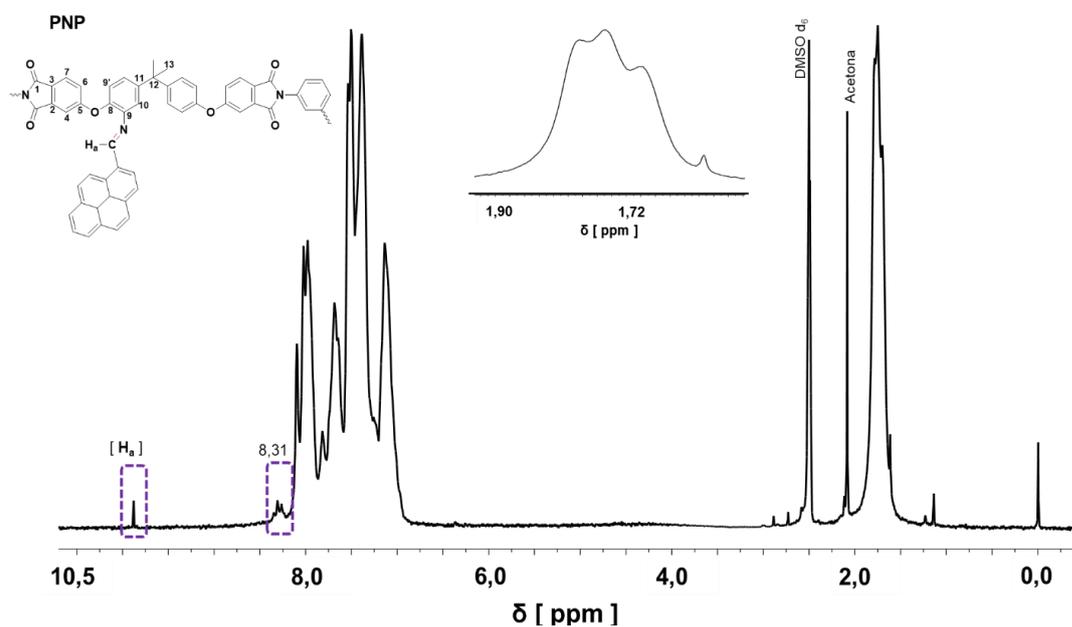
Fonte: Acervo pessoa

(II)- Tabela de dados de ^1H -RMN dos derivados nitrados em diferentes graus.

