



**Ana Caroline Alves Felipe**

**Síntese e caracterização de membranas de  
matrizes mistas baseadas em dispersão de  
líquido iônico em poliuretano ou PEBAx para  
separação de CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>**

**Dissertação de Mestrado**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre pelo Programa de Pós-Graduação em Química do Departamento de Química da PUC-Rio.

Orientador: Prof<sup>a</sup>. Cecília Vilani

Coorientador: Prof. Jones Limberger

Rio de Janeiro

Abril de 2022



**Ana Caroline Alves Felipe**

**Síntese e caracterização de membranas de matrizes mistas baseadas em dispersão de líquido iônico em poliuretano ou PEBAX para separação de CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre pelo Programa de Pós-Graduação em Química da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo.

**Prof<sup>a</sup>. Cecília Vilani**

Orientador

Departamento de Química - PUC-Rio

**Prof. Jones Limberger**

Coorientador

Departamento de Química - PUC-Rio

**Prof<sup>a</sup>. Ana Rosa F. de Aguiar Martins**

Departamento de Engenharia Química de Materiais - PUC-Rio

**Prof. Marcelo Kaminski Lenzi**

Departamento de Engenharia Química - UFPR

**Prof. Rodrigo Azevedo dos Reis**

Instituto de Química - UERJ

Rio de Janeiro, 08 de abril de 2022

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem a autorização da autora, do orientador e da universidade.

### Ana Caroline Alves Felipe

Graduou-se em Engenharia Química na PUC-Rio (Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro). Desenvolveu um projeto de Iniciação Científica na área de Físico-Química como Bolsista do CNPq/PIBIC durante a graduação. Participou de Congressos na área de Química. Tornou-se professora de aulas particulares em Matemática e Química para alunos de Ensino Médio como tutora na Empresa Tutores. Integrou a equipe de voluntariados de Educação Popular como Professora de Química para alunos do grupo de estudos do NEAd (Núcleo de Educação de Jovens e Adultos) do Departamento de Educação da PUC-Rio.

#### Ficha Catalográfica

Felipe, Ana Caroline Alves

Síntese e caracterização de membranas de matrizes mistas baseadas em dispersão de líquido iônico em poliuretano ou PEBAX para separação de CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> / Ana Caroline Alves Felipe ; orientador: Cecília Vilani ; coorientador: Jones Limberger. – 2022.

123 f. : il. color. ; 30 cm

Dissertação (mestrado)–Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Química, 2022.

Inclui bibliografia

1. Química – Teses. 2. CO<sub>2</sub>. 3. Separação de gases. 4. Membrana. 5. Polímero. 6. PEBAX. I. Vilani, Cecília. II. Limberger, Jones. III. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Química. IV. Título.

CDD: 540

Para os meus pais, Alberto e Ana Paula,  
Por serem meu suporte e minha inspiração.

## Agradecimentos

À minha orientadora Professora Cecília Vilani por toda confiança, incentivo e parceria firmados durante todo este projeto.

Ao meu coorientador Professor Jones Limberger por toda paciência, disponibilidade e confiança para a realização deste trabalho.

Ao CNPq e à PUC-Rio, pelos auxílios concedidos, sem os quais este trabalho não poderia ter sido realizado.

Aos meus pais, pela educação, apoio, amor incondicional e por estimularem sempre o melhor que eu poderia ser.

Aos meus irmãos, por sempre estarem presentes e por todo carinho e compreensão.

A todos os meus amigos de longa data, por toda paciência nos momentos difíceis e por sempre acreditarem no meu potencial.

Aos meus amigos da PUC-Rio (Gabriela, Beatriz, Raquel e Higor), por toda compreensão durante esta caminhada e por fazerem parte do meu cotidiano, tornando-os sempre mais leves.

Aos meus colegas de laboratório (Rafaela, Kelly e Carolina), por toda assistência, parceria e cordialidade no dia a dia de nossas tarefas.

Ao Laboratório de Síntese Orgânica e Química Fina (LASOQF) do Departamento de Química da PUC-Rio, por todo acolhimento, auxílio e suporte para realização deste trabalho.

Aos professores Ana Rosa Martins, Marcelo Lenzi e Rodrigo dos Reis que aceitaram prontamente o convite e participam da Comissão examinadora.

Ao Laboratório Van de Graaff do Departamento de Física da PUC-Rio, por disponibilizar a bancada de testes de permeação, e ao Alessandro Silva, pela ajuda na operação do equipamento, para que eu pudesse dar continuidade a este trabalho.

À Central Analítica do Departamento de Química da PUC-Rio e, em especial, ao técnico de laboratório Álvaro, pelas análises de RMN.

Ao Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF) e a aluna de doutorado Jesana pelas análises de FTIR.

Ao Laboratório NANOFAB do Departamento de Engenharia Mecânica da UERJ, à professora Suzana Peripolli, ao professor José Brant e à professora Leticia Aguilera, pelas análises de MEV.

Ao Laboratório de Caracterização de Combustíveis do Departamento de Química da PUC-Rio, à Professora Maria Isabel Pais e à técnica de laboratório Gisele, pelas análises de TGA.

A todos os professores e funcionários do Departamento de Química da PUC-Rio pelos ensinamentos e por todo auxílio.

E sobretudo, a Deus, por nunca ter me abandonado e me deixado desistir frente às adversidades.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001

## Resumo

Felipe, Ana Caroline Alves; Vilani, Cecília; Limberger, Jones. **Síntese e caracterização de membranas de matrizes mistas baseadas em dispersão de líquido iônico em poliuretano ou PEBAX para separação de CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>.** Rio de Janeiro, 2022. 123p. Dissertação de Mestrado – Departamento de Química. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

A implementação de medidas que reduzam as emissões de gases de efeito estufa ganha importância no cenário atual. Um importante método para captura de CO<sub>2</sub> consiste nos processos de separação por membranas. Visando melhorar a eficiência seletiva na separação de gases, este trabalho estudou a síntese de membranas poliméricas de matrizes mistas a fim de aumentar os valores de permeabilidade, utilizando líquidos iônicos em sua estrutura, que apresentam elevada solubilidade de CO<sub>2</sub> e seletividade. A síntese do líquido iônico foi realizada a partir do cátion imidazólico e do ânion NTf<sub>2</sub><sup>-</sup>, em reações de 3 etapas. Os filmes poliméricos de matrizes mistas foram sintetizados por diferentes tipos de polímeros comerciais, PEBAX 1657, PEBAX2533 e PU 1185A10; com concentrações de 0%, 20% e 60% (m/m) do líquido iônico. A técnica de ressonância magnética nuclear (RMN) de <sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C foi utilizada para validar a composição do líquido iônico. As caracterizações de membranas compósitas se deram pelas técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV), análise termogravimétrica (TGA) e espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). Na presença do líquido iônico, a seletividade relativa de CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> apresentou um aumento considerável para as membranas de PU e PEBAX2533, enquanto a permeabilidade de CO<sub>2</sub> aumentou nas membranas de PU e PEBAX1657.

## Palavras-chave

CO<sub>2</sub>; separação de gases; membrana; polímero; PEBAX, PU, líquido iônico; seletividade; permeabilidade.

## Abstract

Felipe, Ana Caroline Alves; Vilani, Cecília (Advisor); Limberger, Jones (Advisor). **Synthesis and characterization of mixed matrix membranes based on ionic liquid dispersion in polyurethane or PEBAX for CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> separation.** Rio de Janeiro, 2022. 123p. Dissertação de Mestrado – Departamento de Química. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

The measures to reduce greenhouse gas emissions, gains more importance in the current scenario. Processes involving membrane separation are an important method for CO<sub>2</sub> capture which are widely used. In order to improve the selective efficient in the gas separation this paper studies the development and synthesis of composite polymeric membranes that will be able to increase the permeability using ionic liquids in your structure, which have high CO<sub>2</sub> solubility and selectivity. The ionic liquid synthesis was obtained using imidazolium cation and the NTf<sub>2</sub><sup>-</sup> anion, on 3 steps reactions. The composite polymeric membranes were synthesized by different types of commercial polymers, PEBAX1657, PEBAX2533 and PU 1185A10; with 0%, 20% and 60 % (wt.) concentrations of ionic liquid. The nuclear magnetic resonance (NMR) technique for <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C was used to validate the ionic liquid structure. The composite membrane characterizations were obtained by those techniques: scanning electron microscope (SEM), thermogravimetric analysis (TGA) and Fourier transform infrared (FTIR). In the presence of ionic liquid, the selectivity of CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> increased for the PU and PEBAX2533 membranes, and the permeability of CO<sub>2</sub> increased for the PU and PEBAX1657 membranes.

## Keywords

CO<sub>2</sub>; gas separation; membrane; polymer; PEBAX, PU, ionic liquid; selectivity; permeability.

## Sumário

1. INTRODUÇÃO.....	01
1.1. Justificativa.....	01
1.2. Objetivos.....	02
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	04
2.1. Captura de CO <sub>2</sub> .....	04
2.1.1. Pré-combustão.....	05
2.1.2. Pós-combustão.....	05
2.1.3. Oxicombustão.....	06
2.2. Processos de Separação por Membranas.....	07
2.2.1. Definição e Estrutura.....	09
2.2.2. Permeação de Gases.....	11
2.2.3. Membranas de Matriz Mista.....	16
2.3. Polímeros.....	19
2.3.1. Poliuretano.....	19
2.3.2. PEBAX®.....	22
2.4. Líquidos Iônicos.....	24
2.4.1. Estrutura.....	25
2.4.2. Propriedades.....	26
2.4.3. Aplicações dos Líquidos Iônicos.....	34
2.4.4. Solubilidade e Seletividade de CO <sub>2</sub> em Líquidos Iônicos.....	35
3. METODOLOGIA.....	39
3.1. Materiais.....	39
3.2. Procedimentos Experimentais.....	41
3.2.1. Síntese do Líquido Iônico.....	41
3.2.2. Caracterização dos Líquidos Iônicos.....	44
3.2.3. Síntese das Membranas.....	45
3.2.4. Caracterização das Membranas.....	52
3.2.5. Ensaio de Permeação de Gases.....	55
3.2.6. Cálculo da Permeabilidade e Seletividade.....	58

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	60
4.1. Síntese e Caracterização do Líquido Iônico.....	60
4.1.1. Rota Sintética.....	60
4.1.2. Caracterização Espectroscópica.....	62
4.2. Caracterização das Membranas.....	65
4.2.1. Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) .....	65
4.2.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	80
4.2.3. Análise Termogravimétrica (TGA).....	84
4.3. Ensaio de Permeação de Gases.....	92
4.3.1. Permeabilidade e Seletividade.....	93
5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES.....	98
5.1. Conclusões.....	98
5.2. Sugestões para Trabalhos Futuros.....	99
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	101

## Lista de Figuras

<b>Figura 2.1:</b> Esquema dos processos de captura de CO <sub>2</sub> .....	04
<b>Figura 2.2:</b> Tecnologias baseadas na pós-combustão para separação de CO <sub>2</sub> .....	07
<b>Figura 2.3:</b> Representação do esquema de separação por membranas...	09
<b>Figura 2.4:</b> Diagrama esquemático dos principais tipos de membranas....	10
<b>Figura 2.5:</b> Mecanismo de Sorção-Difusão.....	13
<b>Figura 2.6:</b> Diagrama <i>upper bound</i> para separação de CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> e CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> , respectivamente. (Polímeros TR: Polímeros termicamente rearranjados).....	17
<b>Figura 2.7:</b> Representação das fases da membrana de matriz mista.....	18
<b>Figura 2.8:</b> Fórmula estrutural do uretano.....	20
<b>Figura 2.9:</b> Reação de formação do poliuretano.....	20
<b>Figura 2.10:</b> Representação da estrutura do poliuretano com os domínios rígidos e flexíveis.....	21
<b>Figura 2.11:</b> Fórmula estrutural do PEBAX.....	22
<b>Figura 2.12:</b> Esquema da estrutura do PEBAX1657 e PEBAX2533.....	23
<b>Figura 2.13:</b> Estruturas de cátions utilizados em líquidos iônicos para aplicações em captura de CO <sub>2</sub> .....	25
<b>Figura 2.14:</b> Estruturas de ânions utilizados em líquidos iônicos para aplicações em captura de CO <sub>2</sub> .....	26
<b>Figura 2.15:</b> Estrutura do cátion do tipo imidazólio.....	27
<b>Figura 2.16:</b> Solubilidade do CO <sub>2</sub> em [bmim][PF <sub>6</sub> ] a diferentes temperaturas.....	36
<b>Figura 2.17:</b> Efeito da pressão e dos diferentes ânions na solubilidade do CO <sub>2</sub> em LIs do cátion 1-butil-3-metilimidazólio, à 40°C.....	36
<b>Figura 2.18:</b> Solubilidade do CO <sub>2</sub> com relação a outros gases em LIs do cátion 1-butil-3-metilimidazólio e ânion PF <sub>6</sub> <sup>-</sup> a temperatura de 25°C.....	38
<b>Figura 3.1:</b> Etapa 1 na síntese do líquido iônico: reação de síntese do brometo.....	41
<b>Figura 3.2:</b> Etapa 2 na síntese do líquido iônico: reação de síntese do sal de isotiourônio.....	42
<b>Figura 3.3:</b> Reação da etapa final na síntese do líquido iônico.....	43
<b>Figura 3.4:</b> Espectrômetro de RMN.....	44

<b>Figura 3.5:</b> Estrutura dos polímeros disponíveis comercialmente.....	47
<b>Figura 3.6:</b> Representação da técnica de inversão de fases.....	49
<b>Figura 3.7:</b> Sistema da placa de vidro de espalhamento com a membrana de poliuretano sintetizada (composto luminescente utilizado para melhor visualização).....	50
<b>Figura 3.8:</b> Membrana sintetizada de matriz mista de poliuretano com líquido iônico incorporado.....	52
<b>Figura 3.9:</b> Equipamento FTIR.....	53
<b>Figura 3.10:</b> Microscópio MEV.....	54
<b>Figura 3.11:</b> Analisador Térmico para TGA/DTG.....	55
<b>Figura 3.12:</b> Bancada do sistema de testes de permeação de gases e cilindros dos determinados gases.....	56
<b>Figura 3.13:</b> Representação esquemática do sistema de permeação de gases.....	57
<b>Figura 4.1:</b> Rota sintética do líquido iônico monocatiônico derivado de imidazol.....	60
<b>Figura 4.2:</b> RMN de $^1\text{H}$ do líquido iônico em DMSO.....	62
<b>Figura 4.3:</b> Resultados de RMN de $^1\text{H}$ para o líquido iônico.....	63
<b>Figura 4.4:</b> RMN de $^{13}\text{C}$ do líquido iônico em DMSO.....	64
<b>Figura 4.5:</b> Resultados do RMN de $^{13}\text{C}$ para o líquido iônico.....	65
<b>Figura 4.6:</b> Espectro de FTIR para a membrana de poliuretano.....	67
<b>Figura 4.7:</b> Espectros das amostras de PU com diferentes concentrações de LI.....	68
<b>Figura 4.8:</b> Espectros sobrepostos das amostras de PU com diferentes concentrações de LI.....	69
<b>Figura 4.9:</b> Espectros das amostras de PU com LI incorporado no intervalo de $2900\text{-}3300\text{ cm}^{-1}$ .....	69
<b>Figura 4.10:</b> Espectros das amostras de PU com LI incorporado no intervalo de $1260\text{-}1450\text{ cm}^{-1}$ .....	70
<b>Figura 4.11:</b> Espectros das amostras de PU com LI incorporado no intervalo de $500\text{-}850\text{ cm}^{-1}$ .....	71
<b>Figura 4.12:</b> Espectro de FTIR para a membrana de PEBA1657.....	72
<b>Figura 4.13:</b> Espectro das amostras de PEBA1657 com diferentes concentrações de LI.....	73
<b>Figura 4.14:</b> Espectros sobrepostos das amostras de PEBA1657 com diferentes concentrações de LI.....	74

<b>Figura 4.15:</b> Espectros das amostras de PEBA1657 com LI incorporado no intervalo de 1000-1400 $\text{cm}^{-1}$ .....	75
<b>Figura 4.16:</b> Espectro de FTIR para a membrana de PEBA2533.....	76
<b>Figura 4.17:</b> Espectros das amostras de PEBA2533 com diferentes concentrações de LI.....	77
<b>Figura 4.18:</b> Espectros sobrepostos das amostras de PEBA1657 com diferentes concentrações de LI.....	78
<b>Figura 4.19:</b> Espectros das amostras de PEBA2533 com LI incorporado no intervalo de 1000-1400 $\text{cm}^{-1}$ .....	79
<b>Figura 4.20:</b> Espectros das amostras de PEBA2533 com LI incorporado no intervalo de 500-800 $\text{cm}^{-1}$ .....	79
<b>Figura 4.21:</b> Imagens de MEV para a superfície da membrana de poliuretano nas diferentes concentrações de LI.....	81
<b>Figura 4.22:</b> Imagens de MEV para a superfície da membrana de PEBA1657 nas diferentes concentrações de LI.....	82
<b>Figura 4.23:</b> Imagens de MEV para a superfície da membrana de PEBA2533 nas diferentes concentrações de LI.....	83
<b>Figura 4.24:</b> Análise TGA e DTG do poliuretano puro: %massa degradada pela temperatura.....	85
<b>Figura 4.25:</b> TGA das amostras de poliuretano em diferentes concentrações.....	86
<b>Figura 4.26:</b> DTG das amostras de poliuretano em diferentes concentrações.....	86
<b>Figura 4.27:</b> Análise TGA e DTG do PEBA1657 puro: %massa degradada pela temperatura.....	87
<b>Figura 4.28:</b> TGA das amostras de PEBA1657 em diferentes concentrações.....	88
<b>Figura 4.29:</b> DTG das amostras de PEBA1657 em diferentes concentrações.....	89
<b>Figura 4.30:</b> Análise TGA e DTG do PEBA2533 puro: %massa degradada pela temperatura.....	90
<b>Figura 4.31:</b> TGA das amostras de PEBA2533 em diferentes concentrações.....	90
<b>Figura 4.32:</b> DTG das amostras de PEBA2533 em diferentes concentrações.....	91
<b>Figura 4.33:</b> Valores de permeabilidade de $\text{CO}_2$ e $\text{N}_2$ nas diferentes amostras.....	95
<b>Figura 4.34:</b> Valores de seletividade relativa nas diferentes amostras.....	95

**Figura 4.35:** Gráfico de permeabilidade do CO<sub>2</sub>, em Barrer, em função da concentração de líquido iônico, em %, para os diferentes polímeros.....96

## Lista de Tabelas

<b>Tabela 2.1:</b> Propriedades e estrutura dos copolímeros do tipo PEBAx.....	23
<b>Tabela 2.2:</b> Temperaturas de fusão para compostos com cátions do tipo 1-alquil-3-metilimidazólio e o ânion X.....	29
<b>Tabela 2.3:</b> Temperaturas de fusão para compostos com cátions do tipo 1,3-dialquilimidazólio e o ânion Cl <sup>-</sup> e sua relação com a simetria do cátion.....	30
<b>Tabela 3.1:</b> Especificações dos reagentes utilizados na síntese do líquido iônico.....	39
<b>Tabela 3.2:</b> Especificações dos solventes utilizados em todo experimento.....	40
<b>Tabela 3.3:</b> Comparação dos parâmetros na síntese das membranas utilizando diferentes polímeros.....	46
<b>Tabela 4.1:</b> Resultados das análises de TGA/DTG para todas as amostras.....	92
<b>Tabela 4.2:</b> Parâmetros da permeação de gases de um ensaio de CO <sub>2</sub> para cada uma das membranas.....	93
<b>Tabela 4.3:</b> Dados de permeação e seletividade das amostras dos diferentes polímeros incorporados com líquido iônico.....	94

## Abreviaturas e Siglas

$\Delta H_m$	Entalpia de fusão cristalina
$AlCl_4^-$	Ânion tetracloroaluminato
ALIs	Líquidos Iônico Apróticos
ATR	Refletância total atenuada ( <i>Attenuated total reflectance</i> )
$BF_4^-$	Ânion tetrafluoroborato
bmim <sup>+</sup>	Cátion 1-butil-3-metilimidazólio
CAS	<i>Chemical Abstracts Service</i>
CBPF	Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas
CCS	Captura e Armazenamento de Carbono ( <i>Carbon Capture and Storage</i> )
$(CD_3)_2SO$	DMSO deuterado
CNTP	Condições Normais de Temperatura e Pressão
CO	Monóxido de carbono
CO <sub>2</sub>	Dióxido de carbono
COVs	Compostos Orgânicos Voláteis
cP	Centipoise
DCA <sup>-</sup>	Ânion dicianamida
DMF	Dimetilformamida
DMSO	Dimetilsulfóxido-d <sub>6</sub>
DSP	Processador digital de sinais
DTG	Termogravimetria Derivada
emim <sup>+</sup>	Cátion 1-etil-3-metilimidazólio
Et	Etila
FTIR	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier
H <sub>2</sub>	Gás hidrogênio
HART	<i>Highway Addressable Remote Transducer</i>
HF	Ácido fluorídrico
HPO <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	Ácido difluorofosfórico

IV	Infravermelho
KOH	Hidróxido de potássio
LiNTf <sub>2</sub>	Sal bis(trifluorometanosulfonil)imida de lítio
LIs	Líquidos Iônicos
Me	Metila
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MMM	Membranas de matriz mista
<i>n</i> -Bu	Butila (posição <i>n</i> )
N <sub>2</sub>	Gás nitrogênio
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Ânion nitrato
NO <sub>x</sub>	Óxidos de nitrogênio
NTf <sub>2</sub> <sup>-</sup>	Ânion bis(trifluorometanosulfonil)imida ((CF <sub>3</sub> -SO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -N <sup>-</sup> ), ou N-triflato
O <sub>2</sub>	Gás oxigênio
ONU	Organização das Nações Unidas
PA	Poliamida
PA-06	Poli[imino(1-oxohexametileno)]
PA-12	Poli[imino(1-oxododecametileno)]
PEBAX	<i>poly(ether block amide)</i>
PE	Polietileno
PEO	Poli(óxido de etileno)
PF <sub>6</sub> <sup>-</sup>	Ânion hexafluorofosfato
PLIs	Líquidos Iônicos Próticos
PSM	Processos de Separação por Membranas
PTMO	Poli(óxido de tetrametileno)
PU	Poliuretano
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
RTILs	Líquidos Iônicos à Temperatura Ambiente ( <i>Room Temperature Ionic Liquids</i> )
SO <sub>x</sub>	Óxidos de enxofre
TG	Termogravimetria

TGA	Análise Termogravimétrica ( <i>Thermogravimetric analysis</i> )
THF	Tetraidrofurano
T <sub>m</sub>	Temperatura de fusão cristalina
TP	Transdutor de pressão
TPE	Elastômeros Termoplásticos
TR	Termicamente rearranjados

# 1

## Introdução

### 1.1. Justificativa

A perspectiva de um agravamento do aquecimento global, devido às elevadas emissões de gases do efeito estufa, vem chamando a atenção do mundo todo. O aumento das emissões de CO<sub>2</sub> são atribuídas a um aumento da dependência na queima de combustíveis fósseis (petróleo, carvão e gás natural) que representam 86% das emissões antropogênicas de gases do efeito estufa. Neste cenário, o estudo e desenvolvimento de processos ou materiais com aplicação na captura de CO<sub>2</sub>, visando uma diminuição dos impactos gerados por este e outros gases, têm atraído grande interesse tecnológico e científico. (Pelissoli, 2012)

Em uma escala global, os governos buscam cada vez mais promover a mitigação das emissões de CO<sub>2</sub> através do desenvolvimento de tecnologias de captura e armazenamento de carbono. Entretanto, o emprego dessas tecnologias em plantas industriais envolve questões técnicas e financeiras devido ao custo envolvido com as modificações necessárias das plantas instaladas, além do elevado consumo energético envolvido nesses processos. Algumas soluções já existentes, como o armazenamento geológico de CO<sub>2</sub> em poços de petróleo abandonados e inativos, geram uma discussão sobre a preocupação de fugas e sismicidade induzida. Dessa forma, a fixação de CO<sub>2</sub> e sua conversão num material útil, apresenta um enorme potencial tecnológico. (Zhang *et al.*, 2006)

Os líquidos iônicos têm sido amplamente promovidos como “solventes verdes” e estão atraindo atenção para diversas aplicações em campos da química e da indústria, devido às suas propriedades de: elevada estabilidade química e térmica, baixa volatilidade, não inflamabilidade, alta condutividade iônica e não geram problemas de corrosão ou degradação. Do ponto de vista energético, requerem menor quantidade de energia para sua utilização. Além disso, são extremamente versáteis, pois várias estruturas podem ser sintetizadas visando a combinação de propriedades físico-químicas, para melhores capacidades de sorção e seletividade, por exemplo. Eles têm sido propostos para promover a separação do CO<sub>2</sub> dos gases de combustão, ou do gás natural, em razão da

considerável diferença de solubilidade entre o CO<sub>2</sub> e os outros gases, como N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>, apresentando elevada seletividade para o CO<sub>2</sub>. (Ruckart *et al.*, 2015)

Apesar de todas as vantagens citadas, os líquidos iônicos apresentam um custo de produção elevado e sua viscosidade, geralmente alta, dificultam sua aplicação em larga escala. Com o objetivo de viabilizar a utilização dos líquidos iônicos, podem ser utilizadas técnicas de imobilização para incorporação dessa classe de compostos em matrizes sólidas, através de ligações químicas ou interações físicas. A utilização de polímeros, comercialmente disponíveis, como matriz polimérica se mostra como uma alternativa viável e promissora para sua aplicação nos processos de captura de CO<sub>2</sub>, utilizando como método a separação de gases por membranas.

O processo de separação por membranas apresenta diversas vantagens, sendo os equipamentos compactos, com método simples e energeticamente eficiente. Apesar das membranas poliméricas já serem consolidadas no mercado para diversas aplicações, estas não se mostram suficientemente eficientes para os processos de separação de gases. Por esta razão, o desenvolvimento de novas membranas que apresentem um desempenho satisfatório na captura de CO<sub>2</sub> é pertinente. Dessa forma, as membranas de matriz mista (MMM) se mostram como uma boa alternativa por terem a capacidade de aliar benefícios inerentes aos polímeros e aos líquidos iônicos. (Sunderhus, 2019)

## 1.2. Objetivos

Este trabalho tem como principal objetivo sintetizar e caracterizar membranas de matrizes mistas formadas a partir dos polímeros poliuretano, PEBA1657 ou PEBA2533, com a incorporação de líquido iônico com cátion imidazólico e ânion NTf<sub>2</sub><sup>-</sup>, em processos de separação de gases visando a captura de CO<sub>2</sub>. Os objetivos específicos pretendidos nesta pesquisa são:

- A síntese do líquido iônico utilizando o cátion imidazólico e o ânion NTf<sub>2</sub><sup>-</sup>, funcionalizado com grupamento amino terciário, e sua posterior caracterização para viabilizar sua incorporação nas membranas.

- A obtenção de filmes, definidos como membranas densas de matrizes mistas, formados a partir dos diferentes polímeros (poliuretano, PEBA1657 ou PEBA2533) e da incorporação do líquido iônico na sua estrutura, nas concentrações de 0, 20 e 60 %(m/m).
- A caracterização das membranas de matrizes mistas sintetizadas e avaliação dos efeitos da incorporação do líquido iônico na sua estrutura e estabilidade térmica, a partir das técnicas de FTIR, MEV e TGA.
- A realização dos ensaios de permeação de gases nos filmes sintetizados, utilizando os gases CO<sub>2</sub> e N<sub>2</sub>, para obtenção dos parâmetros de permeabilidade e seletividade relativa ( $\alpha$  CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>) de cada membrana.
- Uma avaliação comparativa dos polímeros utilizados e da incorporação do líquido iônico na estrutura da matriz polimérica, visando uma otimização dos processos de separação de gases por membranas para a aplicação específica de captura de CO<sub>2</sub>.

## 2

### Revisão Bibliográfica

#### 2.1. Captura de CO<sub>2</sub>

O processo que envolve desde a captura do carbono até o seu armazenamento final é denominado *Carbon Capture and Storage (CCS)* e é compreendido como o conjunto de técnicas que visam a redução das emissões de gás carbônico. Existem diversas etapas nesse processo como a captura, compressão, transporte e o armazenamento de CO<sub>2</sub>. Este trabalho estuda a etapa de captura do CO<sub>2</sub>, porém é imprescindível entender as etapas que antecedem e sucedem esse processo.

Os principais processos utilizados para recuperação e captura de CO<sub>2</sub> são a partir do tratamento de gases de combustão e do processamento do gás natural. O primeiro, envolve a queima de combustíveis fósseis e pode ser dividido em diferentes tecnologias associadas à combustão: pré-combustão, pós-combustão e oxicomustão. Esses processos estão esquematizados na figura 2.1.