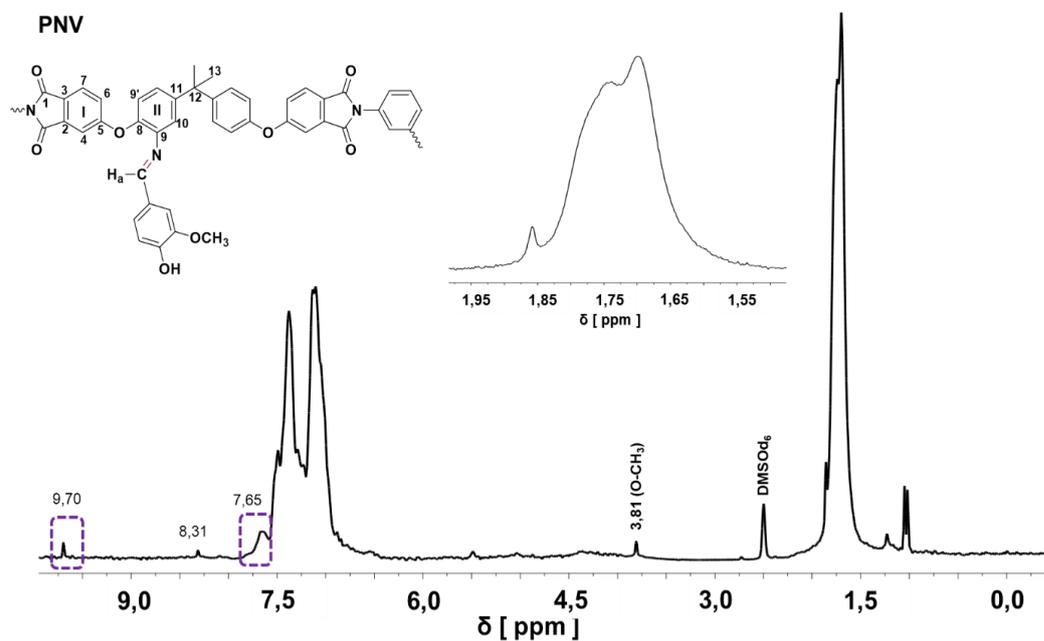
Composto	δ ^1H [ppm]	J [Hz]
PNO₂58	1,64 (s)	
	1,75 (s)	
	1,80 (s)	
	1,83 (s)	
	2,08 (acetona)	
	7,06 (dt convoluídos)	8,4; 6,3
	7,19 (dd convoluídos)	8,3; 5,3
	7,26 (s largo)	
	7,36 (d convoluídos)	8,8; 12,1
	7,86 e 7,90 (m)	
	8,02 (s lardo)	
8,28 (d)	7,5; 8,6; 7,7	
PNO₂ 93	1,84 (s)	
	1,80 (s)	
	1,76 (s)	
	1,72 (s)	
	7,06 (m); 7,21 (m)	
	7,33 (s)	
	7,38 (dd convoluídos)	8,8 ; 12,6; 14,0
	7,49; 7,58; 7,88 e 7,90 (m)	
8,28 (dd convoluídos)	3,4; 9,1	
PNO₂48	1,67 (s)	
	1,73 (s)	
	1,78 (s)	
	7,12 (m)	
	7,38 e 7,5 (m)	
	7,68 (t alargado)	8,3 e 8,3
	7,96 (t alargado)	8,3 e 9,7
	8,01 (s)	
	8,31 (s)	
8,41 d (pequeno)	8,6	
PNO₂ 30	1,69 (s)	
	1,74(s)	
	1,79 (s)	
	1,80 (s)	
	7,06 (dd)	7,2 e 8,6
	7,20 (dd convoluído)	6,7; 7,2; 8,5
	7,26 s (largo)	
	7,31 – 7,37 (m)	
	7,42 (d largo)	1,8
	7,47 (t largo)	1,8 ; 2,1
	7,52 (d largo)	1,5
	7,57 (s largo)	
	7,88 (d)	8,2

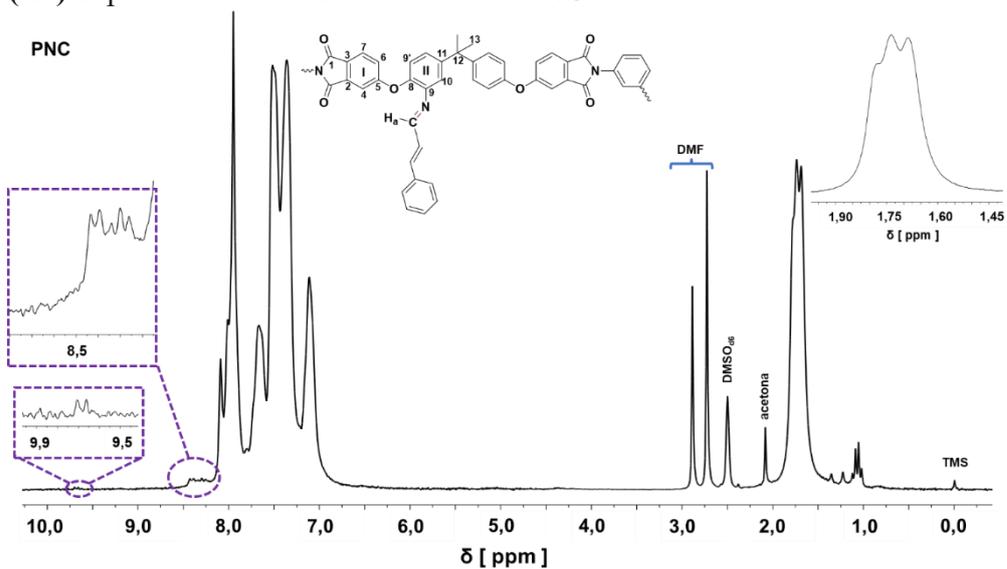
Fonte: Próprio autor

APÊNDICE D- Caracterização por Infravermelho bases de schiff
(I) Espectro de ^1H RMN do derivado PNP.

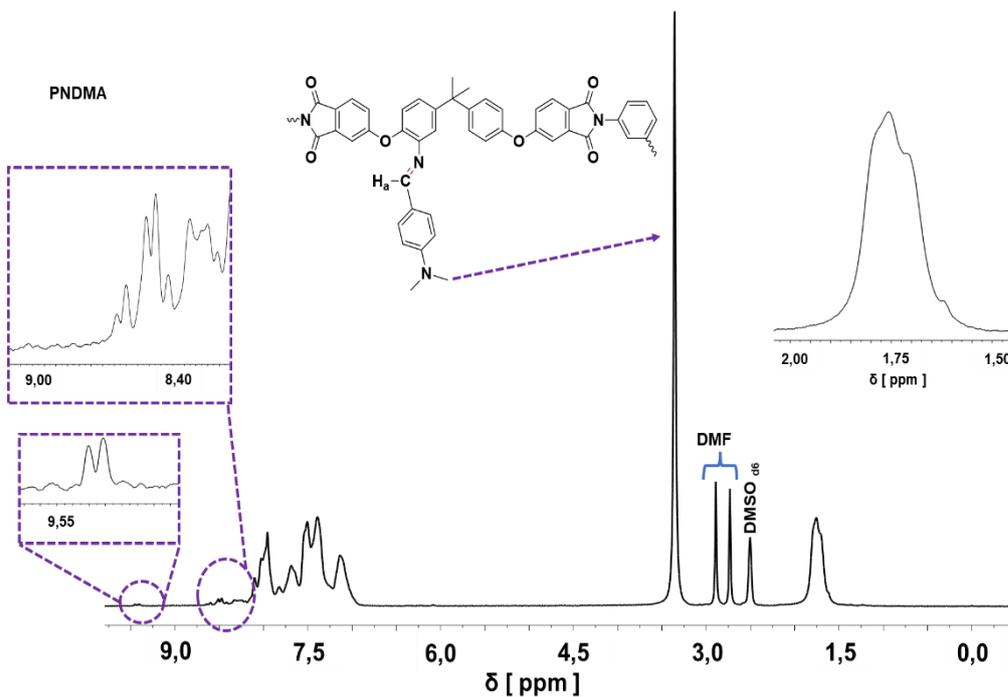


(II) Espectro de ^1H RMN do derivado PNV



(III) Espectro de ^1H -RMN do derivado PNC

Fonte: Próprio autor

(IV) Espectro de ^1H -RMN do derivado PNDMA

Fonte: Próprio autor

APÊNDICE E- Dados de Infravermelhos dos das bases de Schiff

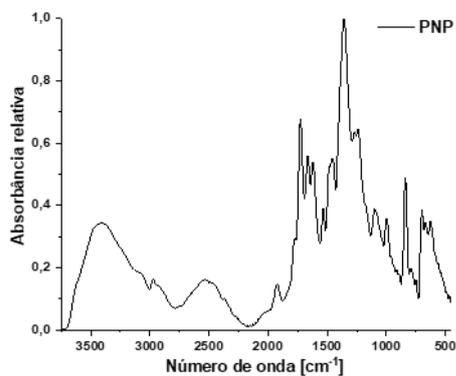
- **PNP:** a banda de absorção relativo ao estiramento da ligação C=N (imina) foi observada entre 1663 cm^{-1} e e outra banda em 1651 cm^{-1} da ligação C=C do anel conjugado do pireno. Em 1620 cm^{-1} estiramento da ligação H_a-C do grupo imina. Em 1401 deformação axial C-N (aromático e N da imina). Em 1170 cm^{-1} H-C-C anel e em 951 cm^{-1} contribuição deformação angular fora do plano de C-H (GAVALYAN, 2016; SILVERSTEIN *et al*, 2005; HUANG *et al.*, 2021).

- **PNV:** uma banda de deformação axial da ligação O-H oriundo da vanilina em 3438 cm^{-1} e a deformação angular no plano em 1417 cm^{-1} . O estiramento da ligação C=N (imina) foi observada em 1661 cm^{-1} . O pequeno ombro 1566 cm^{-1} banda de estiramento da ligação H-C do grupo imina. Em 951 cm^{-1} contribuição deformação angular fora do plano de C-H (HUANG *et al.*, 2021; SILVERSTEIN *et al*, 2005).