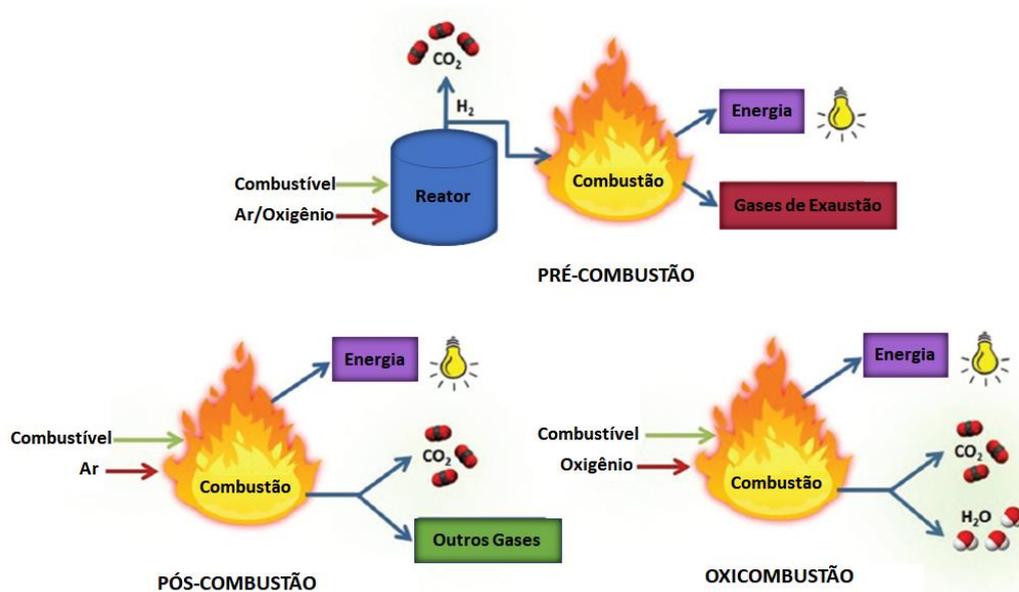


Figura 2.1: Esquema dos processos de captura de CO<sub>2</sub>.

Fonte: Adaptado de Zulfiqar *et al.* (2015)

### 2.1.1. Pré-combustão

O processo da pré-combustão compreende a captura de CO<sub>2</sub> antes da queima do combustível fóssil, onde a corrente gasosa que será tratada apresenta elevada concentração de gás carbônico, devido à ausência de outros gases de combustão diluídos em sua corrente.

O combustível reage com oxigênio puro, e normalmente com vapor d'água, produzindo um gás de síntese também chamado de *syngas*, composto por monóxido de carbono (CO) e hidrogênio (H<sub>2</sub>). A partir do *syngas*, reações são realizadas a fim de converter todo o CO presente em CO<sub>2</sub>, por meio de reformas de vapor e oxidação parcial, e gerando mais gás hidrogênio. Por fim, os gases são separados e o H<sub>2</sub> produzido no processo pode ser utilizado como fonte de energia, enquanto o CO<sub>2</sub> é capturado.

Apesar de ser um processo consolidado na indústria para produção de hidrogênio, as principais desvantagens da pré-combustão estão associadas ao elevado custo de investimento, impedindo sua utilização em plantas de produção de energia. Além disso, ocorre perda de eficiência nos reatores do processo. As tecnologias de separação de CO<sub>2</sub>, empregadas nesse processo, são absorção, química e física, adsorção, separação criogênica e permeação em membranas poliméricas. (Duczinski, 2018)

### 2.1.2. Pós-Combustão

No processo da pós-combustão, o dióxido de carbono é capturado após a queima de combustíveis fósseis, geralmente em processos para obtenção de energia. Dessa forma, além de energia gerada, um gás de exaustão constituído por diversos gases é produzido.

O processo é amplamente utilizado em centrais de energia elétrica, onde fontes de emissão de CO<sub>2</sub> queimam grandes quantidades de combustíveis (geralmente carvão e gás natural) diretamente com o ar, tornando esse procedimento economicamente barato. Em consequência disso, a corrente gasosa produzida contém diversos tipos de impurezas, além de componentes indesejáveis em pequenas concentrações. Esse gás produzido normalmente é composto de CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, além de SO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub> e outros contaminantes.

Diferentemente da pré-combustão, nesse caso são produzidos grandes volumes dessa mistura, e o CO<sub>2</sub> normalmente encontra-se em baixas concentrações, fator este que é um importante limitante desse processo. (Alfaia, 2015)

A pós-combustão apresenta a tecnologia mais consolidada e versátil para captura de CO<sub>2</sub>, apesar de requerir elevado consumo de energia térmica no processo. O principal processo de separação do CO<sub>2</sub> utilizado é a absorção através de solventes químicos, devido a sua eficiência e seletividade. Apesar disso, outras formas de separação vêm sendo testadas como *chemical looping*, adsorventes sólidos e membranas.

### 2.1.3. Oxicombustão

O processo da oxicombustão, como o nome sugere, difere dos outros processos por utilizar oxigênio gasoso de elevada pureza em vez de ar na queima de combustíveis fósseis para obtenção de energia. Para isso, ocorre um processo preliminar que consiste na separação do oxigênio da corrente de ar numa planta de separação criogênica.

A queima do combustível ocorre, então, na presença de gás oxigênio, gerando um gás de combustão constituído praticamente de CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O, que são facilmente separados pela condensação da água. Dessa forma, o gás produzido apresenta elevada concentração de CO<sub>2</sub>, além de não apresentar em sua corrente N<sub>2</sub>, compostos de enxofre e partículas de outros materiais. Portanto, esse processo tem como principal vantagem a redução do volume do gás devido a ausência de nitrogênio, o que diminui o tamanho dos equipamentos requeridos e não gera a produção de óxidos de nitrogênio (NO<sub>x</sub>), extremamente nocivos.

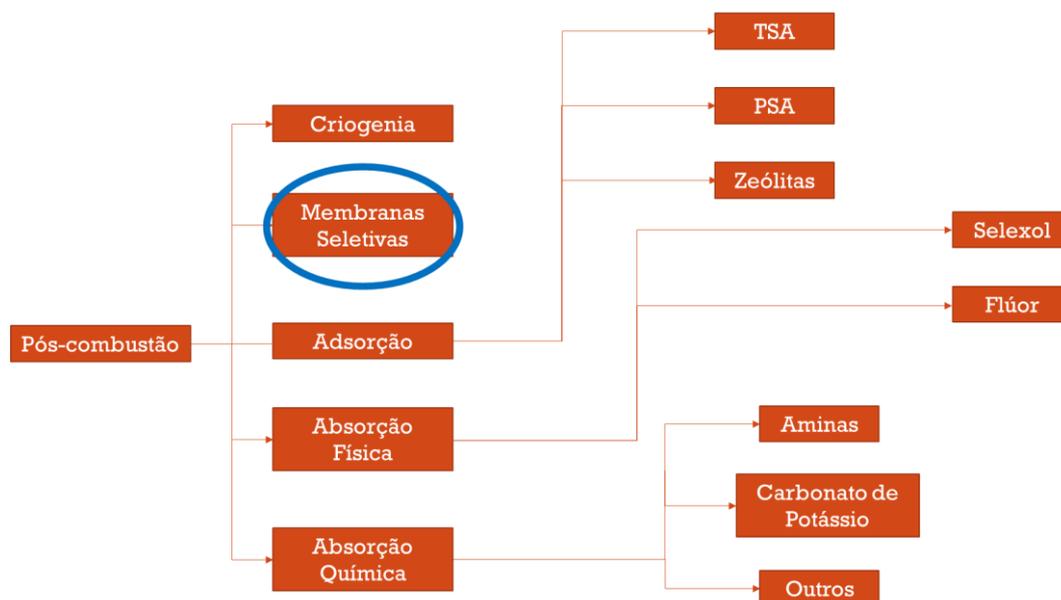
Apesar do desenvolvimento de técnicas para minimizar os custos de operação, o oxigênio necessário para esta técnica aumenta consideravelmente esses custos. Os principais elementos presentes numa planta de oxicombustão consistem em: unidades de produção de oxigênio, combustão e geração de calor, além do tratamento de gás e purificação do CO<sub>2</sub>. (Olajire, 2010)

A escolha da tecnologia adequada para cada processo depende da fonte de combustível utilizada, ou seja, de sua origem. As diferentes concentrações de CO<sub>2</sub> e impurezas na corrente gasosa são alguns dos fatores que afetam

diretamente o processo. A eficiência e a seletividade do CO<sub>2</sub> são parâmetros de processo de extrema importância que influenciam diretamente na escolha do processo de separação para operar em uma planta de captura de CO<sub>2</sub>. (Duczinski, 2018)

## 2.2. Processos de Separação por Membranas

Como visto, a partir dos diferentes processos de captura de CO<sub>2</sub> (pré-combustão, pós-combustão e oxicomustão), existem diversos métodos de separação de gases que podem ser aplicados na captura de dióxido de carbono. Podemos citar como exemplo: membranas seletivas, adsorção, absorção física e química e separação criogênica; que estão esquematizados na figura 2.2. Este trabalho estuda a separação de CO<sub>2</sub> a partir de processos de pós-combustão, mais especificamente, as membranas seletivas.



**Figura 2.2:** Tecnologias baseadas na pós-combustão para separação de CO<sub>2</sub>.

**Fonte:** Adaptado de Lopez. (2010)

Os processos de separação com membranas (PSM) são capazes de contornar as limitações dos processos convencionais e atingiram o estado de processos comerciais devido a uma série de vantagens inerentes a esta

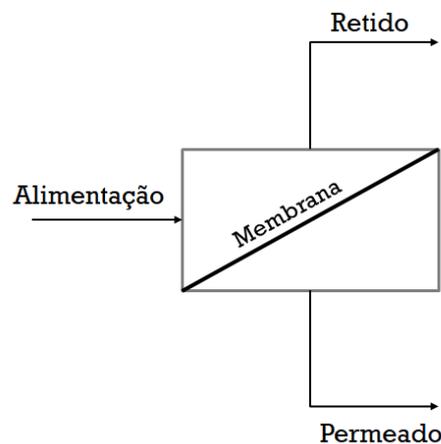
tecnologia. Algumas dessas vantagens são especificadas a seguir: (Ferraz *et al.*, 2007)

- Alta eficiência energética: de maneira geral, promovem a separação sem que ocorra mudança de fase. Dessa forma, são processos energeticamente favoráveis promovendo a economia de energia.
- Seletividade: como a separação é dada pela diferença entre as propriedades dos componentes na mistura, funciona como uma importante característica nos PSM. Essas diferenças podem ser de tamanho, forma, afinidade, carga elétrica, solubilidade e difusividade.
- Condições brandas de operação: são geralmente conduzidos em temperatura ambiente, sendo indicados na separação de misturas com compostos termolábeis.
- Simplicidade de operação e escalonamento: os sistemas são modulares e os dados para dimensionamento de uma planta podem ser obtidos a partir de equipamentos pilotos com módulos de membrana de mesma dimensão dos utilizados industrialmente. Além disso, a operação dos equipamentos é simples e não intensiva em mão de obra.

Os PSM apresentam uma vasta gama de aplicações em diferentes setores de atividade na indústria química, na área médica, passando pela biotecnologia, indústria alimentícia e farmacêutica, além do tratamento de águas industriais e municipais. Como exemplo, podemos citar algumas aplicações nesses diferentes setores citados: o fracionamento de ar na indústria química, a purificação de enzimas e o fracionamento de proteínas nos ramos biotecnológicos e farmacêuticos, a clarificação e a desalcoolização de vinhos e cervejas na indústria alimentícia, a dessalinização e o tratamento de esgotos municipais na área de tratamento de águas, a separação óleo-água em tratamentos de despejos industriais e a hemodiálise na medicina. (Habert *et al.*, 2006)

### 2.2.1. Definição e Estrutura

Uma membrana pode ser definida como uma fina camada semipermeável que atua como barreira seletiva entre duas fases, como esquematizado na figura 2.3. Ela atua restringindo a passagem, total ou parcial, de uma ou mais espécies presentes na alimentação. A partir da corrente de alimentação, são geradas duas correntes distintas: a do permeado, composta pelo que foi filtrado através da membrana; e a do retido, compostas pelas espécies retidas pela membrana.

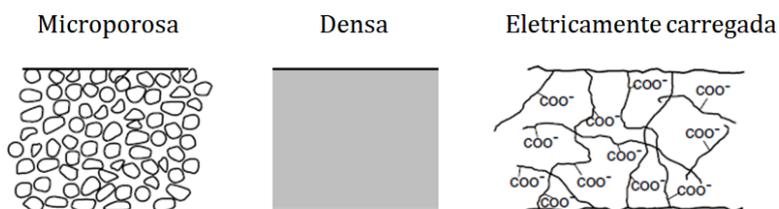


**Figura 2.3:** Representação do esquema de separação por membranas.

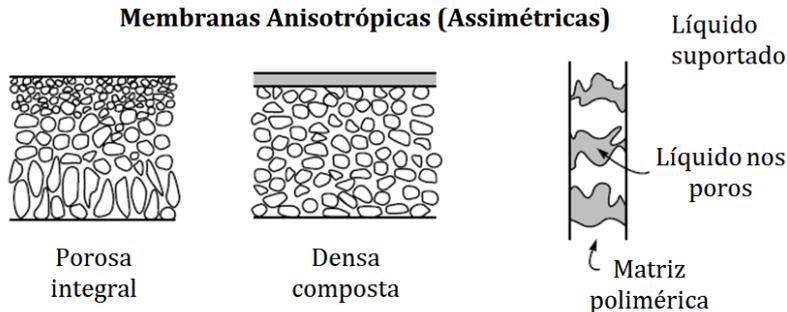
De acordo com a sua morfologia, as membranas podem ser classificadas como: densas ou porosas, anisotrópicas ou isotrópicas e compostas ou integrais. A figura 2.4 mostra as morfologias mais comuns de membranas comerciais.

A membrana é denominada densa (não-porosa) ou porosa de acordo com sua superfície que está em contato com a mistura a ser separada, ou seja, leva em consideração a presença ou não de poros em sua estrutura. Os componentes dos gases na membrana porosa são separados em função da diferença de tamanho de suas moléculas, enquanto na membrana densa são separados através de um mecanismo de difusão de massa.

### Membranas Isotrópicas (Simétricas)



### Membranas Anisotrópicas (Assimétricas)



**Figura 2.4:** Diagrama esquemático dos principais tipos de membranas.

**Fonte:** Adaptado de Baker (2004).

A partir da classificação anterior, em ambos os casos, as membranas podem apresentar variações na sua morfologia ao longo de sua espessura, sendo então denominadas isotrópicas (simétricas) ou anisotrópicas (assimétricas). Por fim, podem ser ainda integrais, quando apenas um material (polímero) é utilizado no seu preparo, ou composta, quando o material do suporte poroso é diferente da camada seletiva na superfície (pele). (Baker, 2004)

Com relação à sua geometria, as membranas podem ser planas ou cilíndricas. A geometria cilíndrica dá origem aos módulos de membrana dos tipos: tubular, capilar e de fibra oca. Já as membranas planas são acondicionadas em módulos de permeação do tipo placa/quadro e espiral.

As membranas comerciais são fabricadas a partir de duas classes de materiais: orgânico e inorgânico. Os materiais orgânicos são, em sua maioria, os polímeros e apresentam menor custo de produção. Já os materiais inorgânicos podem ser constituídos de metais e cerâmicas, que possibilitam uma maior vida útil e limpezas mais eficientes. Existem ainda as membranas de matrizes mistas, compostas de uma fase contínua, geralmente um polímero, e uma fase dispersa, que pode ser tanto orgânica como inorgânica, de acordo com sua aplicação. (Habert, 2006)

As membranas mais utilizadas para a separação de gases são as membranas densas e as anisotrópicas compostas, pois permitem um fluxo maior de permeado, já que a separação não ocorre por exclusão de tamanho, e sim através do modelo de sorção-difusão, que será discutido a seguir.

### 2.2.2. Permeação de Gases

A permeação de gás através de membranas é dada pelo transporte que ocorre a partir de uma força motriz que age sobre o sistema. A força motriz é o gradiente de potencial químico, expresso pela diferença de pressão parcial dos componentes entre ambos os lados da membrana. Dessa forma, os componentes são transferidos do lado de maior pressão parcial para o lado de menor pressão parcial.

Na alimentação da membrana, uma mistura gasosa a uma elevada pressão é colocada em contato com a superfície da membrana que é seletivamente mais permeável a um dos componentes da mistura, tornando o permeado mais rico nessa espécie. Dessa forma, na saída do módulo da membrana existem duas correntes: o permeado e o retido, como visto anteriormente.

As propriedades para separação de gás de uma membrana são controladas pelo material e pela morfologia das membranas. Um dos fatores fundamentais que influenciam na sua escolha é a melhoria das propriedades intrínsecas do material (polímero) do qual a membrana é formada. As características que ditam o desempenho da membrana e sua viabilidade econômica são:

- Permeabilidade: é uma medida do fluxo de gás através da membrana. Determina a área de membrana necessária para uma determinada vazão.

- Seletividade: mede a preferência na passagem de um gás pela membrana em detrimento dos outros. Possui impacto direto sobre a capacidade de recuperação de determinado componente e indireto sobre a área de membrana requerida e a vazão de alimentação necessária.
- Tempo de vida: influencia nos custos de manutenção do processo.

Embora as membranas porosas sejam tema de pesquisa de considerável interesse, atualmente todas as separações de gases por membranas, em escala comercial, são realizadas em matriz polimérica densa. Isso se deve ao fato de que membranas porosas, em sua maioria, não funcionam como barreira seletiva para moléculas cujos tamanhos são de ordem de magnitude muito próximos. Os fatores que permitem o transporte dos permeantes através do filme denso são a mobilidade segmental das cadeias poliméricas e a presença de volumes livres.

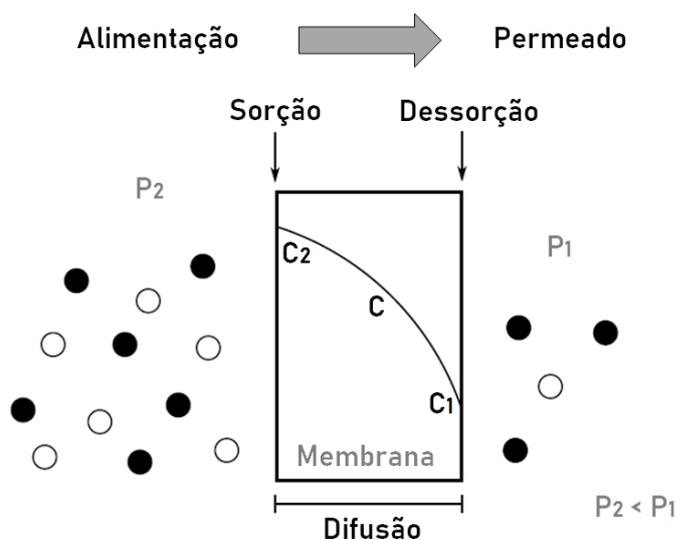
Além disso, uma vez que o fluxo através das membranas é inversamente proporcional a sua espessura, e a seletividade não depende da espessura, é de grande interesse que a camada densa seja o mais fina possível.

O processo de separação de misturas gasosas com membranas poliméricas densas é uma das ramificações da tecnologia de maior crescimento. A partir do desenvolvimento de membranas que apresentem maiores seletividades e fluxos, podendo substituir processos de separação convencionais. Atualmente, as aplicações industriais mais importantes são: a remoção de CO<sub>2</sub> de gás natural, a separação de hidrogênio de nitrogênio, a produção de N<sub>2</sub> a partir de correntes de ar, separação de argônio e metano em plantas de amônia, separação CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> de gás de síntese de carvão, etc.

- **Modelo Sorção-Difusão**

O transporte de espécies através de membranas poliméricas densas se dá pelo mecanismo de sorção-difusão, proposto originalmente por Graham, em 1866. A figura X representa esquematicamente o mecanismo de transporte para membranas densas. Esse modelo utilizado pode ser dividido em três etapas fundamentais:

1. Sorção: solubilização das moléculas do gás na superfície da membrana.
2. Difusão: difusão das espécies dissolvidas através da matriz polimérica da membrana.
3. Dessorção: a dessorção das espécies dissolvidas no lado de menor pressão parcial (permeado).



**Figura 2.5:** Mecanismo de Sorção-Difusão.

**Fonte:** Adaptado de Sunderhus (2019) e Habert *et al.* (2006).

As duas primeiras etapas, sorção e difusão, são as determinantes para o transporte através da membrana e definem sua capacidade seletiva. Por sua vez, a etapa da dessorção normalmente não representa uma resistência significativa ao processo, desde que a pressão do lado do permeado seja baixa o suficiente para garantir que os permeantes passem rapidamente para o permeado.

A etapa de sorção, de natureza termodinâmica, está relacionada ao equilíbrio termodinâmico entre as fases fluida (corrente gasosa) e polimérica (membrana) e depende da afinidade das espécies na fase fluida com o material polimérico. Na etapa de sorção, pode ocorrer o aumento de volume da matriz da membrana, fenômeno conhecido como plastificação, em que ocorre uma reestruturação do polímero devido ao afastamento das suas cadeias. Dessa forma, a difusão dos penetrantes é facilitada, causando um aumento no fluxo do

permeado, e uma conseqüente redução na capacidade seletiva da membrana. (Oliveira, 2012)

A etapa da difusão, de natureza cinética, descreve um fenômeno que está relacionado com a mobilidade da espécie permeante na matriz polimérica e a mobilidade segmental das cadeias poliméricas. A difusão depende da natureza química das cadeias poliméricas que constituem a membrana, da estrutura física da membrana, das propriedades físico-químicas da mistura a ser separada e das interações permeante-permeante e permeante-membrana. (Feng e Huang, 1997)

O equacionamento do transporte de gases através de membranas será descrito a seguir baseado nas descrições matemáticas de Baker (2004).

Uma medida quantitativa de transporte de gás é o fluxo de um determinado componente (ou taxa de permeação) através da membrana, que é definido como o número de moléculas que passam através de uma unidade de área por unidade de tempo e é descrito segundo a primeira Lei de Fick:

$$J_i = \frac{Q_i}{At} \quad (2.1)$$

onde,  $Q_i$  é a quantidade de penetrante da espécie  $i$  que passa por uma membrana de área  $A$ , durante um tempo  $t$ .

A Lei de Fick estabelece uma relação linear entre o fluxo da substância através da membrana e o gradiente de concentração entre os dois lados da membrana, o fluxo é dado da seguinte forma:

$$J_i = -D_i \nabla C_i \quad (2.2)$$

em que  $D_i$  é o coeficiente de difusão, também conhecido como difusividade, do componente  $i$ .

Esta lei é aplicada no estado estacionário, que é atingido quando a concentração não varia com o tempo, tornando o fluxo constante. Considerando apenas uma direção de difusão, a direção  $x$ , a relação se simplifica a:

$$J_i = -D_i \frac{\partial C_i}{\partial x} \quad (2.3)$$

Ao integrar para a espessura  $l$  da membrana, entre a alimentação  $A$  e o permeado  $P$ , obtém-se:

$$J_i = D_i \frac{(C_i^A - C_i^P)}{l} \quad (2.4)$$

A concentração local do gás dissolvido na membrana polimérica a uma dada temperatura, pode ser relacionada à pressão pela Lei de Henry:

$$C_i = S_i p_i \quad (2.5)$$

onde  $p_i$  é a pressão parcial e  $S_i$  é o coeficiente de solubilidade, ou coeficiente de sorção, da membrana.

O coeficiente de sorção está relacionado à termodinâmica, ou seja, depende das interações polímero-penetrante e da condensabilidade do gás. A lei de Henry apresentada na Equação (2.5) é válida para baixas pressões e gás ideal, pois nessas condições o coeficiente de solubilidade não varia significativamente com a concentração. Combinando as Equações (2.4) e (2.5), obtemos:

$$J_i = D_i S_i \frac{(p_i^A - p_i^P)}{l} \quad (2.6)$$

A permeabilidade é medida através de seu coeficiente de permeabilidade  $P$ , que é definido como o produto dos coeficientes de difusão e sorção,  $D_i S_i$ :

$$P_i = D_i S_i \quad (2.7)$$

O desempenho de membranas de diferentes materiais é comumente comparado usando a propriedade do material independente da espessura, a permeabilidade  $P$ . Combinando as Equações (2.6) e (2.7), obtemos a seguinte equação para permeabilidade:

$$P_i = \frac{J_i \cdot l}{(p_i^A - p_i^P)} \quad (2.8)$$

A permeabilidade de membranas densas é geralmente expressa em Barrer:

$$1 \text{ Barrer} = 1 \cdot 10^{-10} \frac{\text{cm}^3(\text{CNTP}) \cdot \text{cm}}{\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg}}$$

Um outro importante parâmetro de desempenho no processo de permeação de gases é a seletividade da membrana. No caso de testes realizados utilizando gases puros, pode-se calcular a seletividade ideal da membrana  $\alpha_{ij}^{ideal}$ , que avalia a eficiência com que o filme polimérico discrimina dois permeantes

distintos,  $i$  e  $j$ , e é definida como a razão entre as permeabilidades desses componentes na membrana:

$$\alpha_{ij}^{ideal} = \frac{P_i}{P_j} \quad (2.9)$$

Já em casos que a permeação utiliza uma mistura de gases, a seletividade se dá pela relação entre as concentrações dos componentes  $i$  e  $j$ :

$$\alpha_{ij} = \frac{C_i^P / C_j^P}{C_i^A / C_j^A} \quad (2.10)$$

onde estão esquematizadas as concentrações das espécies  $i$  e  $j$  no lado da alimentação,  $A$ , e no lado do permeado,  $P$ .

### 2.2.3. Membranas de Matriz Mista

A escolha do material a ser utilizado na síntese de uma membrana deve ser feita levando-se em consideração alguns aspectos fundamentais: sua aplicação, a mistura de gases a que será submetida e o objetivo do processo. O desempenho da membrana deve então ser avaliado com relação às condições de operação, resistência mecânica e sua durabilidade. (Caputo, 2013)

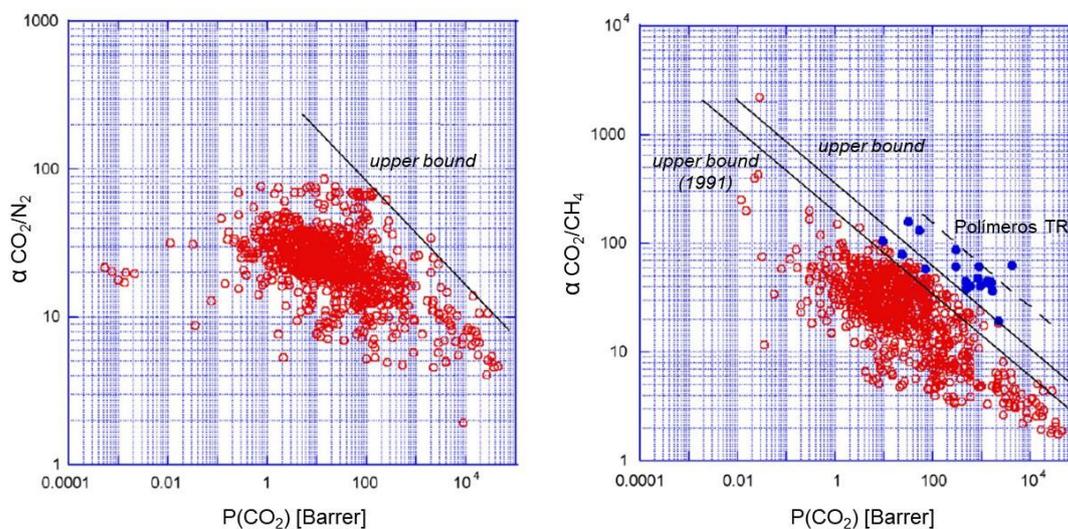
O objetivo principal ao desenvolver um novo material para ser utilizado como membrana é alcançar um ponto em que o processo de separação de uma mistura binária seja de alto desempenho e economicamente viável, através de elevadas seletividade e permeabilidade. (Robeson, 2008)

Como visto, a área requerida para uma dada separação é inversamente proporcional à permeabilidade da membrana. Dessa forma, um almejado aumento da permeabilidade conduz a uma conseqüente diminuição nos custos do processo. Além disso, os materiais para fabricação de membranas precisam ser térmica e quimicamente robustos a fim de resistir à plastificação e aos efeitos de envelhecimento, garantindo desempenhos satisfatórios por um longo período de tempo. (Ahn *et al.*, 2007)

Na permeação de gases, membranas de materiais inorgânicos normalmente apresentam um melhor desempenho que as membranas poliméricas. Apesar disso, as membranas inorgânicas exigem maiores

investimentos e um custo de operação elevado, pois são caras, quebradiças e difíceis de serem preparadas de maneira reprodutível, além de possuírem uma baixa relação superfície-volume. Esses fatores em conjunto, tornam a aplicação de membranas poliméricas muito mais atrativa no âmbito industrial. (Freeman e Yampolskii, 2011)

Do ponto de vista da seletividade e permeabilidade, Robeson (1991) agrupou um grande número de dados de pesquisas de permeação para diferentes membranas poliméricas, mostrando que para moléculas gasosas pequenas (como  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $H_2$ ,  $CO_2$  e  $CH_4$ ) existe um limite superior de desempenho (*upper bound*) que relaciona seletividade *versus* permeabilidade. Normalmente as membranas poliméricas passam por um ótimo entre a limitação de permeabilidade e seletividade: com o aumento da seletividade, a permeabilidade diminui, e vice-versa. Em 2008, essa análise foi atualizada e os diagramas de Robeson que relacionam a permeabilidade de  $CO_2$  *versus* seletividade de membranas poliméricas para as misturas  $CO_2/N_2$  e  $CO_2/CH_4$ , podem ser vistos na figura 2.6.



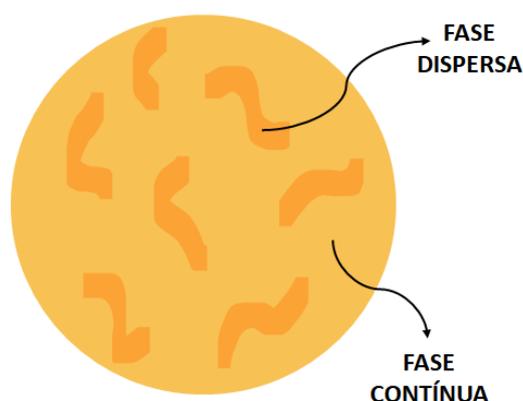
**Figura 2.6:** Diagrama *upper bound* para separação de  $CO_2/N_2$  e  $CO_2/CH_4$ , respectivamente. (Polímeros TR: Polímeros termicamente rearranjados)

**Fonte:** Adaptado de Robeson (2008).

Apesar de todas as vantagens já citadas, as membranas poliméricas convencionais não são capazes de ultrapassar o limite de Robeson (relação entre a permeabilidade e a seletividade). Os polímeros normalmente apresentam altas

seletividades acompanhadas por baixas permeabilidades, e vice-versa. Devido à necessidade de membranas mais eficientes que as convencionais, desenvolveram-se as membranas de matriz mista (MMM).

As MMM, também conhecidas como membranas híbridas, são caracterizadas por serem formadas por uma fase contínua (geralmente um polímero orgânico) em que estão dispersas uma ou mais fases de natureza distinta. A figura 2.7 mostra a representação esquemática de uma membrana de matriz mista.



**Figura 2.7:** Representação das fases da membrana de matriz mista.

Durante as últimas décadas, várias soluções têm sido propostas para aumentar o desempenho de membranas poliméricas. A combinação de dois materiais permite melhorar a permeabilidade e a seletividade das membranas com o uso da fase dispersa, além de garantir a fácil produção característica das membranas poliméricas. A estrutura química, a superfície e a distribuição de tamanho das partículas são as variáveis mais importantes em relação ao material a ser disperso na matriz. A incompatibilidade das partículas com o polímero e a porosidade são os principais fatores para que, MMM com zeólitas, sílicas ou carvões ativados, por exemplo, não tenham sido implementadas industrialmente. (Rodrigues, 2013)

A utilização de líquidos iônicos em membranas de matrizes mistas como a fase dispersa no polímero em processos de separação de gases tem sido fonte de diversos estudos nos últimos tempos. Os líquidos iônicos permitem uma combinação única de propriedades físico-químicas como elevada solubilidade de  $\text{CO}_2$ , alta seletividade e baixa volatilidade, além de sua síntese ser ajustável às

propriedades físicas e químicas do processo específico. Essa combinação pode trazer novas oportunidades, trazendo maior eficiência energética e se tornando uma boa alternativa para o meio ambiente, se comparado às tecnologias tradicionais de separação de gases. (Dai *et al.*, 2016)

## 2.3. Polímeros

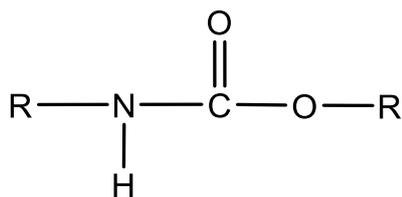
Polímeros são macromoléculas formados pela repetição múltipla de uma ou mais espécies de átomos ou grupos de átomos denominados meros. O número de unidades de repetição desses meros na cadeia polimérica indica o grau de polimerização da macromolécula.

Quanto a sua classificação, podem ser classificados como: homopolímeros ou copolímeros e termofixos ou termoplásticos. A primeira classificação refere-se à presença de uma ou mais unidades monoméricas distintas em sua estrutura. Os copolímeros apresentam dois ou mais monômeros distintos, que podem ser distribuídas ao acaso, em bloco ou enxertados. Já a segunda classificação faz referência às condições de processamento. Os termoplásticos caracterizam-se por poderem ser moldados quando aquecidos, permitindo a movimentação entre as cadeias. Os termofixos, por sua vez, quando aquecidos sofrem uma reação química, não sendo utilizados para síntese de membranas. (Bianco, 1997)

Como visto, os polímeros são o principal material orgânico utilizado para síntese de membranas em processos de separação de gases. Existem diversos tipos de polímeros e, a seguir, serão especificados e detalhados os diferentes polímeros utilizados neste presente trabalho.

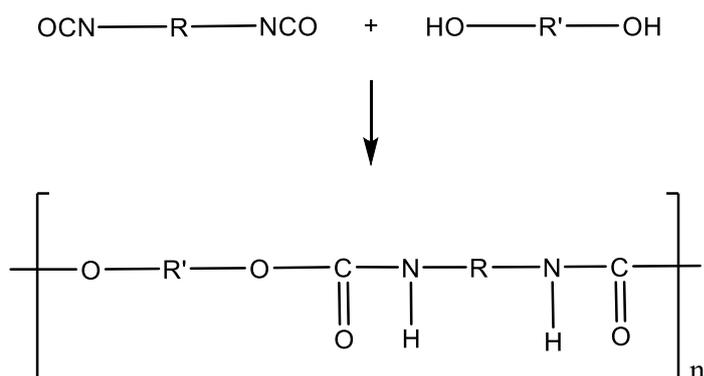
### 2.3.1. Poliuretano

Os poliuretanos (PU) constituem uma importante família de polímeros que apresentam uma ampla gama de aplicações, como em espumas, fibras, adesivos e revestimentos. São matérias poliméricas de grande variedade, que apresentam o grupo uretano como fator em comum, como mostrado na figura 2.8.



**Figura 2.8:** Fórmula estrutural do uretano.

Os poliuretanos são formados a partir da reação de poliisocianatos com compostos hidroxilados (poliol), formando blocos intermediários denominados pré-polímeros. A estes pré-polímeros são adicionados os chamados extensores de cadeia como dióis, trióis ou diaminas de baixa massa molar para extensão da cadeia polimérica, possibilitando a produção de uma ampla variedade de polímeros de elevada massa molar. Na figura 2.9, podemos ver uma reação genérica de formação do poliuretano. (Kricheldorf *et al.*, 2005)



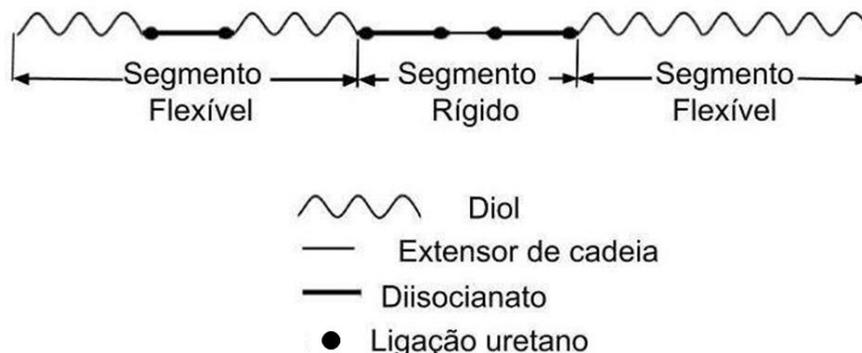
**Figura 2.9:** Reação de formação do poliuretano.

Essa reação produz polímeros lineares, porém, ramificações também podem ser agregadas através de reações secundárias. A natureza dos grupos R e R' controlarão a rigidez do material formado. Essa característica, por sua vez, possui uma enorme influência sobre as propriedades do polímero. (Cowie e Arrighi, 2007)

Os polímeros elastoméricos, como o poliuretano, possuem duas características principais: alta flexibilidade das cadeias poliméricas e existência de reticulações químicas ou físicas. A flexibilidade das cadeias se dá pelo fato de possuírem temperatura de transição vítrea abaixo da temperatura ambiente, o que permite elevada deformação. Por outro lado, as ligações cruzadas impedem o

deslizamento da cadeia, produzindo assim uma deformação plástica. (Kricheldorf *et al.*, 2005)

Além disso, os polímeros elastoméricos podem apresentar uma ou duas fases. Quando em fase única, são constituídos de fase homogênea com a presença de ligações cruzadas, ou reticulações químicas. Já nos sistemas de duas fases, apresentam segmentos rígidos e flexíveis, que são as reticulações físicas, separados por uma interface, onde não se misturam devido a incompatibilidade entre as fases. Os domínios rígidos se mantêm unidos por forças de Van der Waals e ligações de hidrogênio, enquanto que as ligações entre os domínios rígidos e flexíveis não são favorecidas. Esses polímeros são classificados como semicristalinos, onde geralmente possuem duas transições vítreas: uma temperatura mais baixa, associada aos segmentos flexíveis; e uma temperatura mais elevada, referente aos segmentos rígidos. (Alfaia, 2015) Uma representação esquemática destes polímeros segmentados é apresentada na figura 2.10.



**Figura 2.10:** Representação da estrutura do poliuretano com os domínios rígidos e flexíveis.

**Fonte:** Adaptado de Carmo, Silva e Morelli, 2020.

O poliuretano utilizado nesta pesquisa é um polímero comercial baseado em poliéter, tendo o butanodiol como extensor de cadeia. Estudos realizados a partir deste tipo específico de poliuretano confirmam que ele apresenta bons desempenhos para separação de gases, além de ser um material de boa processabilidade. (Sunderhus, 2019)

### 2.3.2. PEBAX®

O PEBAX®, como é conhecido comercialmente, é um copolímero formado por blocos de amida e blocos de poliéter que constitui a classe dos elastômeros termoplásticos (TPE), sendo utilizado em uma vasta gama de aplicações por seu bom desempenho químico, mecânico e de processamento.

Assim como o PU, o PEBAX apresenta um sistema de duas fases, onde possui uma cadeia linear regular formada por segmentos rígidos, representados pela porção de poliamida, e segmentos flexíveis, representados pela porção do poliéter. Na figura 2.11 podemos ver a representação genérica da estrutura do PEBAX.

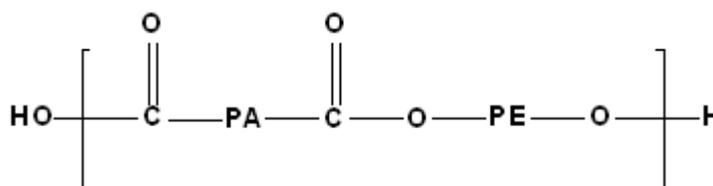
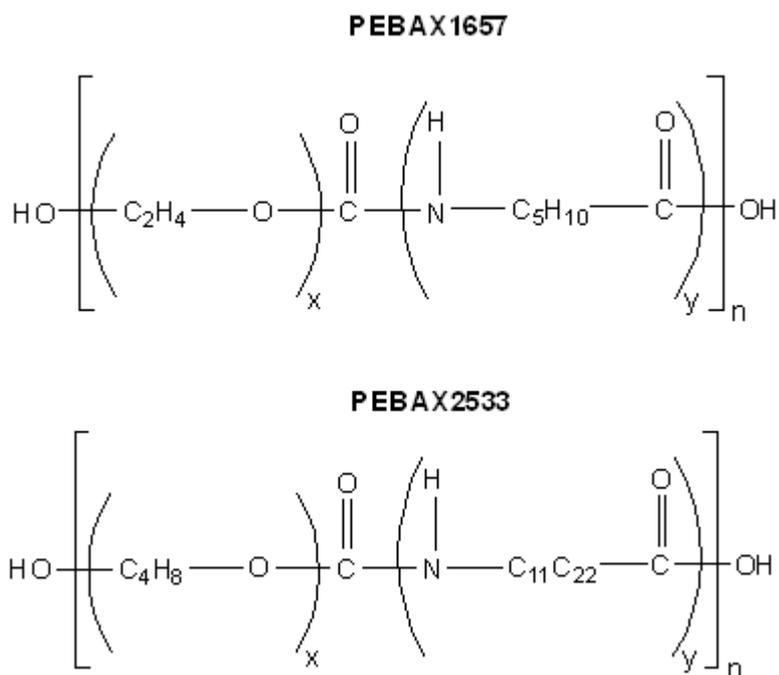


Figura 2.11: Fórmula estrutural do PEBAX.

Neste trabalho, foram utilizados dois tipos de PEBAX: PEBAX1657 e PEBAX2533. Ambos são sintetizados a partir da reação entre dois blocos de polímeros de amida e etileno. A diferença entre eles consiste na natureza, tamanho e na estrutura da cadeia de ambas as porções, poliamida (PA) e polietileno (PE). Os copolímeros do tipo PEBAX são formados a partir da reação de uma poliamida (PA-6 e PA-12) com um poli(óxido de etileno) (PEO e PTMO). Na figura 2.12 podemos ver a comparação das duas estruturas: PEBAX1657 e PEBAX2533, respectivamente.



**Figura 2.12:** Esquema da estrutura do PEBAX1657 e PEBAX2533.

Para efeitos comparativos, existem algumas propriedades físico-químicas para relacionar esses dois tipos de PEBAX, como a natureza dos componentes que o compõem, a porcentagem de cada bloco (PA e PE) em sua estrutura, a temperatura de fusão cristalina ( $T_m$ ) e a entalpia de fusão dos polímeros puros ( $\Delta H_m$ ). Na Tabela 2.1 podemos ver essas propriedades.

**Tabela 2.1:** Propriedades e estrutura dos copolímeros do tipo PEBAX.

	<b>PEBAX1657</b>		<b>PEBAX2533</b>	
	PE	PA	PE	PA
<b>Estrutura</b>	-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -O-	-NH-C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> -CO-	-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> -O-	-NH-C <sub>11</sub> H <sub>22</sub> -CO-
<b>Bloco (% m/m)</b>	60	40	80	20
<b>T<sub>m</sub> (°C)</b>	62-76	215-272	35-60	178-187
<b>ΔH<sub>m</sub> (J.g<sup>-1</sup>)</b>	167-267	190-278	172-200	95

**Fonte:** Adaptado de Bernardo *et al.*, 2012.

## 2.4. Líquidos Iônicos

Líquidos Iônicos (LIs) são compostos iônicos caracterizados por apresentarem ponto de fusão abaixo de 100°C. São também conhecidos como sais fundidos, eletrólitos líquidos, fluidos iônicos, entre outras nomenclaturas, para definir sais que formam líquidos estáveis. Por apresentarem algumas propriedades específicas, como sua baixa viscosidade, foi necessário a criação de um termo que diferenciasse da definição clássica de sais fundidos, que são compostos iônicos com elevado ponto de fusão, alta viscosidade e caracterizados por um meio altamente corrosivo. (Wasserscheid, 2008)

Por convenção, definiu-se então que qualquer sal orgânico que seja líquido abaixo de 100°C é considerado um líquido iônico. Além disso, se o LI apresentar o ponto de fusão abaixo da temperatura ambiente, receberá uma nomenclatura específica e será chamado de líquido iônico à temperatura ambiente, ou *Room Temperature Ionic Liquids* (RTILs). (Vega et al., 2010)

Os LIs são amplamente utilizados como solventes em processos químicos para síntese e catálise, sendo apresentados como uma alternativa aos solventes clássicos, representados pela água e solventes orgânicos, como tolueno e diclorometano, por exemplo. São compostos facilmente reciclados, não inflamáveis, com pressão de vapor praticamente irrelevante e possuem a versatilidade de solubilizar compostos orgânicos, inorgânicos e polímeros. Dessa forma, apresentam um enorme potencial como solvente verde na atual busca pela diminuição de impactos ambientais e acúmulo de resíduos químicos. (Silva, 2004)

Apesar de serem um material interessante, os LIs têm como desvantagem seu alto custo e a sua elevada viscosidade quando comparados a solventes usuais, limitando sua transferência de massa. Dessa forma, o desenvolvimento de pesquisas nos processos de separação de gases que tornem os líquidos iônicos mais viáveis do ponto de vista econômico é estimulado cada vez mais. Além disso, a utilização de líquidos iônicos na imobilização em materiais sólidos se torna uma estratégia eficiente e interessante. (Polesso, 2018)

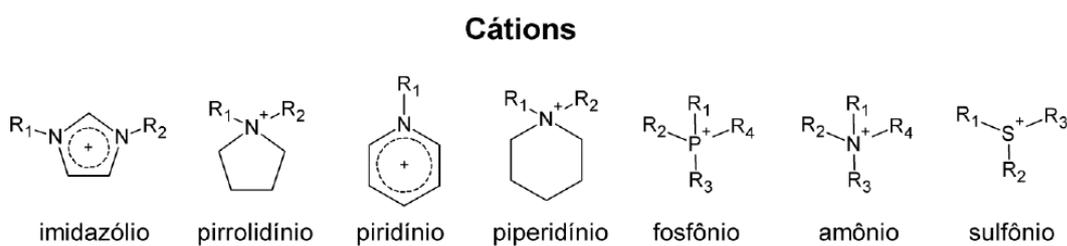
Os líquidos iônicos são conhecidos como “*design solvents*”, devido a possibilidade de projeção e síntese de acordo com as especificidades do processo químico, modelando suas propriedades físico químicas. Dessa forma, permite uma vasta aplicação em processos específicos como reações catalíticas, síntese

orgânica, separação do tipo gás/líquido, construção de nanomateriais e materiais condutores de íons, entre outras. (Vekariya, 2017).

### 2.4.1. Estrutura

A estrutura dos líquidos iônicos é dividida em duas porções: uma positiva (catiônica) e uma negativa (aniônica). Como são sintetizados a partir de diferentes compostos iônicos, criam uma vasta possibilidade de combinações na sua estrutura, aumentando a especificidade das moléculas.

O cátion é a porção positiva da molécula, sendo caracterizado por ser a parte orgânica volumosa e com baixa simetria. Os compostos mais utilizados possuem anéis aromáticos que dispersam a carga positiva pela superfície do composto. Mesmo nos casos em que a carga positiva está concentrada no átomo central (nitrogênio e fósforo), a carga não fica disponível na superfície da molécula. Dessa maneira, o cátion apresenta baixa polarização em sua densidade de carga na superfície das cadeias alquílicas do composto. Na figura 2.13, estão representados alguns dos compostos catiônicos base mais utilizados na síntese de LIs, como o imidazólio, amônio quaternário, piridínio, pirrolidínio e tetra alquil fosfônio; com destaque para o imidazólio, utilizado neste trabalho.

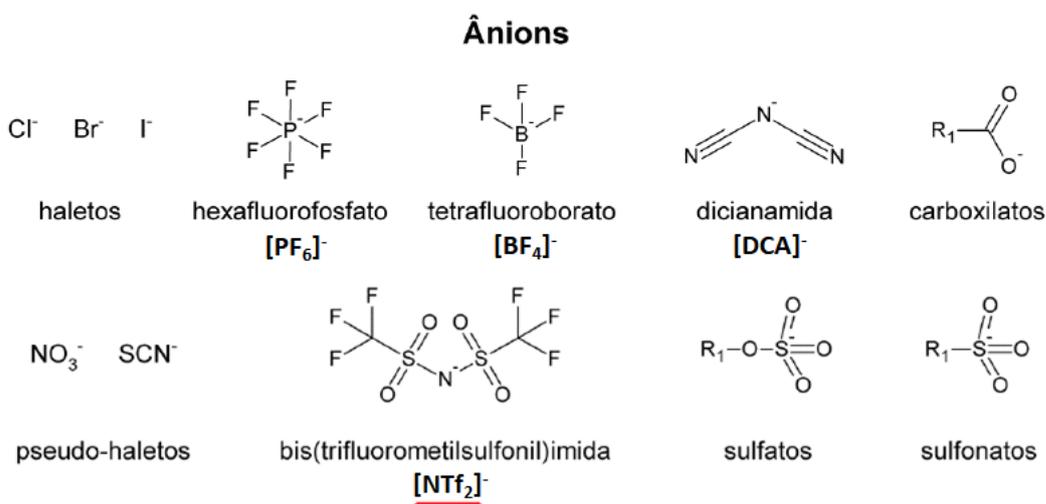


**Figura 2.13:** Estruturas de cátions utilizados em líquidos iônicos para aplicações em captura de CO<sub>2</sub>.

**Fonte:** Adaptado de Lepre (2017).

Já o ânion é a porção negativa da molécula, de tamanho bem menor que o cátion e com formato de elevada simetria. A carga negativa do ânion é dispersa sobre os átomos que estão ligados ao átomo central ou é dispersa por conjugação,

dependendo do caso. O ânion pode ser tanto uma molécula orgânica como inorgânica, variando de acordo com a aplicação. Podem ser divididos em dois grupos: ânions fluorados, como  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{NTf}_2^-$ , etc., e ânions não fluorados, como  $\text{AlCl}_4^-$  e  $\text{DCA}^-$ . Na figura 2.14, é possível ver estes e outros ânions comuns na síntese geral de líquidos iônicos e para captura de  $\text{CO}_2$  especificamente.



**Figura 2.14:** Estruturas de ânions utilizados em líquidos iônicos para aplicações em captura de  $\text{CO}_2$ .

**Fonte:** Adaptado de Dai *et al.* (2016) e Lepre (2017).

Portanto, na formação dos LIs, é fundamental que, tanto o cátion como o ânion, sejam escolhidos de maneira que não apresentem forte polarização da carga em sua superfície. Para que não ocorra agregação dos íons, e conseqüentemente, a formação do cristal. (Silva, 2004)

Além disso, é a porção aniônica da molécula que determina as propriedades fundamentais dos líquidos iônicos, como veremos a seguir.

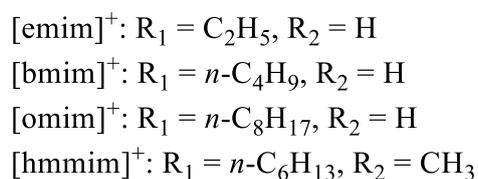
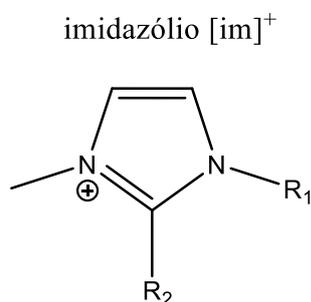
## 2.4.2. Propriedades

Como já mencionado, os líquidos iônicos apresentam propriedades físicas e químicas específicas que os tornam alternativas fundamentais para diversas aplicações tecnológicas em diferentes áreas da química. Do ponto de vista

industrial, muitas das propriedades físicas, como ponto de fusão, densidade e viscosidade; têm relação direta com os equipamentos de um processo. A possibilidade de modulação dessas características, torna os LIs excelentes candidatos. (Zhang *et al.*, 2006)

Algumas propriedades já são características dos LIs de maneira geral, como sua elevada seletividade, baixa volatilidade e pressão de vapor praticamente desprezível. Já outras características, como ponto de fusão, viscosidade, solubilidade e densidade; dependem da natureza dos cátions e ânions presentes em sua estrutura, permitindo a possibilidade de adaptação de algumas propriedades físicas e químicas específicas de acordo com sua aplicação específica. (Dai *et al.*, 2016)

Como a maioria das pesquisas atuais utiliza cátions derivados de imidazólio, assim como os LIs sintetizados para o presente trabalho, a explicação de algumas propriedades e a relação com sua estrutura será baseada nos LIs sintetizados a partir dele. Na figura 2.15, está representada a estrutura de um cátion do tipo imidazólio e suas possíveis estruturas.



**Figura 2.15:** Estrutura do Cátion do tipo Imidazólio.

**Fonte:** Adaptado de Park *et al.* (2015).

- **Pressão de Vapor**

Os líquidos iônicos tendem a não emitir vapores, diferentemente dos solventes orgânicos clássicos, conhecidos como compostos orgânicos voláteis (COVs), como benzeno, tolueno, acetona, etc.. Mesmo a temperaturas próximas da decomposição, sua pressão de vapor é baixa, devido às fortes interações dos íons no líquido. Por isso, podemos dizer que a pressão de vapor dos LIs é desprezível ( $\ll 1$  Pa), sendo uma de suas propriedades que traz um diferencial com relação a solventes tradicionais. (Kabo, 2004)

Como consequência disso, os líquidos iônicos não evaporam no processo de reação (relativamente não voláteis), são inodoros, não geram poluentes e não oferecem riscos à nossa saúde. Em alguns casos, principalmente derivados de imidazólio, os líquidos podem evaporar sob pressão reduzida, mas em geral, são muito difíceis de destilar. (Nascimento, 2017)

De maneira geral, os pesquisadores têm classificado os líquidos iônicos como benéficos ao meio ambiente, sendo incorporado como alternativa aos solventes convencionais na chamada química verde, representando a categoria dos solventes verde.

- **Ponto de Fusão**

O ponto de fusão dos líquidos iônicos pode ser considerada uma das propriedades mais importantes e significativas dessa classe de compostos. O ponto de fusão abaixo da temperatura ambiente, é uma das características mais desejáveis na maioria das aplicações. A faixa de interesse é, portanto, determinada pela fase líquida, em que baixos pontos de fusão e elevadas temperaturas de decomposição são almejados.

Com relação à estrutura e composição do líquido iônico, os fatores que influenciam o ponto de fusão são: o tamanho e a simetria dos íons, as distribuições de cargas, as interações eletrostáticas e as forças de Van der Waals. (Singh & Kumar, 2008)

O ponto de fusão está diretamente relacionado com a energia reticular da molécula, que é medida através do potencial eletrostático. Se os íons são grandes, a distância entre eles é maior e, conseqüentemente, resulta numa menor energia reticular e ponto de fusão. Além do tamanho, a simetria (forma) da molécula também é importante, pois ela tende a impedir o empacotamento eficiente de íons e também contribui para um aumento efetivo da distância entre eles. Assim, os LIs em que há grandes discrepâncias no tamanho e/ou na forma dos íons, apresentam energias reticulares e pontos de fusão menores. (Ramirez, 2014)

### Cátions

Com relação aos cátions, os líquidos iônicos tendem a apresentar cátions volumosos e assimétricos. Esse aumento de tamanho e diminuição de simetria do composto resulta numa maior distribuição da carga, diminuindo a atração entre os íons e a interação intermolecular do cristal. Todos esses fatores juntos, determinam o baixo ponto de fusão dos LIs, tendo influência direta a partir do tamanho e formato de seu cátion.

Esse aumento de tamanho está diretamente relacionado ao comprimento das cadeias alquílicas dos cátions, onde uma pequena variação já traz significativas mudanças no seu ponto de fusão. Um exemplo disso, são os compostos formados pelo cátion 1-alkil-3-metilimidazólio e utilizando os ânions de  $\text{Cl}^-$  e  $\text{BF}_4^-$  como referência, mostrados na tabela 2.2. Quanto maior o tamanho da cadeia alquílica, maior será o número de graus de liberdade, dificultando o empacotamento da rede cristalina e, conseqüentemente, diminuindo seu ponto de fusão.

**Tabela 2.2:** Temperaturas de fusão para compostos com cátions do tipo 1-alkil-3-metilimidazólio e o ânion X

Temperaturas de Fusão (°C)		
Substituinte (alquil)	Ânion	
	$\text{Cl}^-$	$\text{BF}_4^-$
Me	125	103,4
Et	84	15
<i>n</i> -Bu	65	-71
<i>n</i> -C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	50	30/39
<i>n</i> -C <sub>14</sub> H <sub>29</sub>	57	42/130
<i>n</i> -C <sub>16</sub> H <sub>33</sub>	60	50/182

Fonte: Adaptado de Consorti *et al.* (2001)

Além disso, ao observarmos a tabela 2, percebemos que quando os substituintes apresentam mais de 12 carbonos em sua estrutura, ocorre uma inversão na tendência de diminuição no seu ponto de fusão. Isso ocorre devido a formação de mesofases, onde são gerados os chamados cristais líquidos. Esse fenômeno sugere que interações fracas do tipo dipolo induzido criam uma orientação nas cadeias levando a formação de sistemas altamente organizados. (Consorti *et al.*, 2001)

O formato do cátion também tem influência direta no seu ponto de fusão. Ao diminuir a simetria, ocorre um desvio do empacotamento ideal dos íons no estado sólido, diminuindo a energia de ligação entre eles, e, conseqüentemente, seu ponto de fusão. Na tabela 2.3, são mostrados alguns compostos do tipo 1,3-dialquilimidazólio e sua relação de simetria e ponto de fusão. (Silva, 2004)

**Tabela 2.3:** Temperaturas de fusão para compostos com cátions do tipo 1,3-dialquilimidazólio e o ânion Cl e sua relação com a simetria do cátion.

Temperaturas de Fusão (°C)		
	Substituinte (alquil)	
	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>
125	Me	Me
87	Me	Et
65	Me	<i>n</i> -Bu

Fonte: Adaptado de Silva (2004).

## Ânions

Por fim, do ponto de vista do ânion do composto, sua relação com o ponto de fusão do líquido iônico segue o mesmo direcionamento visto para os cátions. Quanto maior for o ânion e menor for a sua simetria, menor será o seu ponto de fusão.

Ânions que possuam maior raio atômico, tendem a diminuir o ponto de fusão do composto, pois induzem uma interação eletrostática menor com um cátion imidazólio. Portanto, a utilização de ânions volumosos ou fluorados (maior raio atômico), criam uma deslocalização da densidade de carga, inibindo sua cristalização e favorecendo a diminuição no ponto de fusão. (Scremin, 2013)

- **Densidade**

De maneira geral, os líquidos iônicos apresentam densidade maior que a da água, e, portanto, acima de  $1 \text{ g/cm}^3$ . É a propriedade física menos influenciada pela variação de temperatura. A presença de contaminantes, como água e haletos, pode interferir na medição de sua densidade, diminuindo o seu valor. Assim como outras propriedades, é influenciada tanto pela natureza do cátion quanto do ânion no composto.