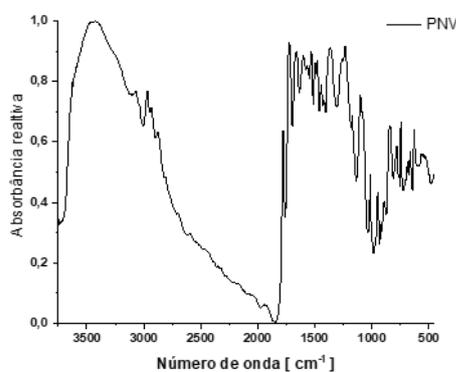
- **PNC:** observou-se um ligeiro deslocamento da banda relativa ao estiramento da ligação C=O (imida) para 1724 cm^{-1} e uma diminuição da banda em 1670 cm^{-1} relativa a deformação angular no plano da amina (N-H) (SILVERSTEIN *et al*, 2005).

- **PNDMA:** observou-se uma banda em 2534 cm^{-1} relativa ao estiramento da ligação C-H do grupo (CH₃)₂-N (dimetilamino). Diminuição da banda relativa ao estiramento da ligação N-H da amina em 1717 cm^{-1} e o aparecimento do estiramento da ligação H_a-C=N da imina em 1666 cm^{-1} , deslocamento da banda deformação da ligação C-N para 1621 cm^{-1} . A deformação angular da ligação N-CH₃ foi observada em 1496 cm^{-1} . Foi observado mudança considerável nas bandas entre 900 e 600 cm^{-1} em decorrência de deformações angulares da ligação C-H fora do plano do novo anel dimetil-aminobenzaldeído e da ligação C-N amina (SILVERSTEIN *et al*, 2005).

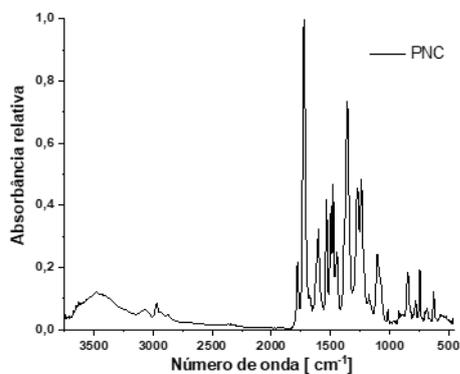
(I) Espectro na região do infravermelho do derivado PNP.



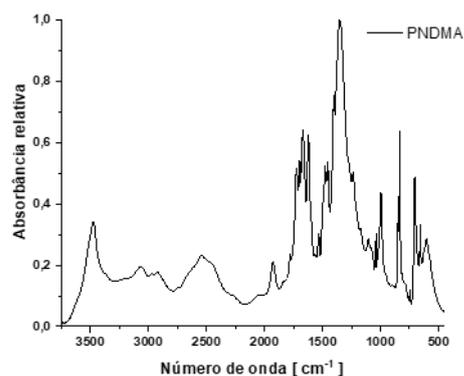
(II) Espectro na região do infravermelho do derivado PNV.