A densidade tende a diminuir com o aumento da cadeia do cátion orgânico, isso ocorre devido ao aumento dos grupos  $-\text{CH}_2-$  que aumentam o volume molar e geram uma diminuição na sua densidade. Em contrapartida, o aumento da simetria do composto e a presença de unidades cíclicas na molécula aumentam sua densidade, pois causam uma diminuição nos graus de liberdade e no volume livre entre as estruturas. (Branco, 2011)

Com relação a presença de haletos, tanto nos cátions como nos ânions, foi observado que o flúor aumenta significativamente a densidade, assim como o iodo e o bromo. Se compararmos líquidos iônicos de mesmo cátion, variando apenas o ânion, quanto maior o ânion, maior será sua densidade. Isso ocorre pois o ânion não influencia nos graus de liberdade da cadeia alquílica do cátion, e, nesse caso, quanto maior a massa, maior a densidade. (Consorti *et al.*, 2001)

- **Viscosidade**

A viscosidade é a propriedade que define a resistência de um fluido em seu escoamento e, quando falamos de líquidos iônicos, essa propriedade depende diretamente de sua aplicação. Quando utilizamos os LIs como solventes, é preferível que apresentem baixa viscosidade, a fim de aumentar a taxa de transferência de massa e minimizar custos de bombeamento e misturas de sistemas líquidos. Entretanto, LIs com elevada viscosidade podem ser utilizados como lubrificantes, por exemplo. (Branco, 2011)

Em geral, os líquidos iônicos apresentam viscosidade relativamente maior que a dos solventes orgânicos clássicos, comparando-se mais com óleos. Em geral, os solventes orgânicos apresentam viscosidade entre 0,2 e 10 cP, enquanto

os líquidos iônicos variam numa ampla faixa, começando em 10 e podendo chegar até  $10^5$  cP. Por exemplo, solventes convencionais como água, acetona e etanol apresentam viscosidades (à 25°C) de 0,89, 0,31 e 1,07 cP, respectivamente; (Freemantle, 2010) enquanto óleos comuns, como o azeite de oliva e óleo de canola, têm viscosidades (à 20°C) de 79,7 e 73,1 cP, respectivamente. (Canciam, 2010)

A viscosidade é determinada pelas interações de Van der Waals e ligações de hidrogênio formadas. Além disso, pode ser drasticamente diminuída pelo aumento da temperatura, adição de pequenas quantidades de solventes e presença de contaminantes, como os halogênios. Deve-se tomar cuidado, pois diferente dos solventes orgânicos, a maioria dos LIs não podem ser purificados por destilação. (Ramirez, 2014)

A estrutura do cátion influencia bastante a viscosidade dos líquidos iônicos. Com o aumento das cadeias alquílicas, ocorre maior ligação intermolecular e, conseqüentemente, um aumento das interações de Van der Waals entre elas, aumentando a viscosidade. A fluoração e a presença de ramificações, pela diminuição da liberdade rotacional, também aumentam a viscosidade dos LIs. (Zhang, 2006)

Por fim, o tamanho e a simetria dos ânions são outros fatores que influenciam a viscosidade. O aumento da simetria de ânions inorgânicos, como  $\text{PF}_6^-$  e  $\text{BF}_4^-$ , em relação aos orgânicos, como  $\text{NTf}_2^-$ , promove um aumento da viscosidade. Além disso, a geometria e a massa molar dos ânions também influenciam na viscosidade dos líquidos iônicos do tipo imidazólio. (Huddleston *et al.*, 2001)

- **Estabilidade Termoquímica**

Os líquidos iônicos apresentam elevada estabilidade térmica, o que se torna um enorme atrativo para aplicações que exijam elevadas temperaturas. A temperatura de decomposição térmica, medida por análise termogravimétrica (TGA), dos líquidos iônicos varia numa faixa de 327 a 427°C, diferentemente dos solventes orgânicos, que dificilmente estão no estado líquido acima de 400°C. (Nascimento, 2017)

A temperatura de decomposição também está diretamente relacionada à estrutura dos líquidos iônicos. Os cátions de imidazólio costumam ter maior estabilidade térmica que os de amônio. Com relação aos ânions, a presença de halogênios na sua composição reduz em até 100°C sua temperatura de decomposição. (Huddleston *et al.*, 2001)

Com relação à estabilidade química dos líquidos iônicos, ela vai depender da natureza dos cátions e ânions, e em cada caso, alguns cuidados específicos podem ser necessários para preservar a integridade desse composto, de acordo com a sua aplicação e condições de processo.

Os líquidos iônicos dos cátions do tipo imidazólio são instáveis quimicamente sob condições básicas, o que está associado à elevada acidez do hidrogênio na posição C2 do anel, podendo ocorrer a desprotonização, com formação de reações laterais e estabilização do carbeno N-heterocíclico. Já LIs com ânions do tipo  $\text{PF}_6^-$  e  $\text{BF}_4^-$ , podem sofrer hidrólise, se decompondo e liberando compostos que são muito corrosivos, como  $\text{HPO}_2\text{F}_2$  e  $\text{HF}$ . (Sowmiah, 2009)

- **Solubilidade/Solvatação**

Como os líquidos iônicos são compostos formados por íons fracamente coordenados, são eletricamente carregados e são conhecidos por serem substâncias altamente polares. São comparados a álcoois de cadeia curta e solventes apróticos, como o DMSO e DMF. Apesar disso, não quer dizer que não sejam capazes de solubilizar compostos apolares, a polaridade do composto vai depender da natureza do soluto e dos íons que compõem o LI, ou seja, de sua constante dielétrica. (Keskin *et al.*, 2007)

A polaridade determina, então, a interação entre o solvente e o soluto, e pode ser definida como a capacidade de solvatação de um solvente. Se compararmos os LIs com solventes orgânicos, eles costumam ser mais polares e terem uma solvatação mais eficaz que os solventes tradicionais. A solvatação por LIs pode ocorrer por diversas interações soluto-solvente: ligações de hidrogênio, forças de Van der Waals, interações iônicas, etc.; dependendo das espécies envolvidas.

Como visto, a melhor forma de se medir a polaridade de um composto é através da constante dielétrica dele. Quanto maior a constante dielétrica, maior a polaridade do composto. Uma escala empírica determina a polaridade da água no valor de 1,00. As polaridades dos compostos derivados de imidazólio estão entre 0,50 e 0,75, que é semelhante aos valores reportados para o etanol e metanol. Em termos de comparação, a polaridade do benzeno é 0,10 e do DMF é 0,4, por exemplo. (Freemantle, 2010)

Dependendo da circunstância, os líquidos iônicos podem agir como doadores ou receptores de ligações de hidrogênio, que tem ligação direta com o caráter ácido ou básico do LI, respectivamente. Dessa forma, são divididos em dois tipos: apróticos (ALIs) e próticos (PLIs). Os ALIs são receptores de prótons, apresentando uma basicidade que é controlada pelo ânion. Já os PLIs, como o nome sugere, possuem prótons dissociáveis, se tornando bons doadores por meio das ligações de hidrogênio. Essa acidez dos PLIs não é muito bem determinada, e parece ser muito mais influenciada pelo caráter básico do ânion, do que pela acidez do cátion em si. Entretanto, o ânion  $\text{NTf}_2^-$ , pode se comportar como um doador de próton, por exemplo. Assim, a acidez e basicidade dos LIs é determinada pela natureza do seu ânion. (Crowhurst *et al.*, 2003)

Dessa forma, conseguimos unir três importantes propriedades dos líquidos iônicos: a polaridade, solubilidade/solvatação e o caráter ácido/básico. A possibilidade de modular um líquido iônico que possa aumentar seu caráter polar ou apolar, dependendo da natureza do soluto, para que esse possa ser perfeitamente solubilizado, ou solvatado, se torna um enorme atrativo.

### 2.4.3. Aplicações de Líquidos Iônicos

Apesar de seus estudos serem mais recentes, os líquidos iônicos já são utilizados em aplicações na indústria química. Suas possíveis aplicações são divididas em três funções principais: como solventes, materiais funcionais e eletrólitos. Eles já são produzidos e comercializados e, de todas as grandes empresas, a Basf é a que apresenta o maior número de aplicações industriais e atua em parceria com pesquisas acadêmicas. (Nascimento, 2017)

Como já foi amplamente discutido, os líquidos iônicos podem ser utilizados como os chamados “solvente verde”, substituindo os solventes clássicos que são

bastante conhecidos. Podem ser aplicados em síntese orgânica, reações enzimáticas, catálises e processos de extração e separação. Além disso, recentes aplicações utilizam os LIs como eletrólitos na produção de baterias de lítio-íon, capacitores, células de combustível, células solares, etc.

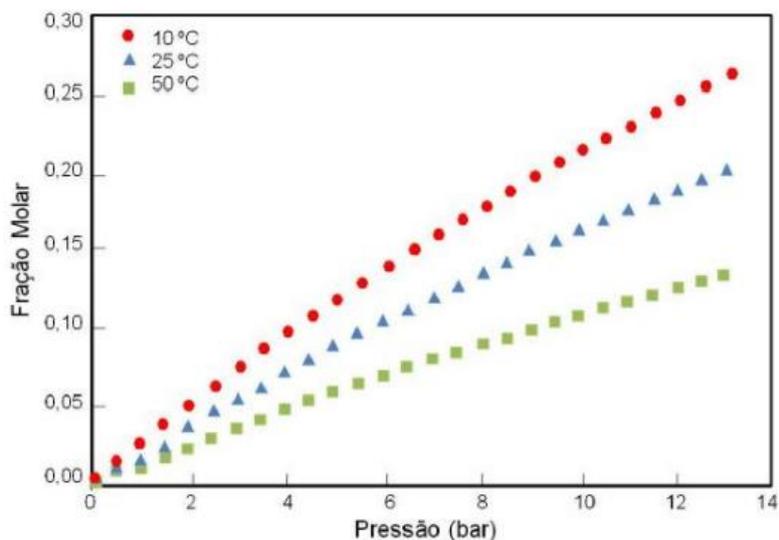
Por fim, a aplicação utilizada neste presente trabalho é a de incorporação em materiais funcionais, que podem ser membranas, lubrificantes, polímeros, cristais líquidos e géis. A utilização dos LIs nesses materiais, pode ser vista como uma fonte de melhoria na sua funcionalidade e otimização de processos já existentes.

#### 2.4.4. Solubilidade e Seletividade de CO<sub>2</sub> em Líquidos Iônicos

Para determinar se um líquido iônico pode ser empregado para processos de captura de CO<sub>2</sub>, deve-se determinar a solubilidade do CO<sub>2</sub> no mesmo. A partir de dados na literatura, é possível verificar a influência dos cátions e ânions, além de propriedades físicas, como temperatura e pressão, na solubilidade de CO<sub>2</sub> nos LIs.

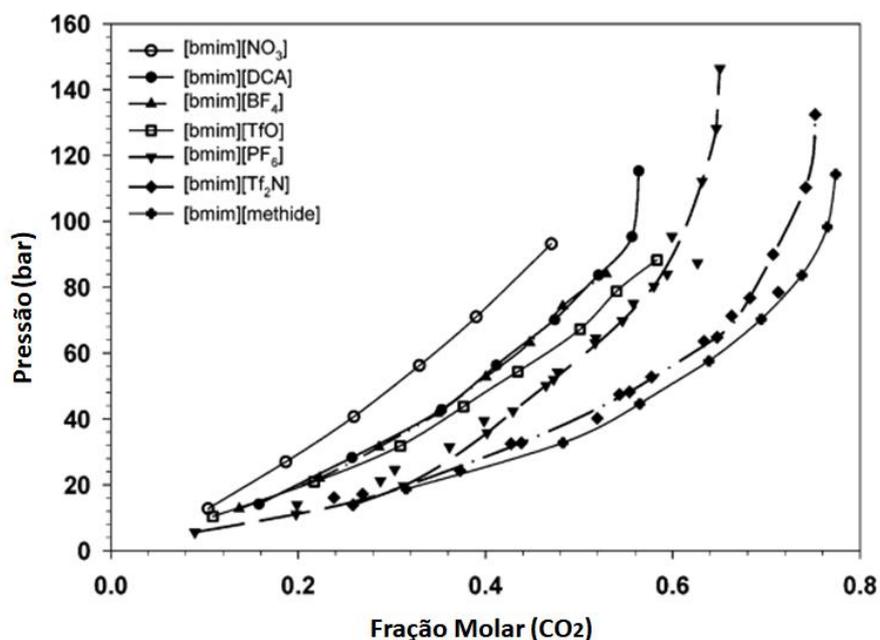
Utilizando-se o líquido iônico [bmim][PF<sub>6</sub>] como base, a diferentes temperaturas, verificou-se o comportamento da solubilidade de CO<sub>2</sub> no mesmo. Nas temperaturas de 10, 25 e 50°C, mostrou-se que ao aumentar a temperatura, ocorre uma diminuição da solubilidade do gás no mesmo, como mostrado na figura 2.16. Além disso, como também pode ser visto, o aumento da pressão provoca um aumento da solubilidade de CO<sub>2</sub>. (Anthony *et al.*, 2002)

Utilizando-se líquidos iônicos diferentes a partir de um cátion do tipo imidazólio ([bmim]<sup>+</sup>) e variando-se os ânions, foi possível medir a solubilidade de CO<sub>2</sub> em diferentes temperaturas (25, 40 e 60°C) e a pressões de até 150 bar. Como previsto, em todos os LIs analisados a solubilidade aumentou com o aumento da pressão, e diminuiu, com o aumento da temperatura. Na figura 2.17, mostra-se o gráfico da variação da pressão em função da solubilidade de CO<sub>2</sub> para os diferentes LIs utilizados, à 40°C, a fim de entender a influência dos ânions na solubilidade. (Aki *et al.*, 2004)



**Figura 2.16:** Solubilidade do CO<sub>2</sub> em [bmim][PF<sub>6</sub>] a diferentes temperaturas.

Fonte: Adaptado de Anthony *et al.* (2002) e Pelissoli (2012)



**Figura 2.17:** Efeito da pressão e dos diferentes ânions na solubilidade de CO<sub>2</sub> em LIs do cátion 1-butil-3-metilimidazólio, à 40°C.

Fonte: Adaptado de Aki *et al.* (2004)

O primeiro fator que pode ser observado é a presença de grupos fluorados na estrutura dos ânions que formam os líquidos iônicos. No caso em que não há flúor, como nos ânions NO<sub>3</sub><sup>-</sup> e a DCA<sup>-</sup>, eles apresentam solubilidade menor, mostrando que a presença desse composto aumenta a solubilidade. Quando são

grupos fluoralquilados, como no  $\text{NTf}_2^-$ , apresentam uma solubilidade ainda maior que a dos ânions inorgânicos,  $\text{BF}_4^-$  e  $\text{PF}_6^-$ , por exemplo. (Pelissoli, 2012)

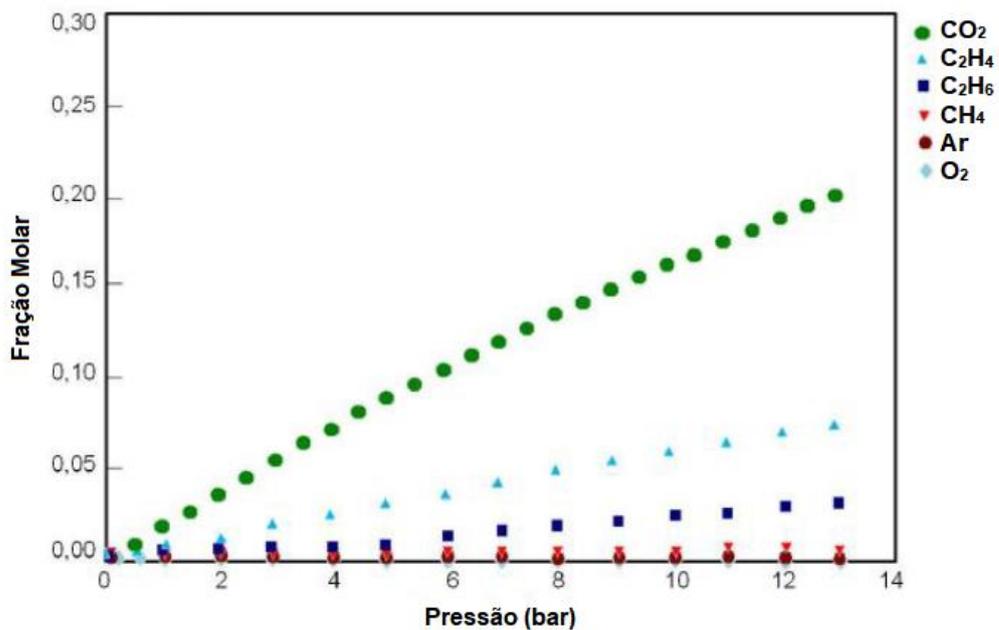
Outro fator que influenciaria a solubilidade do  $\text{CO}_2$  nos líquidos iônicos seria o seu volume molar. Quanto maior a cadeia alquílica do cátion, maior será o volume da molécula de líquido iônico, disponibilizando assim um espaço maior para a reação com o  $\text{CO}_2$ . Essa relação é ainda mais evidente a maiores pressões e pode ser explicada pela entropia. (Nascimento, 2017)

Através de diversos estudos realizados com diferentes líquidos iônicos submetidos a variadas temperaturas e pressões, foi comprovada a solubilidade preferencial do  $\text{CO}_2$  em LIs a base do cátion imidazólio. Observaram ainda que o ânion  $\text{NTf}_2^-$  aumentou a solubilidade de todos os gases em relação aos ânions  $\text{BF}_4^-$  e  $\text{PF}_6^-$ . (Anthony *et. Al.*, 2002)

Além disso, é de extrema importância avaliar a seletividade do  $\text{CO}_2$  nos líquidos iônicos em comparação com gases como  $\text{CH}_4$  e  $\text{N}_2$ , para viabilizar a remoção de gases ácidos, seja no tratamento do gás natural ou no tratamento de gases de combustão, por exemplo.

Verificou-se também testes de solubilidade de  $\text{CO}_2$  em líquidos iônicos, quando comparado a outros gases. Gases como  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$  e  $\text{N}_2$  apresentaram uma solubilidade abaixo do limite de detecção do método, além de Argônio e  $\text{O}_2$  que apresentaram solubilidades muito baixas. As maiores solubilidades foram do  $\text{CO}_2$ , seguida por etileno e etano, como pode ser visto na figura 6. (Anthony *et al.*, 2002)

Por apresentar uma diferença considerável na solubilidade do  $\text{CO}_2$  nos líquidos iônicos, quando comparada a dos outros gases, a seletividade do  $\text{CO}_2$  com relação a gases como  $\text{CH}_4$  e  $\text{N}_2$  terá um valor significativo nos diferentes processos.



**Figura 2.18:** Solubilidade do CO<sub>2</sub> com relação a outros gases em LIs do cátion 1-butil-3-metilimidazólio e ânion PF<sub>6</sub><sup>-</sup> a temperatura de 25°C.

**Fonte:** Adaptado de Anthony *et al.* (2002) e Pelissoli (2012).

### 3

## Metodologia

### 3.1. Materiais

Os materiais utilizados nos experimentos de síntese do líquido iônico e da membrana compósita e no ensaio de permeação de gases, assim como suas especificações e aplicações, estão listados abaixo.

- **Reagentes para Síntese das Membranas**

Todos os reagentes utilizados nas reações para a síntese do líquido iônico, estão listados na tabela 3.1 abaixo:

**Tabela 3.1:** Especificações dos reagentes utilizados na síntese do líquido iônico.

Reagentes	Fórmula Molecular	Massa Molecular (g.mol <sup>-1</sup> )	Marca	Teor (%)
1,2-dibromoetano	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Br <sub>2</sub>	187,86	Aldrich	98
1,2-dimetil-1 <i>H</i> -imidazólio	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub>	96,13	Aldrich	98
Bis(trifluormetanosulfonil)imida de lítio	LiNTf <sub>2</sub>	287,09	Aldrich	99,95
Cloridrato de 2-cloro- <i>N,N</i> -dimetiletilamina	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> ClN •HCl	144,04	Aldrich	99
Hidróxido de potássio	KOH	56,11	Qhemis	PA
Sulfato de sódio anidro	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	142,04	Isofar	PA
Tioureia	CH <sub>4</sub> N <sub>2</sub> S	76,12	Aldrich	99

- Polímeros para síntese das membranas:

1. Poliuretano (PU), do fabricante BASF, de nome comercial Ellastollan® PU 1185A10. É composto de copolímeros em bloco com segmento suave alternado à base de tetrahydrofurano e segmento duro à base de 4,4 metilenodifenildiisocianato e 1,4 butanodiol, sem a adição de plastificantes.

2. PEBAX1657, do fabricante Arkema, de nome comercial PEBAX® MH 1657. É composto de copolímeros em bloco com segmento suave à base do poliéter PEO, poli(óxido de etileno), e segmento duro à base da poliamida PA-6, poli[imino(1-oxohexametileno)].
3. PEBAX2533, do fabricante Arkema, de nome comercial PEBAX® 2533 SA01. A nomenclatura SA se dá pelo fato de ter sua aplicação na indústria alimentícia. É composto de copolímeros em bloco com segmento suave à base da poliéter PTMO, poli(óxido de tetrametileno), e segmento duro à base da poliamida PA-12, poli[imino(1-oxododecametileno)].

- **Solventes**

Os solventes utilizados em todos os procedimentos experimentais, nas etapas de síntese das amostras, estão listados abaixo juntamente com as suas especificações. Além disso, o solvente utilizado para preparo de amostra para caracterização, também está devidamente listado.

**Tabela 3.2:** Especificações dos solventes utilizados em todo experimento.

<b>Solventes</b>	<b>Fórmula Molecular</b>	<b>Massa Molecular (g.mol<sup>-1</sup>)</b>	<b>Marca</b>	<b>Teor (%)</b>
1-Butanol	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O	74,12	B. Herzog	PA
Acetato de etila	CH <sub>3</sub> COOCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	88,11	Isofar	PA
Água destilada	H <sub>2</sub> O	18,01	-	PA
Dimetilsulfóxido-d <sub>6</sub> (DMSO deuterado)	(CD <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SO	84,17	Aldrich	99,9
Etanol	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	46,07	Supelco	PA
Isopropanol	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O	60,10	-	PA
Tetrahidrofurano (THF)	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	72,11	Vetec	PA

- **Gases para Ensaio de Permeação**

Os ensaios de permeação de gases foram feitos individualmente utilizando os seguintes gases na permeação das membranas:

1. Gás Carbônico (CO<sub>2</sub>), identificado como Dióxido de Carbono 2.2 (ONU 1013) e fabricado pela empresa Air Liquide. Possui massa molar de 44,01 g.mol<sup>-1</sup> e grau de pureza de aproximadamente 100% (Nº CAS: 124-38-9).
2. Gás Nitrogênio (N<sub>2</sub>), identificado como Nitrogênio, Comprimido (ONU 1066) e fabricado pela empresa Messer. Possui massa molar de 28,01 g.mol<sup>-1</sup> e grau de pureza de aproximadamente 100% (Nº CAS: 7727-37-9).

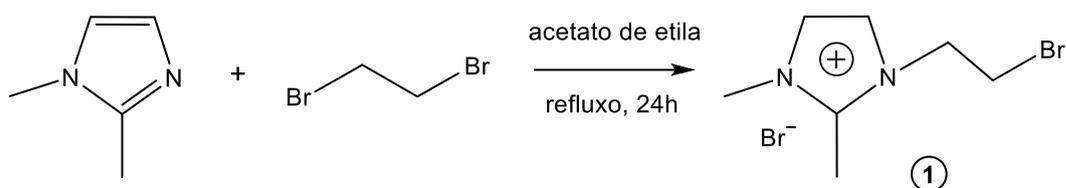
### 3.2. Procedimentos Experimentais

Os procedimentos experimentais foram divididos em: síntese do líquido iônico, síntese das membranas compósitas, caracterização das amostras e ensaio de permeação de gases. A seguir, as etapas de cada um desses processos são detalhadas e explicadas passo a passo.

#### 3.2.1. Síntese do Líquido Iônico

A síntese do líquido iônico proposto neste presente trabalho é feita através de reações que ocorrem em 3 etapas distintas, e em sequência, que seguem a metodologia proposta por MatIELLO *et al.* (2019).

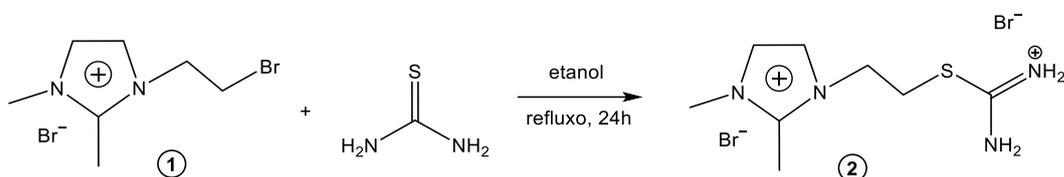
- **Etapa 1: procedimento para a síntese de brometo.**



**Figura 3.1:** Etapa 1 na síntese do líquido iônico: reação de síntese do brometo.

Uma mistura de 1,2-dimetil-1*H*-imidazólio (2,0 g – 20,8 mmol – 0,2 eq.) e 1,2-dibromoetano (9,0 mL – 105,0 mmol – 1,0 eq.) foi colocada sob agitação em acetato de etila (100 mL) e submetida às condições de refluxo por 24 horas a uma temperatura de 80°C. O produto **1** da reação precipitou-se como um sólido branco. Em seguida, foi filtrado à vácuo e lavado com acetato de etila. O solvente foi removido completamente após o produto ter sido submetido à pressões reduzidas pelo Rotavapor, e posteriormente, à vácuo. Por fim, o produto **1** foi extraído e reservado para a próxima etapa.

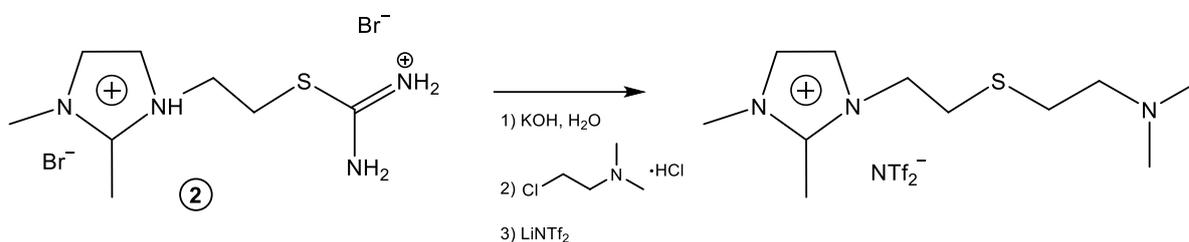
- **Etapa 2: procedimento para a síntese do sal de isotiourônio.**



**Figura 3.2:** Etapa 2 na síntese do líquido iônico: reação de síntese do sal de isotiourônio.

Uma mistura do produto **1** obtido na primeira etapa (4,3 g – 15,0 mmol – 1,0 eq.) e tiourea (1,1 g – 15,0 mmol – 1,0 eq.) foi colocada sob agitação em etanol (100 mL) e submetida às condições de refluxo por 24 horas a uma temperatura de 80°C. O produto **2** da reação precipitou-se como um sólido branco. Em seguida, foi filtrado à vácuo e lavado com etanol. O solvente foi removido completamente após o produto ter sido submetido à pressões reduzidas pelo Rotavapor, e posteriormente, à vácuo. O produto **2** foi então seco e separado para a terceira e última etapa da síntese.

- **Etapa 3: procedimento para a síntese do líquido iônico monocatiônico tioalquilimidazólio.**



**Figura 3.3:** Reação da etapa final na síntese do líquido iônico.

A terceira e última etapa na síntese do líquido iônico ocorre numa reação em um frasco de Schlenk que é dividida em 3 partes, que serão detalhadas a seguir. Ao final dessa etapa, iremos obter o produto final de interesse: um líquido iônico tioalquilimidazólio de natureza monocatiônica.

- 1) Uma mistura foi feita com o produto **2** (sal de isotiourônio) obtido na etapa anterior (1496 mg – 4,0 mmol – 1,0 eq.) e KOH (672 mg – 12,0 mmol – 3,0 eq.) em água (5 mL). A mistura foi deixada sob agitação a uma temperatura de 100°C durante 15 minutos.
- 2) Em sequência, foi adicionado o cloridrato de 2-cloro-*N,N*-dimetiletilamina ( $C_4H_{10}ClN \cdot HCl$ ) (576 mg – 4,0 mmol – 1,0 eq.), um haleto orgânico, ao meio reacional, e a mistura foi novamente deixada sob agitação sob as mesmas condições anteriores (por 15 minutos à 100°C).
- 3) Esperou-se um tempo até que a reação chegasse à temperatura ambiente, e então, adicionou-se o bis(trifluorometanosulfonil)imida de lítio ( $LiNTf_2$ ) (1148 mg – 4,0 mmol – 1,0 eq.) e a mistura ficou sob agitação magnética durante 5 minutos.

Após concluída a etapa reacional, o produto foi extraído com acetato de etila (3 vezes com aproximadamente 20 mL), onde as frações orgânicas foram combinadas. Para garantir a remoção de toda a fase aquosa, utilizou-se sulfato de sódio concentrado ( $Na_2SO_4$ ) e, em seguida, a solução final foi filtrada. Para

remoção do solvente (acetato de etila), a mistura foi submetida à baixas pressões pelo rotavapor e à vácuo. Por fim, o produto final foi obtido formando o líquido iônico com *N*-triflatos de tioalquilimidazólio monocatiônico.

### 3.2.2. Caracterização dos Líquidos Iônicos

A caracterização do líquido iônico foi feita através da técnica de Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN). Os espectros de RMN dos tipos  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  foram registrados em espectrômetro Bruker Avance III HD-400 MHz pela Central Analítica do Departamento Químico da PUC-Rio. O solvente utilizado no preparo da amostra para caracterização foi o DMSO deuterado,  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ . A operação foi realizada a 400 MHz para os RMN de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ .



Figura 3.4: Espectrômetro de RMN.

Os sinais de absorção do solvente foram utilizados como padrão de referência interna. Os deslocamentos químicos ( $\delta$ ) foram expressos em partes por milhão (ppm), tendo como referência o  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$  com sinais de 2,50 ppm para o RMN de  $^1\text{H}$  e de 39,52 ppm para o RMN de  $^{13}\text{C}$ . A multiplicidade das bandas de

absorção dos hidrogênios nos espectros de RMN de  $^1\text{H}$  foram indicadas segundo a convenção: s (singleto), d (dubleto), t (triplete) e q (quarteto).

### 3.2.3. Síntese das Membranas

Para a síntese dos filmes de matrizes mistas compostas, existem 3 parâmetros que devem ser determinados para o procedimento: os polímeros utilizados, as diferentes concentrações de líquido iônico e as condições experimentais.

Foram escolhidos, de acordo com a literatura, 3 polímeros que seriam utilizados e, posteriormente, comparados: poliuretano (PU), PEBAX1657 e PEBAX2533. Cada um dos polímeros, utilizou um determinado solvente, que apresentasse uma maior afinidade com cada material e um procedimento experimental específico. Foi determinada e fixada a concentração de 10% de massa de polímero, com relação a massa de solução, para todos os filmes sintetizados.

Para cada material polimérico, foram produzidas membranas com diferentes concentrações de líquido iônico (0, 10, 20, 40 e 60%). Essa concentração é medida em massa, a partir da massa de polímero utilizado. Para fins comparativos, foram utilizadas apenas 3 membranas de cada polímero no ensaio de permeação de gases: 0%, por ser a referência onde não há a presença de líquido iônico; 20% (m/m), representando uma concentração baixa de LI e 60% (m/m) como o valor comparativo mais alto.

Como visto anteriormente, para a aplicação específica de permeação de gases, é necessário que a membrana seja do tipo densa. Portanto, durante a síntese deve-se tomar cuidado para que não ocorra a formação de poros em sua superfície. O processo de síntese da membrana ocorre em 3 etapas:

- **Etapa 1: Formação da solução polimérica.**

As membranas são obtidas a partir da dissolução do polímero em um solvente adequado, formando uma solução polimérica. As soluções foram

preparadas com uma massa estabelecida de 5,0 g: onde 0,5 g representa a massa do polímero (10% m/m) ainda no estado sólido, e 4,5 g a massa de solvente em solução. Todas essas informações a respeito da metodologia e suas concentrações, podem ser vistas na tabela 3.3.

**Tabela 3.3:** Comparação dos parâmetros na síntese das membranas utilizando diferentes polímeros.

	<b>Poliuretano</b>	<b>PEBAX1657</b>	<b>PEBAX2533</b>
<b>Concentração do Polímero</b>	10% (m/m)	10% (m/m)	10% (m/m)
<b>Concentrações do LI</b>	0,20,60% (m/m)	0,20,60% (m/m)	0,20,60% (m/m)
<b>Massa de Solução (g)</b>	5,0	5,0	5,0
<b>Solventes</b>	THF	Etanol/Água (70/30)	Isopropanol/1-Butanol (50/50)
<b>Densidade do Solvente (g.mL<sup>-1</sup>)</b>	0,889	0,842	0,797
<b>Massa de Polímero (g)</b>	0,5	0,5	0,5
<b>Volume de Solvente (mL)</b>	5,06	5,34	5,65
<b>Massas de LI (g)</b>	0 – 0,1 – 0,3	0 – 0,1 – 0,3	0 – 0,1 – 0,3

Nos 3 tipos de membrana, o líquido iônico foi incorporado da mesma maneira, independente do polímero utilizado. Por apresentar uma viscosidade considerável, se comparado a um líquido comum, o líquido iônico foi o primeiro a ser adicionado nas soluções, devido à dificuldade de manuseio. Além disso, foi feito dessa forma para que ele pudesse ser misturado de forma homogênea em solução, não afetando o desempenho da solubilidade do polímero no solvente. Na figura 3.5 está representada as imagens dos polímeros disponíveis comercialmente, antes de serem solubilizados.

Polímeros		
Poliuretano	PEBAX1657	PEBAX2533
		

**Figura 3.5:** Estrutura dos polímeros disponíveis comercialmente.

Para a membrana de poliuretano, o solvente utilizado foi o tetrahidrofurano (THF), devido a sua elevada afinidade com o PU, que já é amplamente conhecida. A densidade do THF é de  $0,889 \text{ g.mL}^{-1}$ , adicionou-se então, cerca de 5,06 mL de THF com 0,5 g de poliuretano e deixou sob agitação magnética por aproximadamente 24 horas. Devido a elevada solubilidade do poliuretano em THF, além de sua elevada volatilidade ( $T_e = 66 \text{ }^\circ\text{C}$ ), essa dissolução não é feita sob aquecimento, como veremos para os próximos polímeros.

No caso dos polímeros do tipo PEBAX®, não há um consenso na literatura de qual seria o solvente ideal para cada caso. Por essa razão, foram realizados testes para determinar qual mistura de solventes apresentava o melhor custo-benefício nesse caso. Os fatores que foram levados em consideração foram:

- 1) Solubilidade, a escolha de um solvente que fosse capaz de solubilizar completamente o polímero de maneira homogênea.
- 2) Acessibilidade, um solvente que apresentasse um custo razoável e que fosse de fácil acesso e manuseio.
- 3) Toxicidade, como o solvente precisa ser posteriormente evaporado, foi preciso considerar a saúde e segurança do laboratório, além dos impactos ao meio ambiente.
- 4) Condições Reacionais, considerando processos que fossem mais simples e rápidos, demandando um espaço de tempo razoável para dissolução.

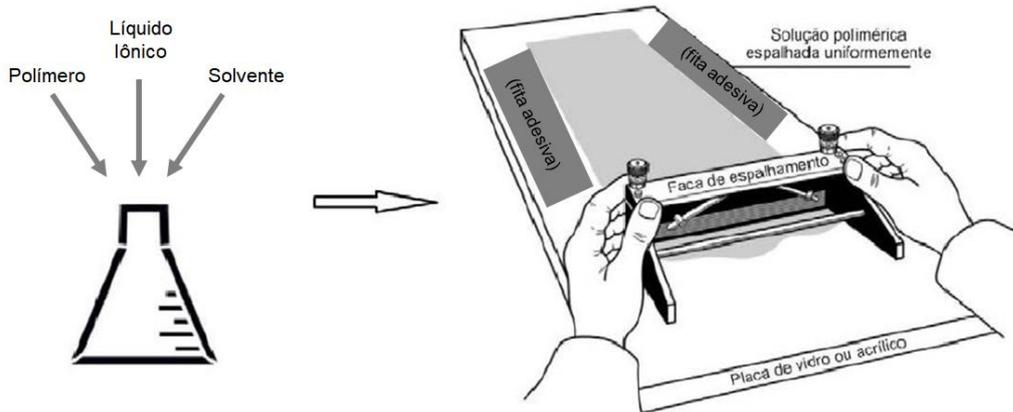
Após a realização dos testes, utilizou-se a escolha de solventes sugerida por Wahab e Sunarti (2015), que realizaram uma comparação de diferentes solventes na síntese das membranas. Utilizou-se uma mistura de 70% de etanol e 30% de água, em massa, como solvente do PEBA1657. Já para o PEBA2533, foi preparada uma mistura de 50% de propan-2-ol e 50% de butan-1-ol, em massa. A densidade da mistura etanol/água (70/30) é de 0,842 g.mol<sup>-1</sup> e a de isopropanol/1-butanol (50/50) é de 0,797 g.mol<sup>-1</sup>. A metodologia escolhida foi baseada no procedimento descrito por Bernardo *et al.* (2012).

Para o PEBA1657, adicionou-se 0,5 g do polímero com 5,34 mL da mistura de etanol/água (70/30). A solução foi colocada sob condições de refluxo a uma temperatura de aproximadamente 80 °C, e foi deixada sob agitação magnética por 24 horas. Já com o PEBA2533, a mistura foi feita com 0,5 g do polímero e 5,65 mL da solução de isopropanol/1-butanol (50/50), e colocada sob as mesmas condições reacionais, só que a uma temperatura de 70 °C.

Em todos os casos, adicionou-se também em solução 0 g, 0,1 g e 0,3 g para as membranas com concentrações de líquido iônico de 0%, 20% e 60% (m/m), respectivamente.

- **Etapa 2: Espalhamento da solução.**

Utilizou-se a técnica de *solution casting* para espalhamento da solução, que é comumente utilizada para o preparo de pequenas amostras para experimentos laboratoriais de caracterização. A solução polimérica é espalhada através de uma placa de vidro retangular com o auxílio de um bastão de vidro, formando uma fina camada de filme. Para que a membrana apresente uma espessura minimamente considerável, utilizou-se um revestimento de 10 camadas de fita adesiva nas laterais da placa, criando-se uma altura mínima para o espalhamento. Na figura 3.6 pode-se ver o esquema do processo de espalhamento do filme a partir da solução polimérica preparada na etapa 1 do processo.



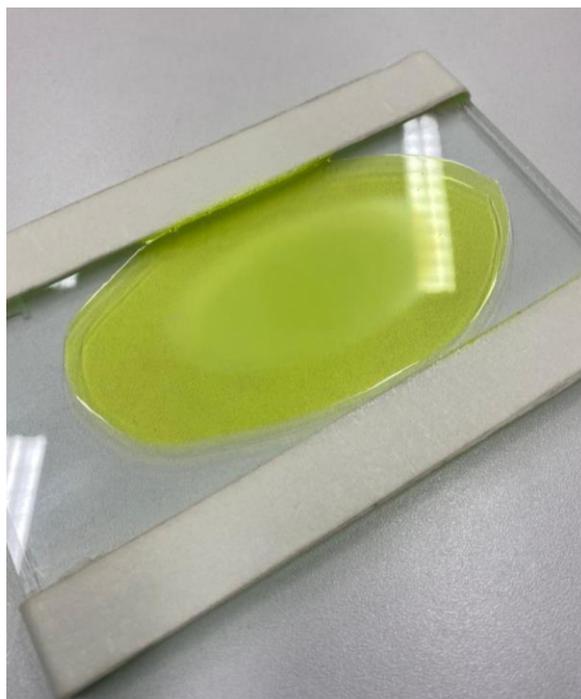
**Figura 3.6:** Representação da técnica de inversão de fases.

**Fonte:** Adaptado de Ambrosi (2012).

Algumas adaptações tiveram que ser feitas considerando a natureza e as propriedades de cada polímero. Para a solução de poliuretano, já amplamente conhecido e estudado, o procedimento seguiu essa metodologia sem maiores problemas. Já nas soluções de PEBAX, testes tiveram que ser feitos para que a viabilidade desta técnica pudesse ser estudada. Ambas as soluções de PEBAX possuíam uma natureza menos viscosa e mais fluida se comparadas às soluções de PU, causando um maior espalhamento. Isso acontece pois os polímeros do tipo PEBAX apresentam maior concentração do bloco de poliéter em sua estrutura, que representa o segmento flexível do polímero.

A figura 3.7 representa o sistema da placa de vidro com a membrana já pronta. Nessa membrana foi utilizado um composto luminescente do Laboratório de Síntese Orgânica e Química Fina (LaSOQF) da PUC-Rio, para melhor visualização durante a fase de testes.

Apesar do PEBAX1657 espalhar um pouco mais, criando uma membrana de maior área, se comparada ao PU; esta técnica foi aplicada da mesma maneira sem grandes adaptações. Já na solução de PEBAX2533, a técnica foi adaptada. Utilizou-se uma placa de vidro quadrada onde a solução foi despejada de maneira concentrada no seu centro, permitindo que ela se espalhasse de maneira natural e, mais comedida, pela placa.



**Figura 3.7:** Sistema da placa de vidro de espalhamento com a membrana de poliuretano sintetizada (composto luminescente utilizado para melhor visualização).

Se analisarmos à estrutura dos polímeros podemos entender porque isso acontece. A proporção entre os blocos de segmento flexível e rígido nos PEBAX's sempre favorece a cadeia flexível, criando uma maior flexibilidade e fluidez em solução. Além disso, no PEBAX2533 essa proporção é ainda mais considerável (80/20 %m/m) se comparada ao PEBAX1657 (60/40 %m/m), criando uma solução bem menos viscosa que as outras.

- **Etapa 3: Evaporação do Solvente.**

A terceira e última etapa consiste no processo de evaporação do solvente, formando, por fim, as membranas de matrizes mistas. Esse processo foi feito utilizando duas metodologias, uma para os filmes de PU e outra para os filmes de PEBAX. A presença, ou não, de líquido iônico nas membranas não interferiu nesta etapa do processo, sendo feita da mesma forma em todos os casos.

Para as membranas de poliuretano, após o espalhamento da solução, as placas de vidro foram colocadas rapidamente numa câmara de evaporação, sistema completamente isolado à temperatura ambiente, e deixadas por pelo

menos 48 horas para uma lenta evaporação. As placas de vidro foram tampadas com uma tampa de vidro, deixando apenas as laterais para fora, permitindo uma evaporação lenta do solvente. Como o THF é um solvente altamente volátil, esse processo deve ser realizado a temperatura ambiente, para evitar que ele evapore rápido demais, criando poros na superfície da membrana.

Já nas membranas de PEBA, os solventes não são tão voláteis, o que exige um aquecimento para que a evaporação ocorra em um tempo minimamente aceitável. A metodologia utilizada seguiu a de Bernardo *et al.* (2012). As placas de vidro contendo as membranas espalhadas foram colocadas na estufa, tampadas da mesma forma, a uma temperatura de 40 °C por 24 horas. Após isso, a temperatura era aumentada para 80 °C e deixada durante a noite (aproximadamente 12 horas), a fim de garantir que todo o solvente fosse devidamente evaporado.

Nos 3 processos, um béquer contendo o respectivo solvente, era deixado dentro da câmara/estufa, permitindo a saturação do ambiente. Além disso, o processo entre o espalhamento da solução e preparação para a evaporação era feito de maneira rápida. Isso se deve ao fato das soluções poliméricas apresentarem uma tendência a formação de gel quando resfriadas, fazendo com que elas fossem espalhadas rapidamente inibindo que isso ocorresse.

Após a finalização de todas as etapas, a membrana é sintetizada e retirada, com cuidado, da placa de vidro, sendo reservada para ser utilizada, posteriormente, na caracterização e no ensaio de permeação de gases. A figura 3.8 mostra a representação da membrana reservada para posterior permeação de gases e caracterização da sua estrutura.



**Figura 3.8:** Membrana sintetizada de matriz mista de poliuretano com líquido iônico incorporado.

#### **3.2.4. Caracterização das Membranas**

Para melhor compreensão da natureza e estrutura das membranas sintetizadas e evidenciar os efeitos da presença do líquido iônico na matriz polimérica, empregou-se as seguintes técnicas de caracterização: Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Análise Termogravimétrica (TGA).

- **Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)**

A espectroscopia no infravermelho (IV) estuda a vibração dos átomos da molécula quando essa recebe radiação nessa região do espectro eletromagnético. O espectro no IV é obtido geralmente pela passagem de radiação através da amostra e determinando-se a radiação incidente absorvida a uma determinada energia. A energia de cada pico do espectro de absorção corresponde à frequência de vibração de uma determinada ligação presente na molécula que constitui a amostra.

A técnica fornece evidência da presença de vários grupos funcionais da estrutura molecular devido à sua interação com a radiação eletromagnética e que resulta em um processo de vibração da molécula. A análise desses grupos funcionais presentes em um determinado composto orgânico pode ser feita na região de número de onda compreendida entre 4000 e 400  $\text{cm}^{-1}$ .

As análises de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foram realizadas no Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF), com o objetivo de verificar alterações no polímero após interações com o líquido iônico. O equipamento utilizado foi o FTIR de modelo VERTEX 70v da marca Bruker.



**Figura 3.9:** Equipamento FTIR.

As medidas de espectroscopia vibracional foram obtidas em modo ATR, com refletância total atenuada, e na região de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ , variando a concentração na matriz polimérica de 0 a 60% m/m de líquido iônico à temperatura ambiente. Além disso, o sistema operou com resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$  utilizando em média 64 varreduras.

- **Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

A caracterização por microscopia eletrônica de varredura foi realizada nas amostras de membrana através do microscópio MEV-FEG modelo JSM-7100FT do fabricante JEOL, do Laboratório NANOFAB do Departamento de Engenharia

Mecânica da UERJ, a fim de analisar a morfologia dessas membranas e a dispersão do líquido iônico nas matrizes poliméricas.



**Figura 3.10:** Microscópio MEV.

As microimagens da superfície da membrana são produzidas em ampliações maiores que a de um microscópio óptico comum, sendo controladas pela magnificação da imagem, que foi de 0x até 2000x, porém utilizando as melhores imagens, de 500x e 1000x. As amostras foram colocadas no porta amostra com um adesivo condutor e foram submetidas à aceleração de feixe de elétrons de 0,8 kV e 1,0 kV. As distâncias de trabalho (WD) que possibilitaram melhores imagens foram compreendidas na faixa entre 1,8 e 2,2 mm, para as membranas de PU, e 5,3 a 6,6 mm, para as membranas do tipo PEBAX. As imagens foram obtidas utilizando o detector de elétrons secundários.

- **Análise Termogravimétrica (TGA)**

A fim de analisar o comportamento das membranas poliméricas do ponto de vista térmico, foi utilizada a técnica de Análise Termogravimétrica (TGA). A termogravimetria é definida como um processo contínuo que envolve a medida da variação de massa da amostra em função da temperatura ou do tempo.

As técnicas de termogravimetria são divididas em dois tipos: a TG e a DTG. A Termogravimetria (TG) é uma técnica termoanalítica que acompanha variação de massa da amostra em função da temperatura de aquecimento. A análise acompanha a perda e/ou ganho de massa em função do tempo ou temperatura, e pode ser feita em atmosfera de nitrogênio, hélio ou ar sintético. Já a Termogravimetria Derivada (DTG) é a análise matemática que resulta na variação da massa em relação ao tempo ( $dm/dt$ ), a derivada da curva de TG, e é registrada em função do tempo e da temperatura.

Os dados foram coletados a partir da utilização do analisador térmico simultâneo DTG-60 da marca Shimadzu, disponibilizado pelo Laboratório de Caracterização de Combustíveis do Departamento de Química da PUC-Rio. As amostras foram submetidas a uma programação controlada de aquecimento na taxa de 10 °C/min, atingindo a temperatura máxima de 800 °C. Foi utilizado um fluxo de N<sub>2</sub> de 50 mL/min.



**Figura 3.11:** Analisador Térmico para TGA/DTG.

### 3.2.5. Ensaio de Permeação de Gases

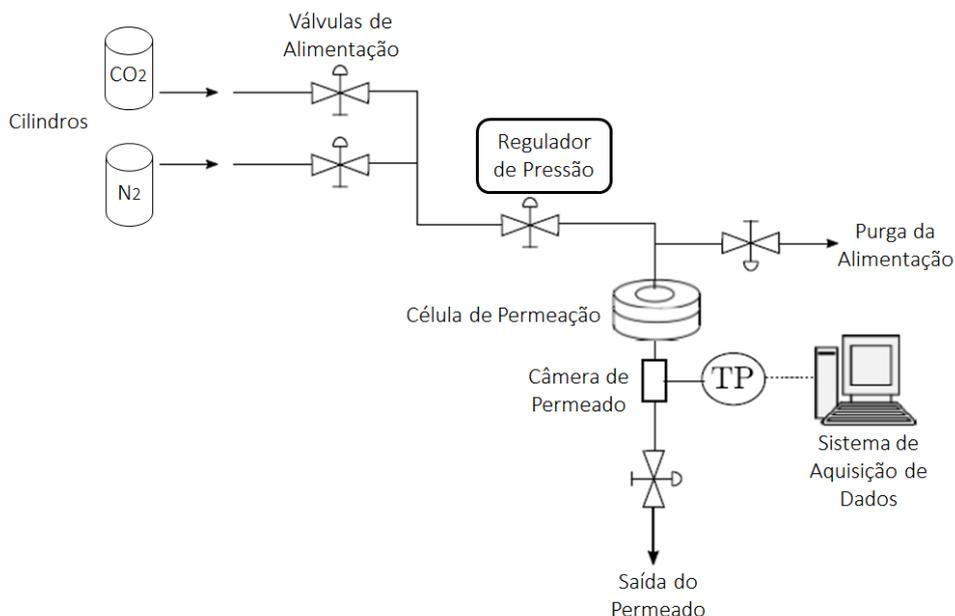
Para a realização do ensaio de permeação de gases nas membranas sintetizadas utilizou-se uma bancada de testes disponibilizada pelo Laboratório Van de Graaff do Departamento de Física da PUC-Rio, que é composta por um sistema de permeação de gases e um sistema de aquisição de dados. Silva (2019) recuperou a bancada de testes, levantando curvas de calibração do transdutor de

pressão, que garantiu o aprimoramento no sistema de aquisição de dados (figura 3.12).



**Figura 3.12:** Bancada do sistema de testes de permeação de gases e cilindros dos determinados gases.

O aparato experimental empregado para realizar testes de permeabilidade de membranas em sistemas de permeação de gases, mostrado na figura acima, é uma bancada constituída por: duas linhas de alimentação de gases, para  $N_2$  e  $CO_2$ ; um regulador de pressão, uma válvula de alimentação e a célula de permeação. Na célula de permeação, onde é colocada a membrana, existe uma válvula para alívio de pressão e um transdutor de pressão ligado ao sistema de aquisição de dados. A figura 3.13 mostra a representação esquemática do sistema de permeação de gases com membranas.



**Figura 3.13:** Representação esquemática do sistema de permeação de gases.

**Fonte:** Adaptado de Sunderhus (2019).

O sistema de aquisição de dados é composto de uma fonte AC/DC de 24 v, um Hardware de condicionamento de sinal, um DSP para conversão analógica/digital deste sinal e envio de informações via USB para um computador e um software: *Data Acquisition System for HART Sensors*.

A membrana é devidamente colocada em uma célula de permeação de aço inoxidável, e fechada hermeticamente, contendo uma entrada para o gás de alimentação e uma saída para o permeado. O gás de interesse é, então, selecionado, e o lado da alimentação pressurizado até que se atinja a pressão desejada, mantendo a válvula de saída da alimentação fechada. O gás permeado é acumulado na câmara de permeado e um aumento de pressão com o decorrer do tempo de permeação foi acompanhado por um transdutor de pressão (TP), que armazena os dados de corrente elétrica em um sistema de aquisição de dados. Esses dados são convertidos em pressão através de uma curva de calibração do sistema.

### 3.2.6. Cálculo da Permeabilidade e Seletividade

O ensaio de permeação de gases das membranas, também conhecidos como testes de permeabilidade, tem como objetivo a obtenção de dois parâmetros fundamentais já discutidos anteriormente: a permeabilidade e a seletividade. A permeabilidade dos gases, através da membrana, para as condições padrões de temperatura e pressão, pode ser calculada através da Equação 3.1.

$$P = \frac{dp_i}{dt} \cdot \left( \frac{V_{sistema}}{A \cdot \Delta p_i} \right) \cdot \left( \frac{T_{CNTP}}{T_{amb} \cdot p_{CNTP}} \right) \cdot L \quad (3.1)$$

onde:

- $P$  é o coeficiente de permeabilidade dos gases pela membrana, expressa em Barrer, sendo  $1 \text{ Barrer} = 10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cmHg}^{-1}$ .
- $dp_i/dt$  é a variação da pressão do componente  $i$  pelo tempo, medida pelo transdutor de pressão e dada em  $\text{cmHg} \cdot \text{s}^{-1}$ . É o coeficiente angular da curva obtida pelo ensaio de permeação.
- $V_{sistema}$  é o volume do sistema, isto é, da câmara de permeado, em  $\text{cm}^3$ .
- $A$  é a área da célula de permeação da membrana, em  $\text{cm}^2$ .
- $\Delta p_i$  é a diferença de pressão do componente  $i$  entre os lados da membrana, correspondente à pressão de alimentação do gás, em  $\text{cmHg}$ .
- $T_{CNTP}$  e  $p_{CNTP}$  são, respectivamente, temperatura e pressão nas Condições Normais de Temperatura e Pressão (CNTP).
- $T_{amb}$  é a temperatura ambiente durante o experimento, ou seja, nas condições de operação.
- $L$  é a espessura da membrana, em  $\text{cm}$ .

Os parâmetros de operação referentes ao tipo específico da bancada de testes de permeação de gases, foram determinados por Silva (2019), através de medidas para aquele sistema em particular. Como foi utilizada a mesma bancada, os valores da área da célula de permeação e o volume na câmara de permeado foram mantidos os mesmos, calculados experimentalmente e viabilizados por ele.

As medidas de espessura da membrana foram feitas com o auxílio de um micrômetro digital MDC-SX da marca Mitutoyo, com capacidade de 0-25 mm e graduação de 0,001 mm, por toda superfície da membrana, adotando um valor médio dessas medidas.

Já a seletividade ideal das membranas ( $\alpha_{CO_2/N_2}$ ) é calculada pela razão entre as permeabilidades dos gases puros, CO<sub>2</sub> e N<sub>2</sub> respectivamente, como pode ser visto na Equação 3.2.

$$\alpha_{CO_2/N_2} = \frac{P_{CO_2}}{P_{N_2}} \quad (3.2)$$

## 4

# Resultados e Discussões

### 4.1. Síntese e Caracterização do Líquido Iônico

Nesta seção, daremos ênfase a todos os procedimentos que envolvem o líquido iônico, que vão desde a sua síntese até sua caracterização, para posterior incorporação na matriz polimérica das membranas compósitas. Entenderemos melhor a rota sintética e a caracterização do produto por meio de ressonância magnética nuclear (RMN).

#### 4.1.1. Rota Sintética

Como visto anteriormente, a síntese do líquido iônico ocorre por meio de três reações, que ocorrem em sequência, a fim de chegar no produto final, o líquido iônico monocatiônico amino tioalquilimidazólio. A figura 4.1 mostra a rota sintética para obtenção do líquido iônico derivado de imidazol que ocorre em 3 etapas.

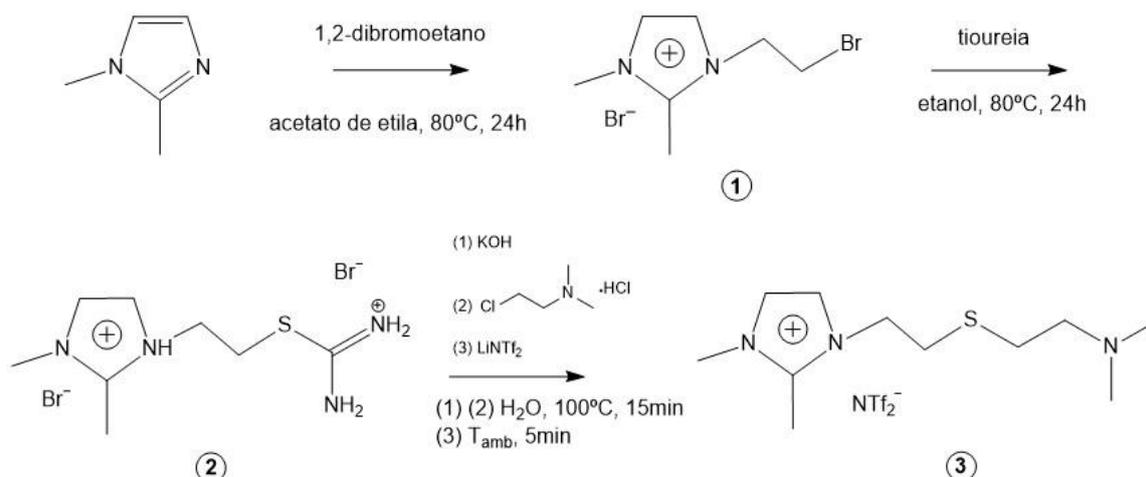


Figura 4.1: Rota sintética do líquido iônico monocatiônico derivado de imidazol.

Como visto anteriormente, esta rota sintética seguiu a metodologia de Matiello (2019), já consolidada como uma opção viável e favorável. Nas duas primeiras etapas foram utilizados os mesmos reagentes e solventes, alterando apenas na terceira e última etapa, onde se utiliza um composto orgânico com grupamento amina.