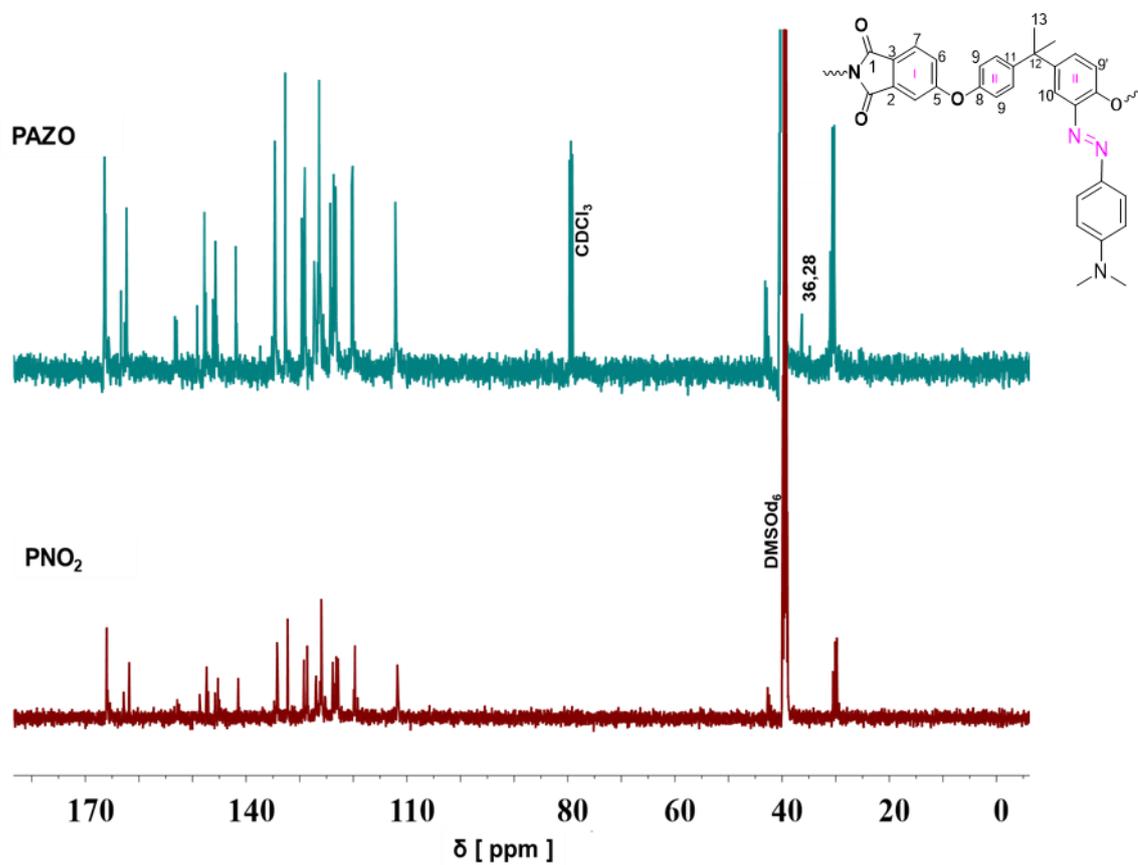
(III) Espectro na região do infravermelho do derivado PNC



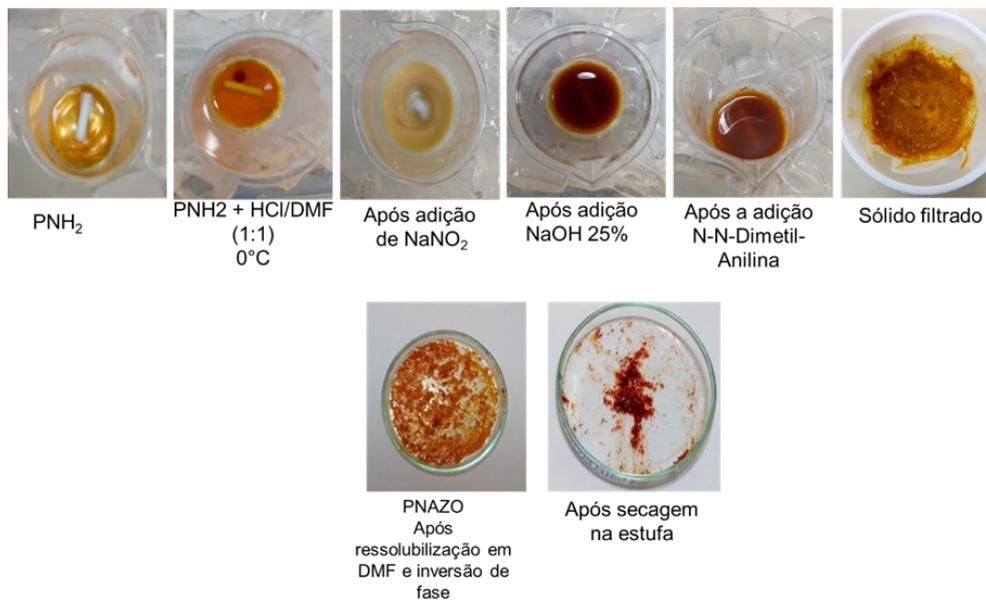
(IV) Espectro na região do infravermelho do derivado PNDMA.