A primeira etapa consistiu em uma monoalquilação seletiva do composto imidazólico, o 1,2-dimetilimidazólio. Utilizou-se um haleto orgânico como agente alquilante, o 1,2-dibromoetano, ou seja, como fonte de carbono para a alquilação. A reação de refluxo ocorreu por 24h, utilizando acetato de etila como solvente, para garantir a total protonação do reagente imidazólico. O composto 1 foi obtido, após filtração e secagem, com um rendimento médio de 80%.

A segunda etapa teve como objetivo a conversão dos sais imidazólicos em sais imidazólicos de isotiourônio, mantendo o brometo como ânion do composto. O composto 1 reagiu com a tioureia, utilizando etanol como solvente, em condições de refluxo por mais 24 horas. O composto 2 foi obtido, após filtração e secagem, com um rendimento médio de 65%.

A última etapa consiste numa sequência de 3 reações para obtenção do líquido iônico amino tialquilimidazólio. A reação ocorre em frasco Schlenk, a fim de isolar a reação, em meio aquoso. Ocorrem reações de hidrólise-alquilação, incorporando o grupamento amina, sob aquecimento durante 15 minutos cada etapa. Após o meio reacional atingir a temperatura ambiente, ocorre a última etapa de metátese do ânion, adicionando-se  $\text{LiNTf}_2$  e deixando sob agitação durante 5 minutos. A troca iônica ocorre entre o íon  $\text{Br}^-$  e o  $\text{NTf}_2^-$ , gerando um produto hidrofóbico que ocasiona a separação de fases no meio reacional. Por fim, o líquido iônico é extraído com acetato de etila, filtrado e secado; apresentando rendimento de aproximadamente 75%.

A escolha do líquido iônico para este trabalho baseou-se na adaptação de sua estrutura para que aumentasse a solubilidade do  $\text{CO}_2$  no mesmo e elevasse a sua afinidade com a matriz polimérica. O cátion escolhido foi do tipo imidazólico, com o aumento de sua cadeia alquílica e a incorporação do grupamento amino terciário na sua estrutura. O ânion foi o  $\text{NTf}_2^-$  por apresentar grupos fluoralquilados e por apresentar na literatura os melhores resultados para solubilidade do  $\text{CO}_2$ , assim como o cátion imidazólico.

O diferencial na estrutura desse líquido iônico é a incorporação do grupo da amina terciária na extremidade da cadeia do cátion. Essa escolha foi baseada

na afinidade como as matrizes poliméricas formadas por grupamentos amina, que ocorre tanto no poliuretano, quanto nos polímeros do tipo PEBAX (que possuem a poliamida).

#### 4.1.2. Caracterização Espectroscópica

A caracterização do líquido iônico foi feita a partir da técnica de espectroscopia por ressonância magnética nuclear (RMN). Para isso, foram analisados os núcleos de hidrogênio-1 ( $^1\text{H}$ ) e carbono-13 ( $^{13}\text{C}$ ).

Os espectros de RMN de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  dos líquidos iônicos evidenciam a existência de interações entre o ânion ( $\text{NTf}_2^-$ ) com o cátion imidazólio. Na figura 4.2 está representado o espectro de  $^1\text{H}$  do líquido iônico sintetizado.

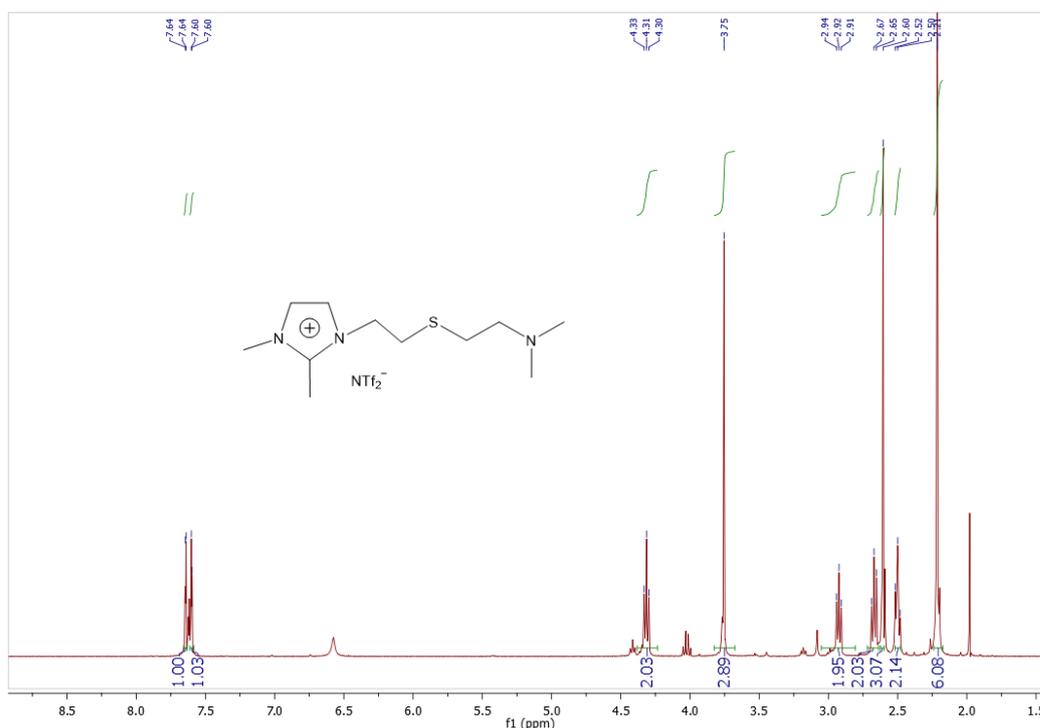


Figura 4.2: RMN de  $^1\text{H}$  do líquido iônico em DMSO.

As análises do espectro de RMN do líquido iônico foram feitas em DMSO a 400 MHz, ajustando o sinal para esse solvente. Foi feita uma saturação do sinal da água para que esta não aparecesse no espectro. Os hidrogênios presentes na

estrutura do líquido iônico são de três tipos de unidades: CH, CH<sub>2</sub> e CH<sub>3</sub>. A figura 4.3 mostra a estrutura do líquido iônico e os resultados do RMN de <sup>1</sup>H.

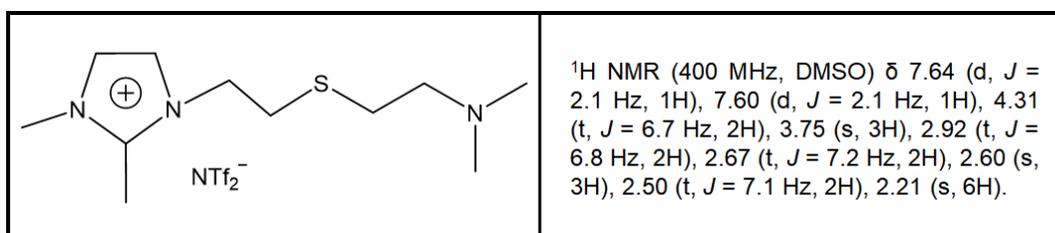


Figura 4.3: Resultados do RMN de <sup>1</sup>H para o líquido iônico.

Os hidrogênios do tipo CH fornecem 1H por pico e são representados por dupletos (d). Como existiam duas unidades de CH na estrutura, presentes no composto aromático, foram encontrados dois picos de valores próximos, devido a sua similaridade. Os sinais foram de 7,64 ppm e 7,60 ppm, com constantes de acoplamento (*J*) de 2,1 Hz em ambos os casos.

Para os hidrogênios do tipo CH<sub>2</sub>, o espectro fornece 2H correspondentes por pico e formam tripletos (t). A estrutura do líquido iônico apresenta 4 unidades de CH<sub>2</sub>, antes e depois do átomo de S, apresentando valores de sinais próximos. Os sinais foram de 4,31 ppm (*J* = 6,7 Hz), 2,92 ppm (*J* = 6,8 Hz), 2,67 ppm (*J* = 7,2 Hz) e 2,50 ppm (*J* = 7,1 Hz). O primeiro sinal é o mais discrepante dentre todos os valores devido a sua proximidade do composto aromático.

Para os hidrogênios do tipo CH<sub>3</sub>, são fornecidos 3H a cada pico formado por um singleto (s). O líquido iônico possui duas metilas associadas ao composto aromático imidazólico, uma ligada ao nitrogênio e outra ao carbono, e duas metilas ligadas ao nitrogênio do grupamento amino na outra extremidade da cadeia; totalizando 4 unidades de CH<sub>3</sub>. Os sinais das duas primeiras foram de 3,75 ppm e 2,60 ppm, não apresentando constantes de acoplamento devido ao pico do sinal ser individual. Já os sinais das outras metilas, por serem muito similares na cadeia, apresentaram uma sobreposição do pico, gerando um singleto de integração no valor de 6,08, representando os 3H de cada metila. O sinal dessa sobreposição foi de 2,21 ppm.

Foi realizada também a análise do espectro de RMN de <sup>13</sup>C, também em DMSO, a 101 MHz que está representada pelo gráfico da figura 4.4. Para os carbonos do tipo CH<sub>2</sub>, os picos das curvas apresentaram valores negativos, como

representados na figura. O líquido iônico apresenta 4 carbonos do tipo CH<sub>2</sub>, que possuem sinais distintos por estarem ligados a diferentes átomos da cadeia. Os sinais obtidos foram de 122,63 ppm, 121,43 ppm, 34,91 ppm e 9,63 ppm.

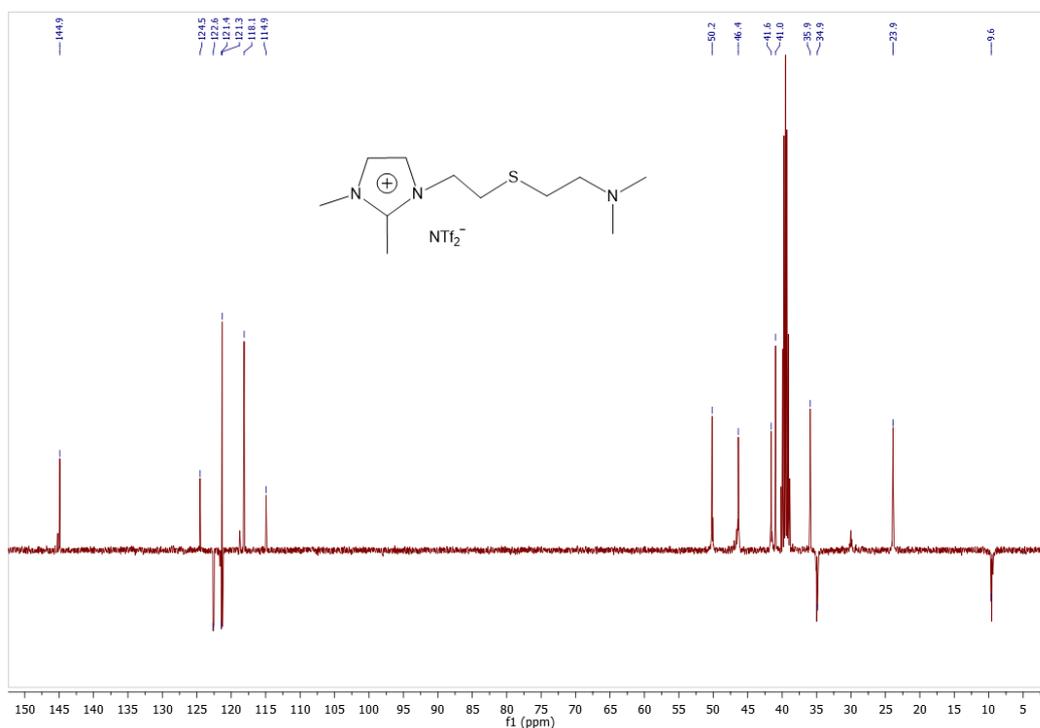
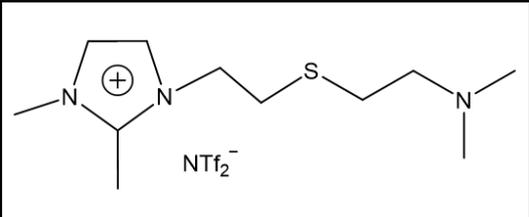


Figura 4.4: RMN de <sup>13</sup>C do líquido iônico em DMSO.

Para os picos de sinais positivos, estão os carbonos restantes da estrutura: C e CH do composto aromático e as metilas (CH<sub>3</sub>). Os carbonos presentes no cátion imidazólio possuem sinais de valor mais elevado devido ao composto aromático, que absorve mais. A estrutura do líquido iônico conta ainda com 4 metilas distintas: 2 ligadas ao grupamento amina e 2 ligadas à átomos do anel (N e C). Todos os sinais obtidos para os carbonos estão esquematizados na figura 4.5.

	$^{13}\text{C}$ NMR (101 MHz, DMSO) $\delta$ 144.90, 122.63, 121.43, 119.73 (q, $J = 321,8$ Hz), 50.16, 46.37, 41.59, 40.97, 35.92, 34.91, 23.90, 9.63.
---	---

**Figura 4.5:** Resultados do RMN de  $^{13}\text{C}$  para o líquido iônico.

No sinal de valor 119,73 ppm, percebemos que ocorre um acoplamento formando um quarteto com o carbono aromático. Isso ocorre em decorrência das interações do ânion,  $\text{NTf}_2^-$ , com o cátion imidazólico na estrutura. As unidades de  $\text{CF}_3$ , presentes no ânion, interagem com o carbono do composto aromático gerando esse acoplamento do sinal. A constante de acoplamento nesse caso é dada no valor de 321,8 Hz.

## 4.2. Caracterização das Membranas

As membranas de matriz mista sintetizadas neste trabalho foram caracterizadas pelas seguintes técnicas: espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e análise termogravimetria (TGA).

Com o objetivo de avaliar o efeito da concentração de líquido iônico disperso na matriz polimérica, foram preparadas membranas com 10% (m/m) de polímero em relação à solução com adição de diferentes concentrações de líquido iônico, sendo elas: 0, 20 e 60% (m/m), com relação ao polímero. Foram estabelecidas essas três concentrações para uma análise comparativa da membrana pura, com duas concentrações, baixa e alta, de líquido iônico.

### 4.2.1. Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia de infravermelho foi utilizada para avaliar as modificações ocorridas após a incorporação do líquido iônico na matriz polimérica.

A análise será feita a partir dos picos de absorção referentes aos grupos funcionais presentes na amostra. Os resultados serão divididos de acordo com a matriz polimérica de cada tipo de membrana: poliuretano, PEBAX1657 e PEBAX2533.

A solubilização do líquido iônico na matriz polimérica depende da interação dos íons com os grupos presentes na cadeia polimérica. A técnica de FTIR pode fornecer informações sobre interações moleculares pelo acompanhamento nos números de onda e intensidade relativa das bandas.

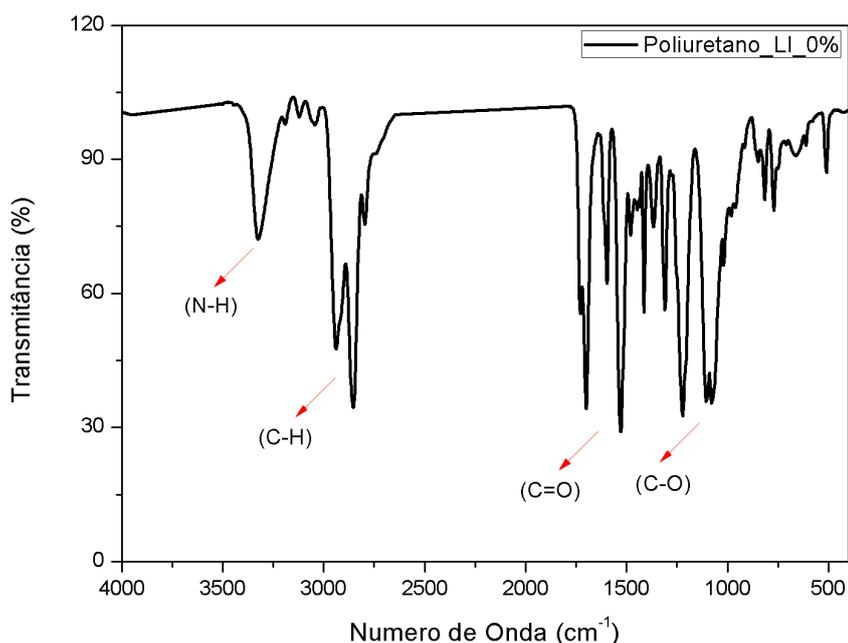
Os espectros de infravermelho para esses polímeros são caracterizados principalmente pelas bandas das ligações do grupamento amina (N-H) e da carbonila (C=O), que são os principais grupos funcionais presentes em sua estrutura. Além dessas, existem outras ligações presentes nas bandas de absorção que apresentam picos no espectro característicos, como as ligações dos hidrocarbonetos (C-H) e de éteres e álcoois (C-O), ésteres (C-COO), entre outras; como será visto a seguir.

#### 4.2.1.1. Análises de FTIR para as amostras de poliuretano

Os espectros de infravermelho para o poliuretano são caracterizados principalmente pelas regiões de interesse onde contém os seguintes grupamentos: banda de absorção -NH, relativa ao hidrogênio ligado na ligação uretano, bandas de absorção carbonila, constituída por duas regiões, C=O livre e C=O ligado (ligado ao hidrogênio do N-H) e a banda de absorção do grupamento éster C-COO. (Ferry *et al.*, 1996)

Em geral, os espectros de infravermelho para os principais grupos funcionais do poliuretano são caracterizados pelas bandas nos valores de: 1100  $\text{cm}^{-1}$  (C-O), 1715  $\text{cm}^{-1}$  (C=O), 3000  $\text{cm}^{-1}$  (C-H) e 3400  $\text{cm}^{-1}$  (N-H). Deve-se levar em consideração a presença de ligações de hidrogênio, associadas a alguns desses grupos funcionais, que causa o deslocamento do pico de absorção para comprimentos de onda menores. (Pavia *et al.*, 2016)

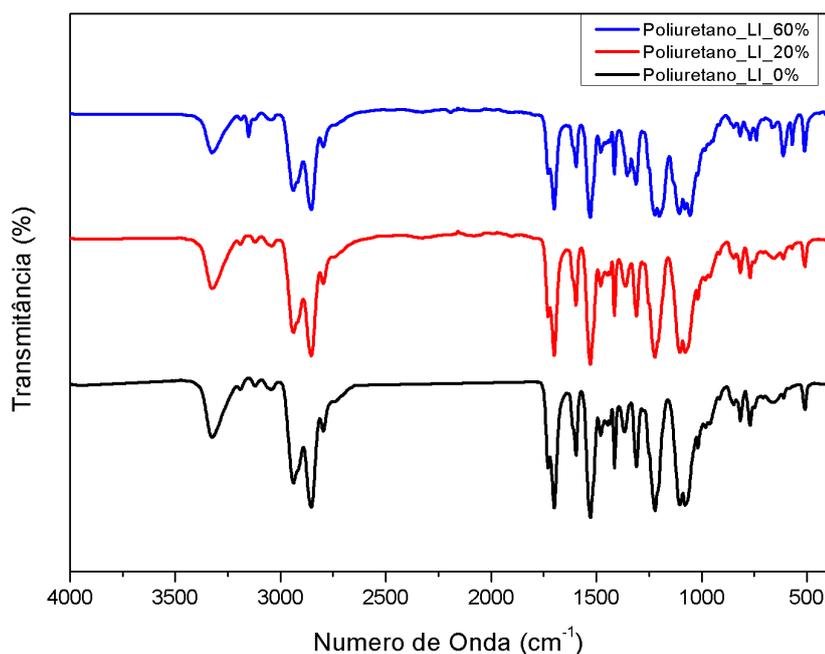
O espectro de infravermelho para a amostra de poliuretano pura, sem a presença de líquido iônico, para sua análise estrutural, pode ser visto na figura 4.6.



**Figura 4.6:** Espectro de FTIR para a membrana de poliuretano.

A banda larga do espectro com comprimento de onda de  $3325\text{ cm}^{-1}$  é decorrente da presença do grupamento amino (vibrações axiais N-H) na estrutura do uretano. Já as bandas na faixa de  $2798\text{-}2941\text{ cm}^{-1}$  referem-se às ligações da cadeia de hidrocarbonetos na estrutura do poliuretano (vibrações axiais C-H). O grupamento carbonila é representado pelas bandas  $1529\text{ cm}^{-1}$ , do C=O ligado, e  $1699\text{ cm}^{-1}$ , do C=O livre. Já no intervalo de  $1080\text{-}1223\text{ cm}^{-1}$  podemos observar as bandas referentes aos grupos funcionais éteres e ésteres presentes em sua estrutura (vibrações axiais C-O).

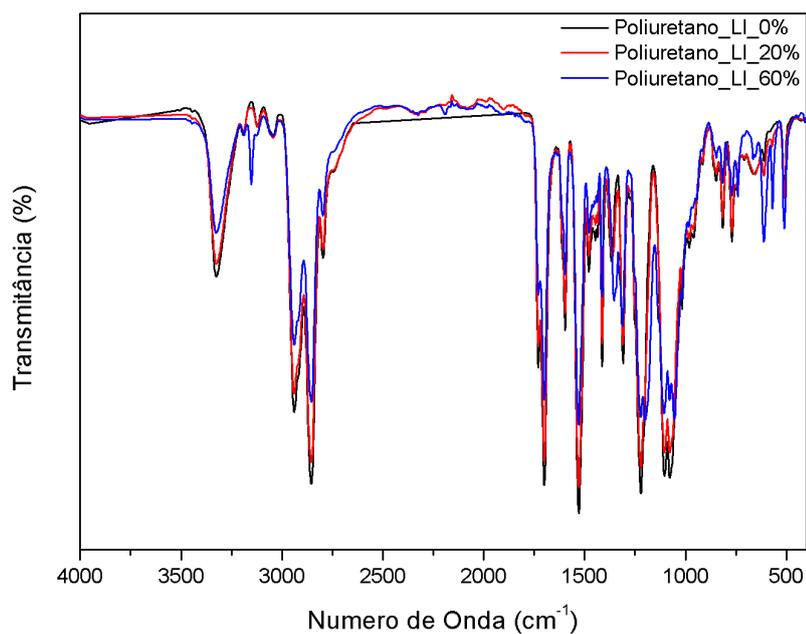
Para as membranas de poliuretano de matriz mista, incorporadas com líquido iônico em diferentes concentrações, foi feita uma comparação dos espectros de cada uma das amostras a fim de entender as mudanças em sua estrutura. No gráfico da figura 4.7 temos as 3 curvas separadas e em paralelo, e no gráfico da figura 4.8, temos as mesmas curvas sobrepostas. Esses gráficos representam os espectros das 3 amostras de poliuretano variando as concentrações de líquido iônico (0, 20 e 60 %).



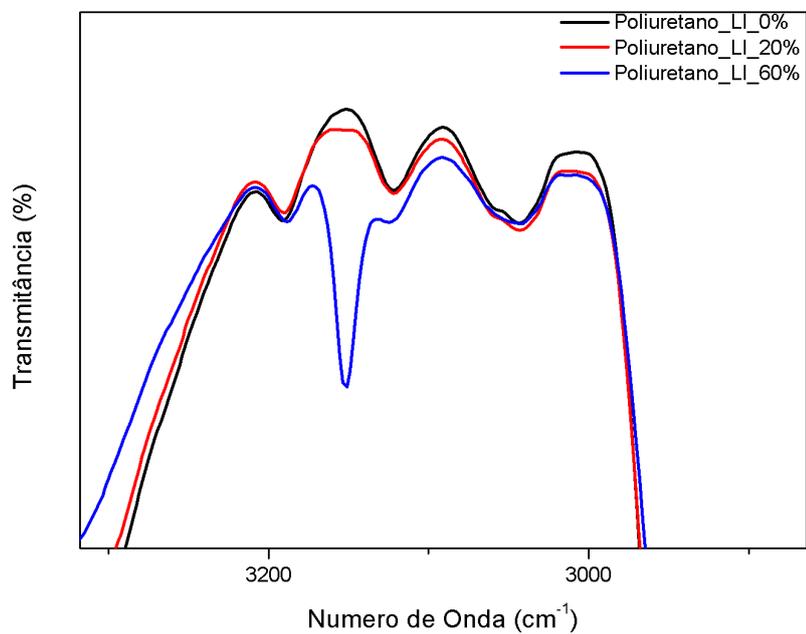
**Figura 4.7:** Espectros das amostras de PU com diferentes concentrações de LI.

Na figura 4.7 observa-se que a incorporação do líquido iônico não trouxe mudanças consideráveis na estrutura do polímero, apresentando espectros muito similares independente da concentração do LI. Com o aumento de sua concentração, vemos apenas uma diminuição nas intensidades de absorção, que diminui de maneira regular de acordo com o aumento da concentração de LI, observado pela figura 4.8.

No primeiro *zoom*, dado no espectro da figura 4.8, podemos ver a primeira alteração significativa quando comparamos os espectros das diferentes amostras. Na figura 4.9 está representada essa área do gráfico. Nela vemos o surgimento de uma banda de absorbância que não existia na amostra de poliuretano puro, e que é evidenciada na amostra de 60% de LI, devido a sua elevada concentração.



**Figura 4.8:** Espectros sobrepostos das amostras de PU com diferentes concentrações de LI.

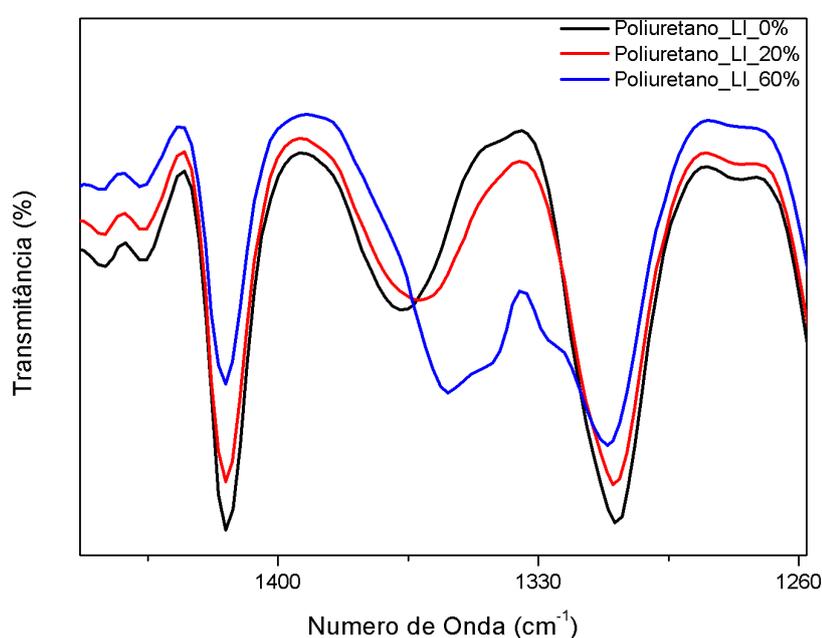


**Figura 4.9:** Espectros das amostras de PU com LI incorporado no intervalo de 2900-3300  $\text{cm}^{-1}$ .

Para líquidos iônicos imidazólicos compostos pelo ânion  $\text{NTf}_2^-$ , observa-se a formação de bandas diferenciadas referentes aos estiramentos das ligações do

tipo C-H aromáticas do cátion imidazólico de  $3117-3154\text{ cm}^{-1}$ . O que é coerente com a banda de  $3151\text{ cm}^{-1}$  que aparece no espectro de absorbância do poliuretano com 60% de líquido iônico. (Stracke, 2008 e Pavia *et al.*, 2016)

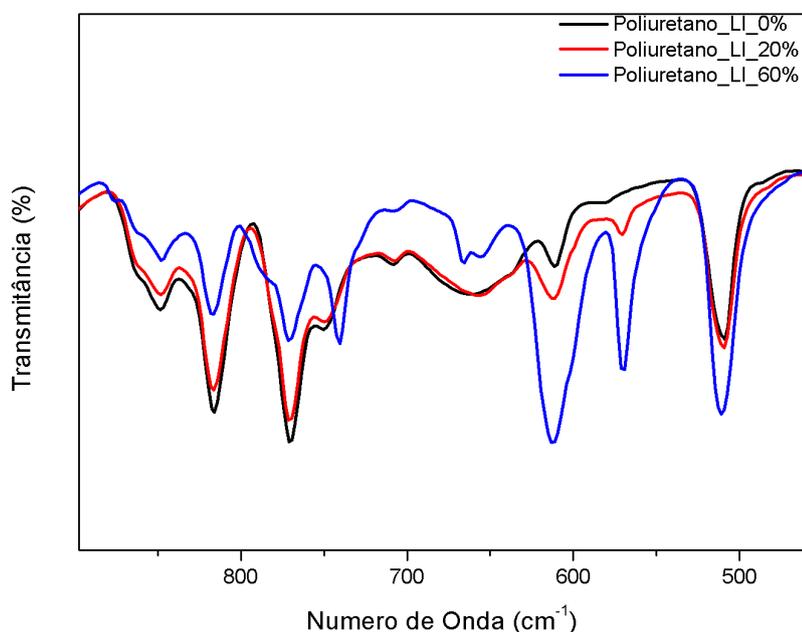
A figura 4.10 representa o segundo zoom, dado no espectro da figura 4.8. Nele podemos observar o deslocamento significativo da banda da amostra de 60%, na cor azul, que pode representar a influência da absorção de uma outra ligação nesse mesmo intervalo de número de onda, gerando um enfraquecimento nas ligações de amina C-H.



**Figura 4.10:** Espectros das amostras de PU com LI incorporado no intervalo de  $1260-1450\text{ cm}^{-1}$ .

Os ânions, presentes nos líquidos iônicos, apresentam características marcantes na espectroscopia de infravermelho. As ligações do tipo  $S(=O)_2$  presentes na estrutura do ânion  $NTF_2^-$ , geram bandas intensas e características nos valores de  $1193\text{ cm}^{-1}$  (assimétricas) e  $1056\text{ cm}^{-1}$  (simétricas). Além disso, as ligações do tipo C-F apresentam bandas na faixa de  $1000-1300\text{ cm}^{-1}$ , presentes na estrutura do ânion. Esse deslocamento assimétrico da banda no valor de  $1354\text{ cm}^{-1}$  tem influência da estrutura marcante do ânion na absorção. (Stracke, 2008 e Pavia *et al.*, 2016)

O terceiro e último zoom, dado no espectro da figura 4.8, está representado na figura 4.11. Nele vemos alterações significativas nessa faixa de número de onda, compreendido entre 500 a 850  $\text{cm}^{-1}$ .



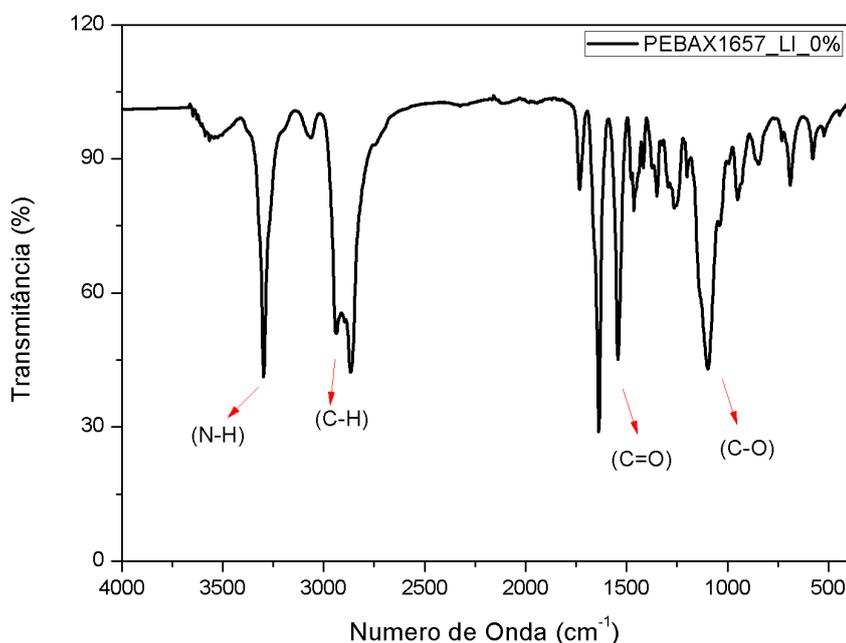
**Figura 4.11:** Espectros das amostras de PU com LI incorporado no intervalo de 500-850  $\text{cm}^{-1}$ .

A presença do composto aromático imidazólico na estrutura do líquido iônico gera a observação de bandas das ligações provenientes dessa estrutura. A maioria delas estão presentes, porém não são observadas devido a presença de outras bandas na mesma faixa. As ligações do tipo  $=\text{C}-\text{H}$  têm o dobramento fora do plano que ocorre em 690-900  $\text{cm}^{-1}$ , o que explica essas alterações nas bandas.

#### 4.2.1.2. Análises de FTIR para as amostras de PEBA1657

Os espectros de infravermelho para o PEBA1657 possuem um perfil bem similar com o do poliuretano por apresentarem os mesmos grupos funcionais de interesse. O PEBA1657 apresenta os seguintes grupamentos no seu espectro: bandas do grupamento éter (C-O), referente ao poliéter; bandas do grupamento carbonila (C=O); bandas de metila ( $-\text{CH}_3$ ); bandas do grupamento amino (N-H) e bandas do grupamento amido (HN-C=O), referente a poliamida.

O espectro de infravermelho para a amostra de PEBAX1657 pura, sem a presença de líquido iônico, para sua análise estrutural, pode ser visto na figura 4.12.

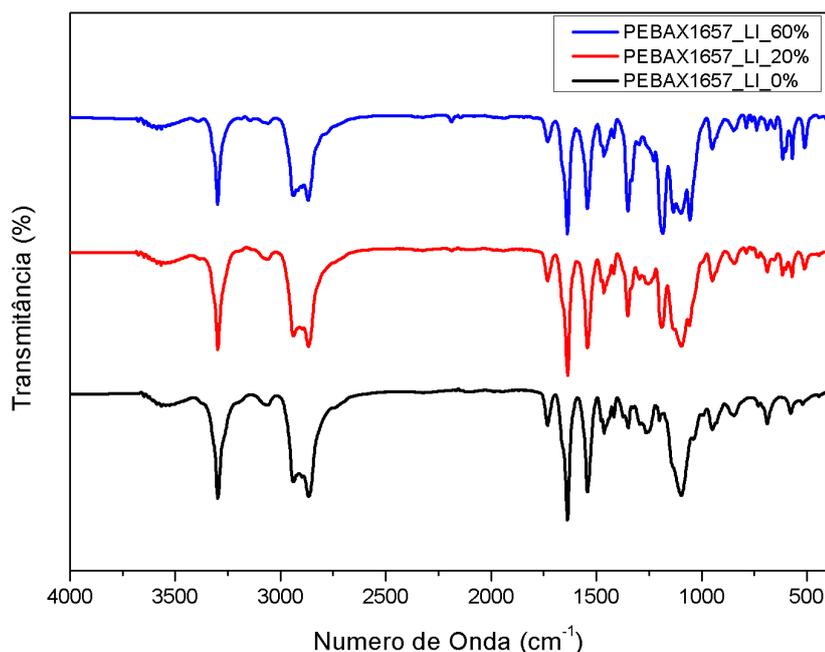


**Figura 4.12:** Espectro de FTIR para a membrana de PEBAX1657.

A primeira banda intensa do espectro com comprimento de onda de  $3301\text{ cm}^{-1}$  é decorrente da presença das ligações de hidrogênio no nitrogênio (vibrações axiais N-H) na estrutura da poliamida. Já as bandas na faixa de  $2863\text{-}2936\text{ cm}^{-1}$  referem-se às ligações da cadeia de hidrocarbonetos na estrutura do PEBAX1657 (vibrações axiais C-H), mais especificamente, dos grupos metila ( $-\text{CH}_3$ ). O grupamento carbonila é representado pelas bandas  $1544\text{ cm}^{-1}$ , do C=O ligado (NH-C=O) na amida, e  $1641\text{ cm}^{-1}$ , do C=O livre; representando as vibrações de deformações axiais. Já no  $1099\text{ cm}^{-1}$  podemos observar a banda referente ao grupamento éter, do poliéter, presentes em sua estrutura (vibrações axiais C-O).

Como esperado, a curva de PEBAX1657 apresenta um perfil muito semelhante ao poliuretano, com os mesmos grupamentos e bandas de absorção em números de onda bem próximos. Uma característica marcante aqui são as bandas de absorção referentes aos grupos poliamida (N-H) e poliéter (C-O) bem mais intensas e singulares, devido a força desses grupos na estrutura dos polímeros do tipo PEBAX.

Para as membranas de PEBA1657 de matriz mista, incorporadas com líquido iônico em diferentes concentrações, foi feita uma comparação dos espectros de cada uma das amostras. No gráfico da figura 4.13 temos as 3 curvas separadas e em paralelo, e no gráfico da figura 4.14, temos as mesmas curvas sobrepostas. Esses gráficos representam os espectros das 3 amostras de PEBA1657 variando as concentrações de líquido iônico (0, 20 e 60 %).



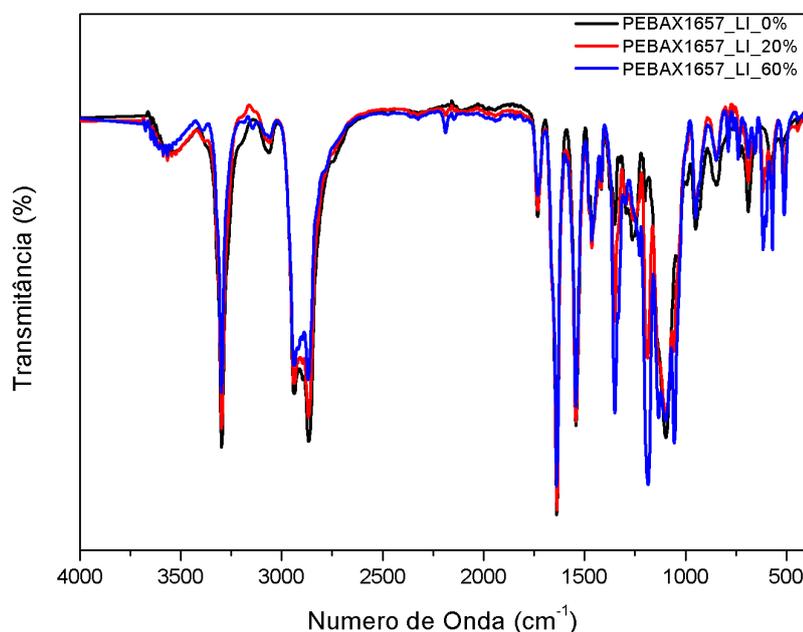
**Figura 4.13:** Espectros das amostras de PEBA1657 com diferentes concentrações de LI.

Na figura 4.14 observa-se que a incorporação do líquido iônico não trouxe mudanças consideráveis na estrutura do polímero, apresentando espectros muito similares independente da concentração do LI.

Com o aumento da concentração de LI, a diminuição na intensidade das bandas de absorção não é tão expressiva, o que mostra que sua presença não enfraquece tanto as ligações em sua estrutura. Em paralelo a isso, nas regiões do grupamento éter, essas intensidades são ainda maiores, que pode ser observado pela figura 4.7.

Segundo Li *et al.* (2017) Ao analisar o espectro de infravermelho de um líquido iônico composto por um cátion imidazólico e pelo ânion NTf<sub>2</sub><sup>-</sup>, as principais bandas de absorção características observadas são: a deformação angular de S=O a 1055 cm<sup>-1</sup>, as vibrações axiais de C=C a 1431 cm<sup>-1</sup>, vibrações axiais de

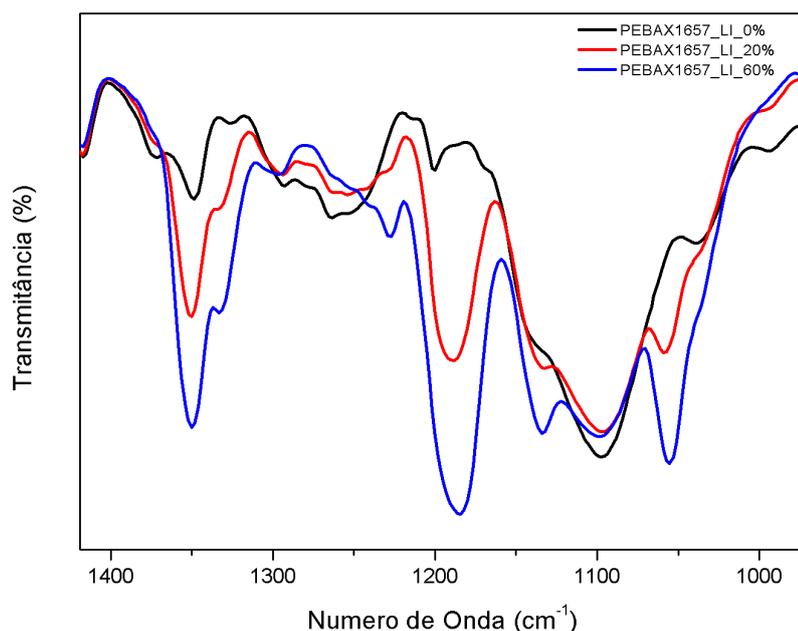
C=N a  $1575\text{ cm}^{-1}$ , vibrações axiais de C-F em  $1150\text{-}1250\text{ cm}^{-1}$ , vibrações axiais de C-H em  $2900\text{-}300\text{ cm}^{-1}$  e vibrações axiais de C-H no anel aromático em  $3000\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$ .



**Figura 4.14:** Espectros sobrepostos das amostras de PEBAx1657 com diferentes concentrações de LI.

No *zoom*, dado no espectro da figura 4.14 no intervalo de  $1000\text{ a }1400\text{ cm}^{-1}$ , podemos ver a primeira alteração significativa quando comparamos os espectros das diferentes amostras. Na figura 4.15 está representada essa área do gráfico. Nela vemos o surgimento de três bandas de absorbância que não existiam na amostra de PEBAx1657 puro, e que é evidenciada na amostra de 60% de LI, devido a sua elevada concentração.

Todas as novas bandas de absorção formadas são caracterizadas pela incorporação do líquido iônico na matriz polimérica, mais especificamente, na estrutura do ânion  $\text{NTF}_2^-$ . A primeira banda formada, em  $1350\text{ cm}^{-1}$ , é referente às vibrações axiais de C=C; a segunda banda, em  $1185\text{ cm}^{-1}$ , refere-se às vibrações axiais de C-F e a terceira banda, em  $1056\text{ cm}^{-1}$ , é caracterizada pelas vibrações axiais de S=O, na estrutura do líquido iônico.



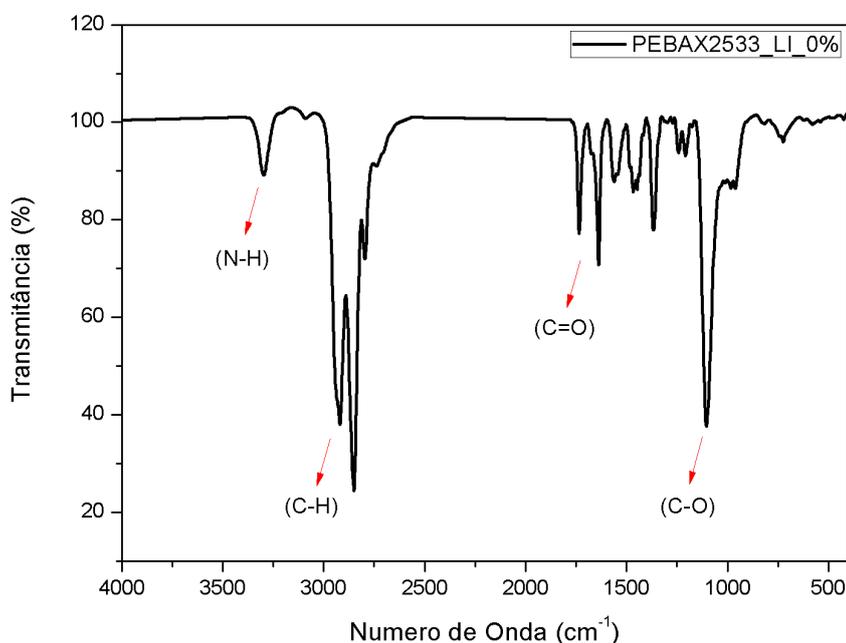
**Figura 4.15:** Espectros das amostras de PEBA1657 com LI incorporado no intervalo de 1000-1400  $\text{cm}^{-1}$ .

As alterações nos espectros do PEBA1657 no intervalo de 500 a 800  $\text{cm}^{-1}$ , apresentam a mesma explicação do que foi visto para o poliuretano nessa mesma faixa. A presença do composto aromático imidazólico na estrutura do líquido iônico gera a observação de bandas das ligações provenientes dessa estrutura. As ligações do tipo =C-H têm o dobramento fora do plano que ocorre em 690-900  $\text{cm}^{-1}$ , o que explica essas alterações nas bandas.

#### 4.2.1.3. Análises de FTIR para as amostras de PEBA2533

Os espectros de infravermelhos para as amostras de PEBA2533 seguem o mesmo perfil dos outros polímeros. Este polímero apresenta em seu espectro as bandas de absorção para os seguintes grupamentos: grupamento éter (C-O), referente ao poliéter; carbonila (C=O), metila e hidrocarbonetos em geral (C-H), amina (N-H) e amida (HN-C=O), referente a poliamida.

O espectro de infravermelho para a amostra de PEBAX2533 pura, sem a incorporação de líquido iônico, para sua análise estrutural, pode ser visto na figura 4.16.



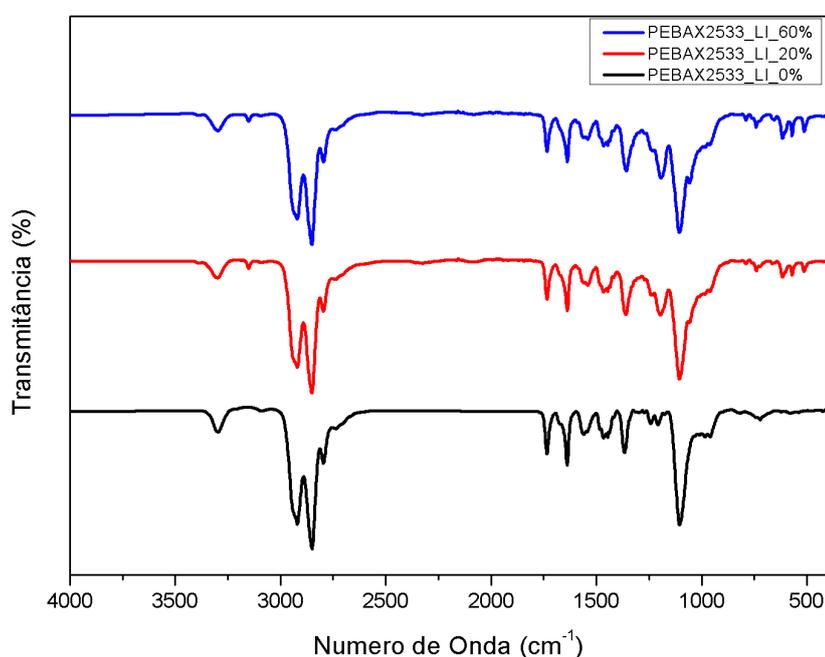
**Figura 4.16:** Espectro de FTIR para a membrana de PEBAX2533.

A primeira banda do espectro com comprimento de onda de  $3301\text{ cm}^{-1}$  é decorrente da presença das ligações de hidrogênio no nitrogênio (vibrações axiais N-H) na estrutura da poliamida. Já as bandas na faixa de  $2856\text{-}2920\text{ cm}^{-1}$  referem-se às ligações da cadeia de hidrocarbonetos na estrutura do PEBAX2533 (vibrações axiais C-H). O grupamento carbonila é representado pelas bandas  $1641\text{ cm}^{-1}$ , do C=O ligado (NH-C=O) na amida, e  $1730\text{ cm}^{-1}$ , do C=O livre; representando as vibrações de deformações axiais. Já no  $1106\text{ cm}^{-1}$  podemos observar a banda referente ao grupamento éter, do poliéter, presentes em sua estrutura (vibrações axiais C-O).

Ao compararmos os espectros das membranas de tipo PEBAX, já é possível observar uma primeira diferença clara entre eles: a intensidade das bandas de absorção referentes aos grupamentos do tipo amino (N-H) e dos grupamentos de carbonila (C=O), livres ou ligados. Essas bandas citadas são muito menos intensas e possuem sinais muito mais discretos na amostra de PEBAX2533. Apesar de ambas as membranas terem a mesma estrutura principal,

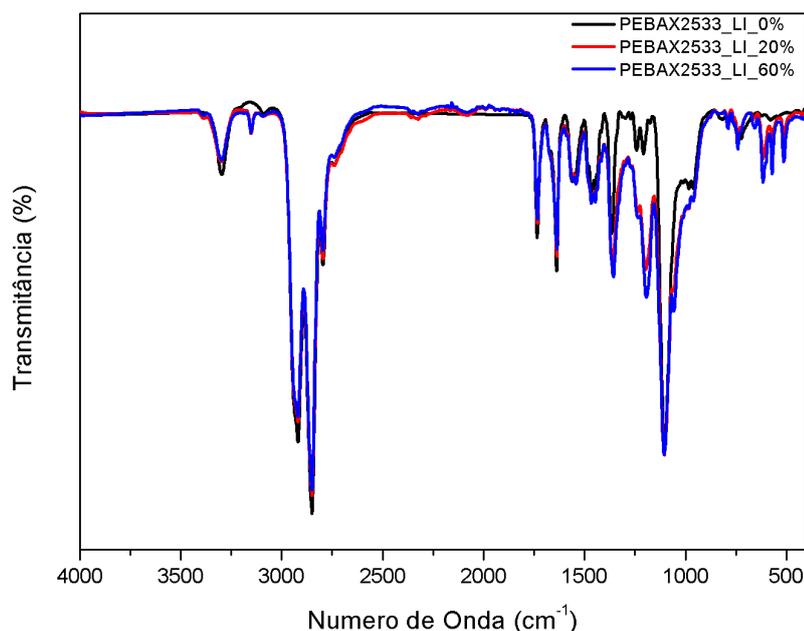
o PEBAX2533 apresenta apenas 20% de poliamida, tendo uma porção de nitrogênio muito menor, além da carbonila ligada a esses nitrogênios. E, em consequência disso, apresenta 80% de poliéster, tornando a banda de absorção de ligações do tipo C-O muito mais intensas e expressivas.

Para as membranas de PEBAX2533 de matriz mista, incorporadas com líquido iônico em diferentes concentrações, foi feita uma comparação dos espectros de cada uma das amostras. No gráfico da figura 4.17 temos as 3 curvas separadas e em paralelo, e no gráfico da figura 4.18, temos as mesmas curvas sobrepostas. Esses gráficos representam os espectros das 3 amostras de PEBAX2533 variando as concentrações de líquido iônico (0, 20 e 60 %).



**Figura 4.17:** Espectros das amostras de PEBAX2533 com diferentes concentrações de LI.

De todas as membranas poliméricas vistas até então, considerando os diferentes tipos de polímero e concentrações de líquido iônico, as de PEBAX2533 foram as que se mantiveram mais semelhantes com a incorporação do LI em sua estrutura. No gráfico da figura 4.18 pode-se observar que as diferenças são muito pequenas, tanto do ponto de vista da intensidade das bandas de absorção, quanto em relação a formação de diferentes bandas no espectro.

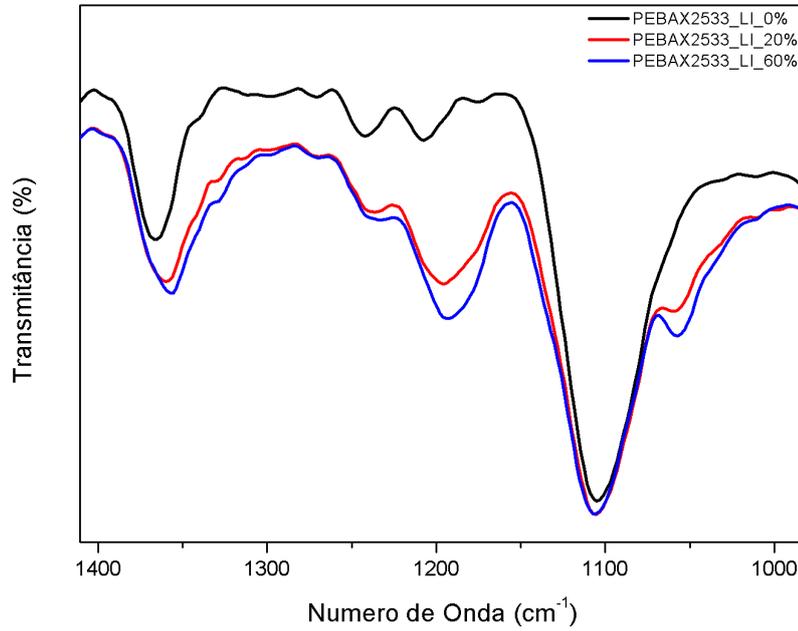


**Figura 4.18:** Espectros sobrepostos das amostras de PEBA2533 com diferentes concentrações de LI.

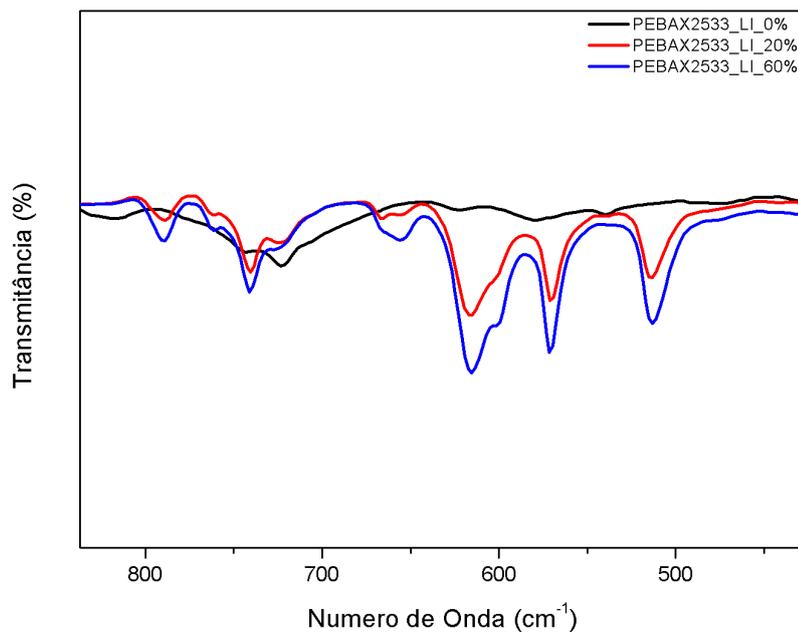
A maior diferença observada nas bandas do espectro pode ser vista a partir do zoom na figura 4.18, no intervalo de 1000 a 1400  $\text{cm}^{-1}$ , descrito pela figura 4.19. As diferenças nesse espectro, como observadas anteriormente para os outros polímeros, seguem a mesma explicação descrita. Com a incorporação do líquido iônico na matriz polimérica do PEBA2533, deve-se levar em consideração a presença de bandas de absorção característica da estrutura do LI. A banda formada em 1357  $\text{cm}^{-1}$ , é referente às vibrações axiais de C=C; a banda formada em 1193  $\text{cm}^{-1}$ , refere-se às vibrações axiais de C-F e a banda formada em 1057  $\text{cm}^{-1}$ , é referente às vibrações axiais de S=O; todas ligações presentes na estrutura do ânion ( $\text{NTF}_2^-$ ) do líquido iônico.

Na figura 4.17, pode-se observar ainda a formação de uma banda discreta na região de menor número de onda, um pouco acima de 500  $\text{cm}^{-1}$ , que não era notada na amostra de PEBA2533 puro. A presença do composto aromático imidazólico, na estrutura do cátion do líquido iônico, gera a formação de bandas referentes a esse composto. Essas bandas muitas vezes não são notadas pois são mascaradas por outros grupamentos já existentes naquele intervalo de número de onda. Neste caso, as ligações do tipo =C-H no anel, apresentam uma

deformação angular fora do plano que ocorre nessa região de número de onda, em  $500\text{-}800\text{ cm}^{-1}$ , que pode ser observado melhor na figura 4.20.



**Figura 4.19:** Espectros das amostras de PEBA2533 com LI incorporado no intervalo de  $1000\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$ .



**Figura 4.20:** Espectros das amostras de PEBA2533 com LI incorporado no intervalo de  $500\text{-}800\text{ cm}^{-1}$ .