Fonte: Próprio autor

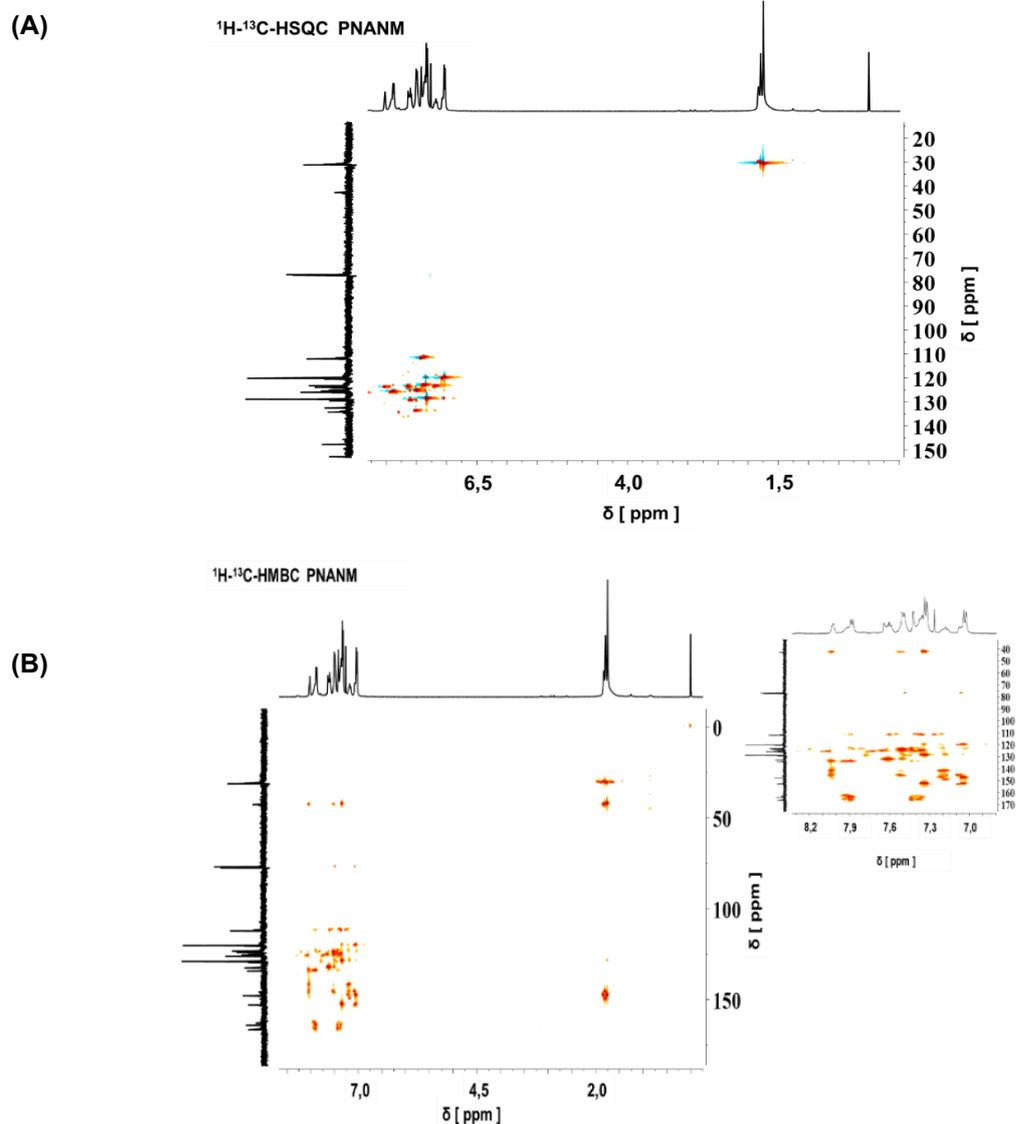
APÊNDICE- F- Espectros de ^{13}C -RMN dos compostos PNO₂ e PNAZO.

Fonte: Próprio autor

APÊNDICE – G - Imagens das etapas de preparação do derivado PNAZO.

Fonte: Próprio autor

APÊNDICE-H- Espectro de ^1H - ^{13}C -HSQC ^1H - ^{13}C -HMBC do derivado PNANM.



Fonte: Próprio autor

Analisando os dados de HMBC e HSQC, a duplicação do sinal em δ 7,03 (maior intensidade) e δ 7,07 (menor intensidade) aparecem como um duplete com constante de acoplamento de 8,4 e 7,8 Hz, respectivamente. O sinal δ 7,07 ppm corresponde ao H-9', ligado ao carbono C-9' em δ 128,89 ppm. Este mesmo hidrogênio correlaciona com o C-9 modificado em δ 145,85 ppm (HASAN, 1980).