#### 4.2.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

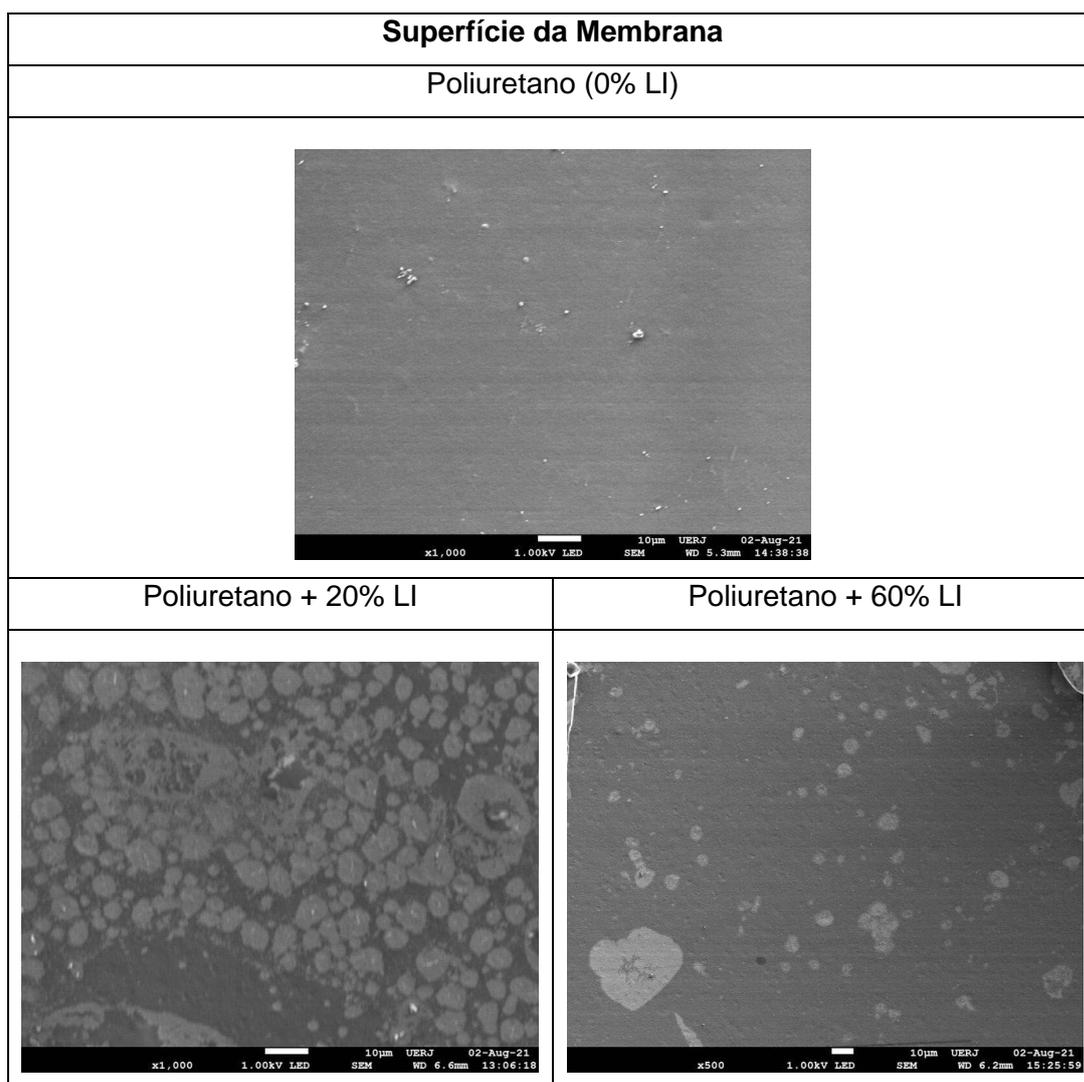
A caracterização das membranas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) resulta da interação de um feixe de elétrons com os átomos da amostra, a fim de obter informações acerca da sua morfologia. As amostras são analisadas pelo microscópio óptico com o objetivo de visualizar com maiores aumentos o comportamento nos aglomerados de líquido iônico.

Quando a amostra é um material polimérico, ocorre um efeito de carregamento na amostra (ou sensibilização da amostra), isto é, há uma deposição de elétrons sobre a superfície, dificultando a interação feixe e amostra e, conseqüentemente, a geração de sinais. Não foi possível utilizar acelerações de feixes de elétrons maiores do que 1,0 kV. Acima dessa condição, a energia do feixe de elétrons poderia danificar a amostra.

As fotomicrografias da membrana de poliuretano puro e das membranas de matriz mista sintetizadas com líquido iônico são expostas na figura 4.21, que trazem imagens da superfície superior dessas membranas. Utilizou-se a aceleração do feixe de elétrons no valor de 1,0 kV para essas amostras, com uma magnitude de ampliação de 1.000x.

É possível notar que a membrana de poliuretano puro é inteiramente densa, praticamente isenta de defeitos, mostrando que a técnica de evaporação do solvente pode ser usada no preparo de membranas para separação de gases. Dessa forma, essas membranas são seletivas, que é justamente a morfologia desejada neste trabalho.

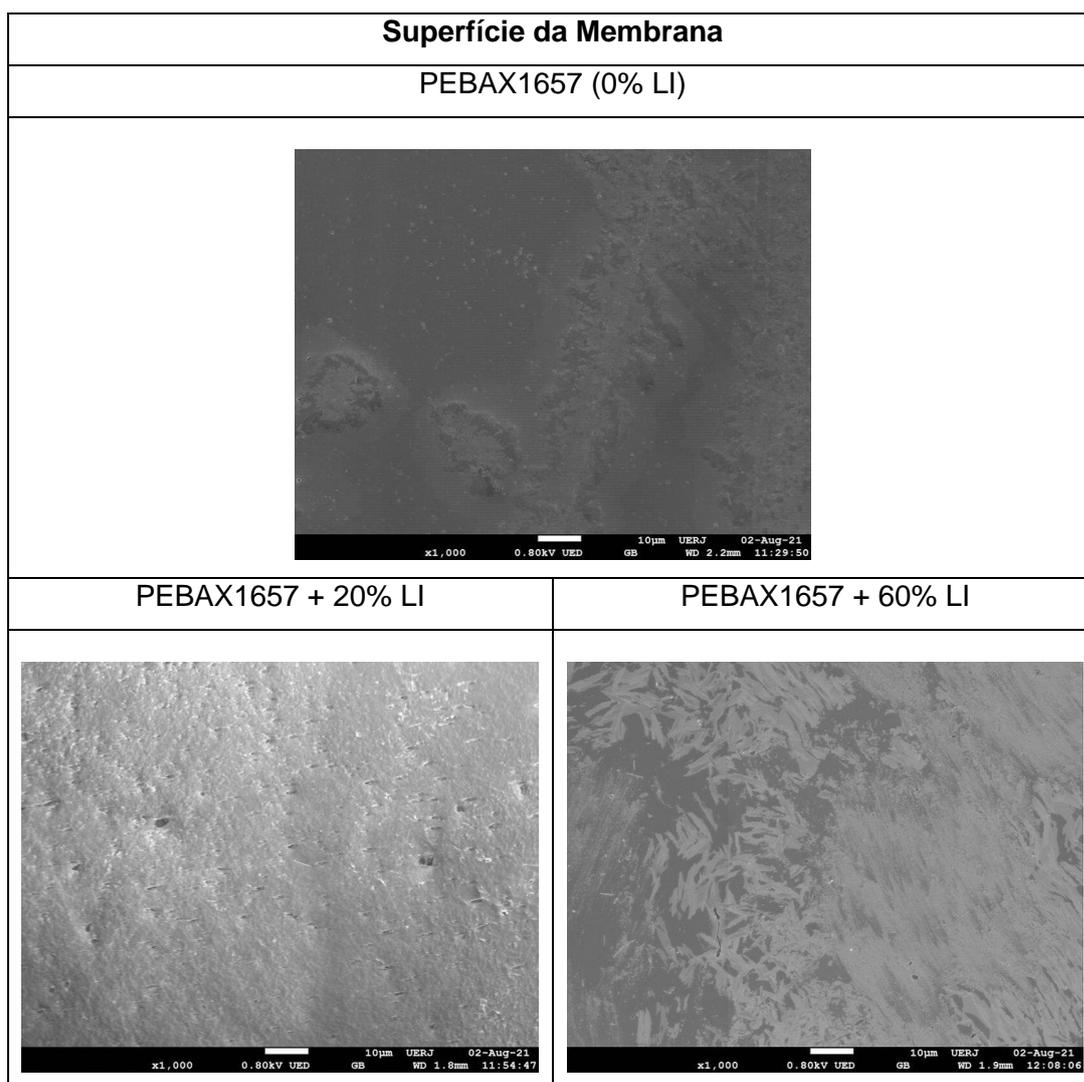
Ao incorporar o líquido iônico, percebe-se a dispersão deste na sua superfície, que pode ser mais homogêneo ou mais concentrado. Na amostra de PU com 20% de LI, essa dispersão é mais concentrada na região observada, enquanto na amostra de PU com 60% de LI, a dispersão é maior. Apesar deste resultado ser o contrário do naturalmente esperado, isso mostra que a incorporação de líquido iônico na solução de polímero não ocorre de maneira homogênea pela superfície da membrana, encontrando regiões onde a presença do líquido iônico é mais concentrada.



**Figura 4.21:** Imagens de MEV para a superfície da membrana de poliuretano nas diferentes concentrações de LI.

As fotomicrografias da membrana de PEBA1657 puro e das membranas de matriz mista sintetizadas com líquido iônico são expostas na figura 4.22. Utilizou-se a aceleração do feixe de elétrons no valor de 0,8 kV para essas amostras, com uma magnitude de ampliação de 1.000x.

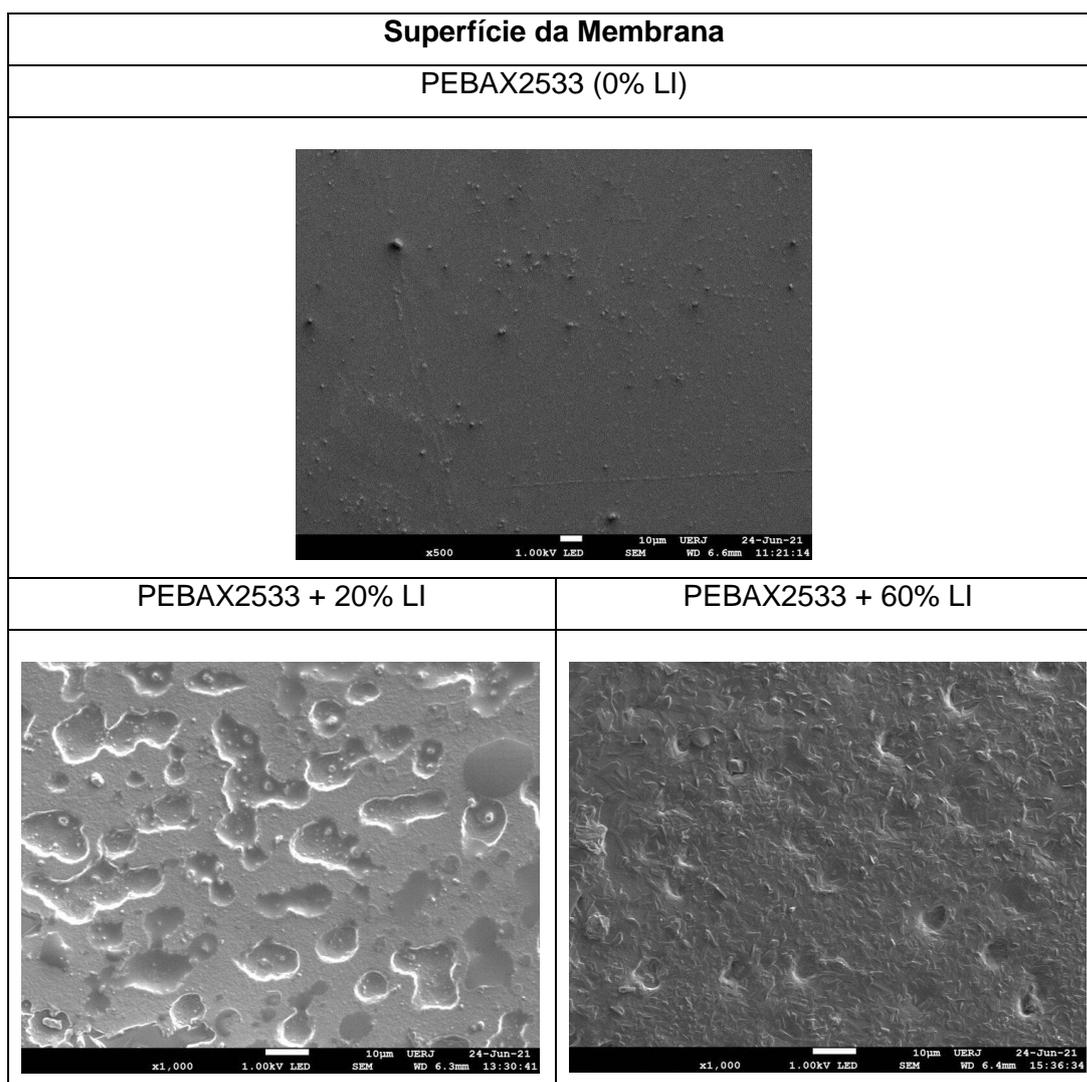
A membrana de PEBA1657 também apresentou se mostrou inteiramente densa, viabilizando sua utilização para permeação de gases. A incorporação do líquido iônico na matriz polimérica se mostrou mais homogênea, que pode ser caracterizada até pela diferença na coloração das imagens, que apresentaram um aspecto mais acinzentado. Na membrana de PEBA1657 com 60% de Li, isso fica bem evidenciado, o espalhamento do líquido iônico na superfície da membrana.



**Figura 4.22:** Imagens de MEV para a superfície da membrana de PEBAX1657 nas diferentes concentrações de LI.

As fotomicrografias da membrana de PEBAX2533 puro e das membranas de matriz mista sintetizadas com líquido iônico são expostas na figura 4.23. Utilizou-se a aceleração do feixe de elétrons também no valor de 1,0 kV para essas amostras, com uma magnitude de ampliação de 500x e 1000x.

A membrana de PEBAX2533 se mostrou completamente densa, a partir da imagem de sua versão pura, sem a presença do líquido iônico. De todas as membranas sintetizadas, as desse tipo de polímero foram as que tiveram uma imagem mais clara de sua superfície. A incorporação do líquido iônico mostra que ele fica bem disperso pela matriz polimérica, formando agregados desse composto.



**Figura 4.23:** Imagens de MEV para a superfície da membrana de PEBAX2533 nas diferentes concentrações de LI.

Para todas as membranas sintetizadas, as que apresentam concentração de 20% de líquido iônico apresentam as imagens mais nítidas com relação a morfologia das membranas, com exceção do PEBAX1657. Nelas é possível ver de maneira clara como que o líquido iônico fica incorporado na sua matriz polimérica. Para as membranas puras, com 0% de líquido iônico, é possível fazer uma comparação de sua matriz densa, livre de poros, com a superfície dispersa.

### 4.2.3. Análise Termogravimétrica (TGA)

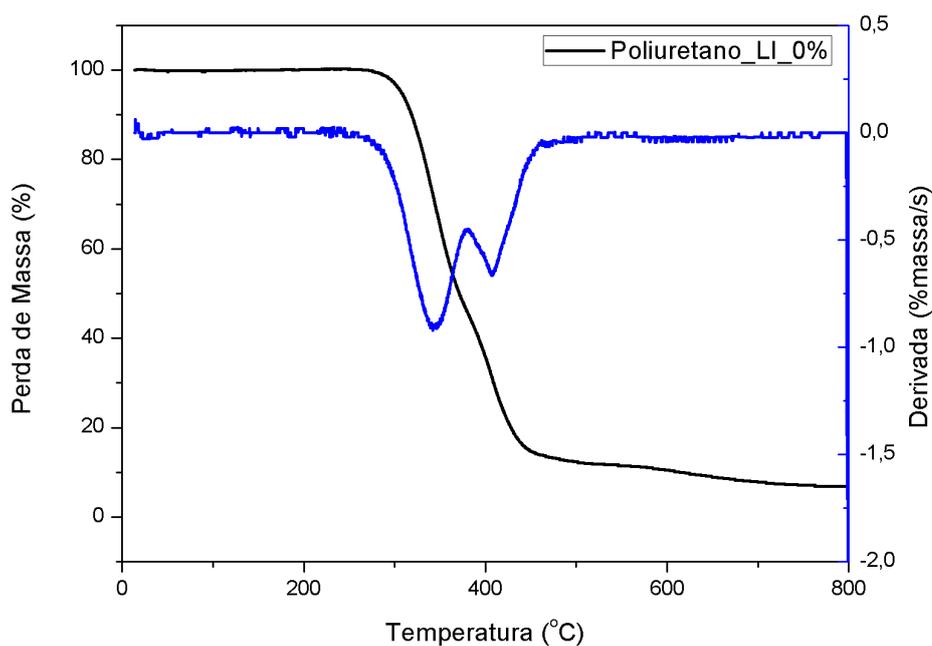
As amostras de poliuretano, PEBA1657 e PEBA2533, com suas variações na concentração de LI, foram submetidas à análise por decomposição térmica, revelando o seu comportamento em relação ao aumento da temperatura em uma atmosfera de nitrogênio. Os resultados de TGA/DTG foram gerados em três curvas diferentes. A curva preta representa a variação de massa, em porcentagem, em função da temperatura (TGA), a curva azul representa a derivada da massa em relação ao tempo ( $dm/dt$ ) (DTG) e a curva vermelha representa o fluxo térmico em função da temperatura (DTA).

A análise termogravimétrica apresenta aspectos quantitativos, quanto à massa, e qualitativos, quanto à temperatura, que dependem da instrumentação e da amostra. Isso ocorre, pois, a medida fornece informações a respeito dos valores de temperatura em que ocorrem mudanças na amostra. Por meio desta técnica foi possível avaliar a influência do líquido iônico incorporado à matriz polimérica na resistência térmica do material. Os resultados serão exibidos separados pelos tipos de polímero que foram utilizados: poliuretano, PEBA1657 e PEBA2533.

#### 4.2.3.1. Análises TGA/DTG para as amostras de poliuretano

A figura 4.24 apresenta as análises de TGA e DTG para a amostra de poliuretano pura. A curva de TGA mostra a perda de massa em função da temperatura e nela podemos ver a perda total de massa durante a análise. Já a curva de DTG, mostra a derivada da perda de massa em função do tempo, com relação a temperatura; e nos permite determinar a temperatura exata de degradação do material.

O poliuretano de base éter normalmente apresenta dois estágios de degradação térmica. A primeira grande perda de massa está relacionada à degradação do grupo uretano e ocorre em 342 °C. O segundo estágio corresponde à degradação efetiva da cadeia de carbono e ocorre em 406 °C. A perda de massa da amostra é de 86,15%.



**Figura 4.24:** Análise TGA e DTG do poliuretano puro: %massa degradada pela temperatura.

Para avaliar como a concentração de líquido iônico na matriz polimérica afeta a resistência térmica do material, foram analisadas as curvas das três amostras em um mesmo gráfico. Na figura 4.25 está representado o gráfico da perda de massa em função da temperatura (TGA) e na figura 4.26 o gráfico da derivada da perda de massa em função do tempo, com relação a temperatura (DTG); para as três amostras de poliuretano em diferentes concentrações.

A primeira análise que pode ser feita é que a incorporação do líquido iônico, em qualquer concentração, gera uma diminuição na temperatura inicial de degradação do material. A temperatura inicial de degradação do poliuretano puro é de 342 °C e, com a incorporação do líquido iônico, passou a ser de 336 °C, para a amostra de 20% de LI, e de 300 °C para a amostra de 60% de LI. A incorporação do líquido iônico gera uma diminuição na resistência térmica deste material.

Apesar disso, para a amostra com 20% de LI, o segundo estágio de degradação térmica torna-se praticamente imperceptível com uma curva bastante regular, mostrando uma amostra menos instável, quando comparadas as outras. Já na amostra de 60% de LI, o mesmo não acontece, com uma temperatura de degradação de 412 °C no segundo estágio, apesar de superior a do PU puro.

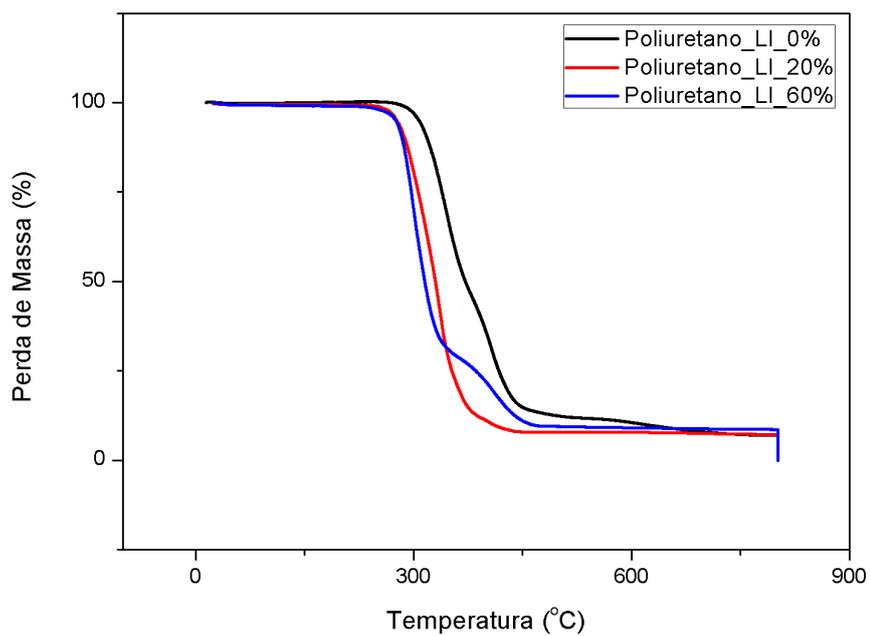


Figura 4.25: TGA das amostras de poliuretano em diferentes concentrações.

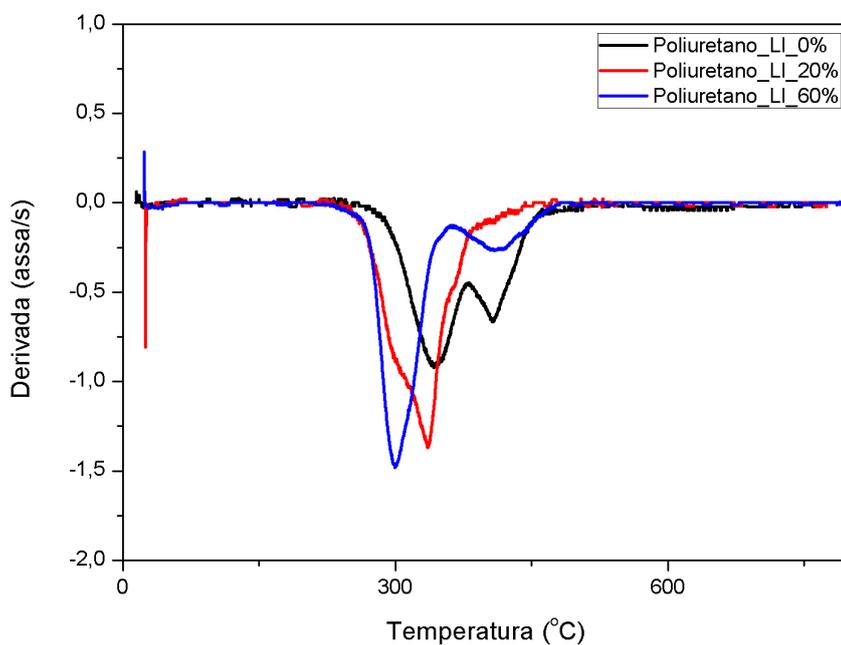
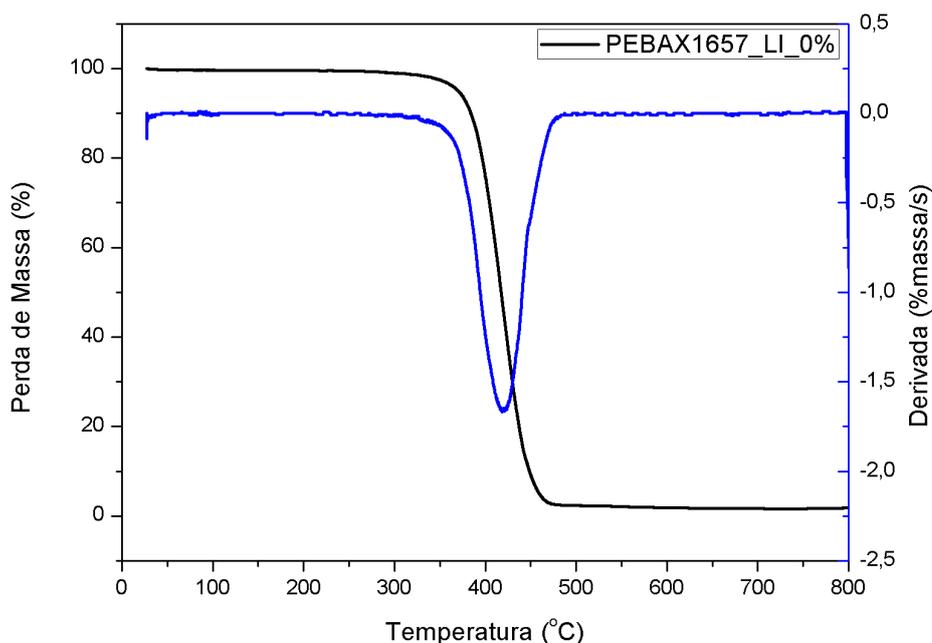


Figura 4.26: DTG das amostras de poliuretano em diferentes concentrações.

Dessa forma, a incorporação de líquido iônico na matriz polimérica acelera o processo de degradação do uretano, porém aumenta a resistência térmica da amostra com relação a cadeia de carbono, devido às fortes interações destas com a matriz polimérica.

#### 4.2.3.2. Análises TGA/DTG para as amostras de PEBAX1657

A figura 4.27 apresenta as análises de TGA e DTG para a amostra de PEBAX1657 pura. A curva mostra a degradação do material polimérico em fase única, iniciando-se a 420 °C e com perda de massa de 96,84%.



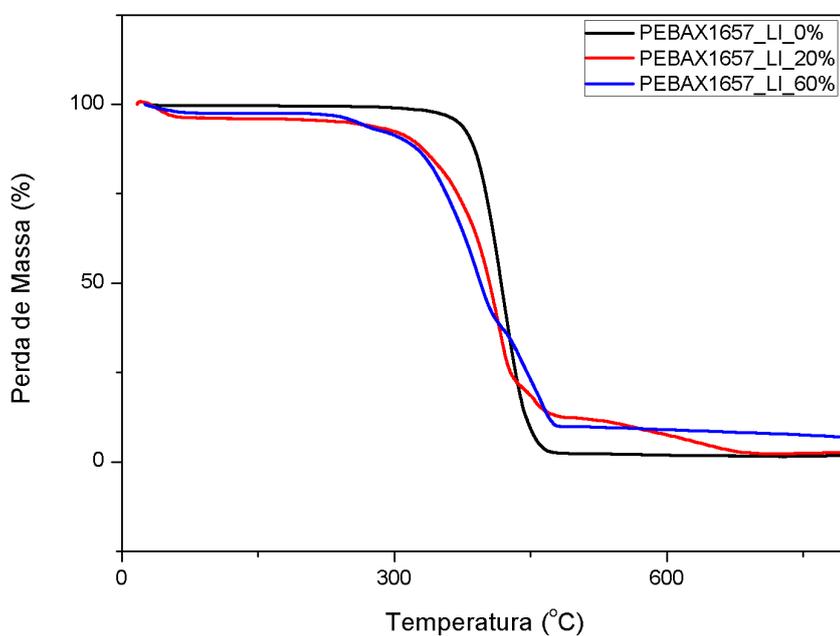
**Figura 4.27:** Análise TGA e DTG do PEBAX1657 puro: %massa degradada pela temperatura.

As figuras 4.28 e 4.29 mostram, respectivamente, as curvas de DTA e DTG, em função da temperatura, das amostras de PEBAX1657 com diferentes concentrações de líquido iônico.

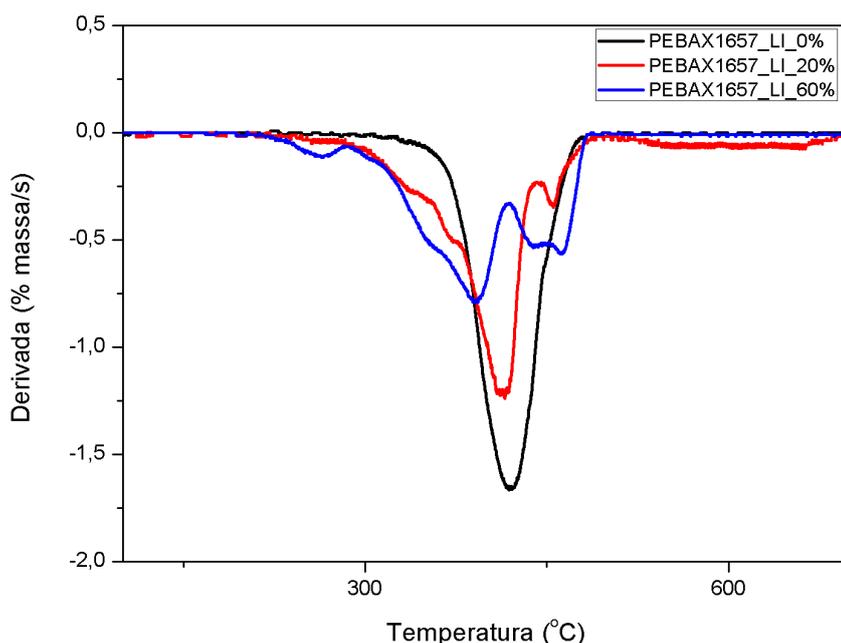
O comportamento da resistência térmica da amostra à incorporação do líquido iônico é similar ao que ocorre na amostra de PU. A presença do líquido iônico na estrutura diminui a temperatura inicial de degradação do material de

maneira parecida, independente da concentração. Isso é esperado e ocorre devido à diminuição na força das interações da matriz polimérica pela incorporação do líquido iônico. A temperatura inicial de degradação da amostra vai de 420 °C para 413 °C, para a amostra com 20% de LI, e 392 °C, para a amostra de 60% de LI.

Além disso, aparecem dois novos estágios de degradação para as amostras com líquido iônico presente, mostrando que a cadeia se torna mais instável e menos regular. A perda de massa é de 83,41%, para a amostra de 20% de LI, e de 87,24%, para a amostra de 60% de LI.



**Figura 4.28:** TGA das amostras de PEBA1657 em diferentes concentrações.



**Figura 4.29:** DTG das amostras de PEBAx1657 em diferentes concentrações.

#### 4.2.3.3. Análises TGA/DTG para as amostras de PEBAx2533

A figura 4.30 apresenta as análises de TGA e DTG para a amostra de PEBAx2533 pura. A curva mostra a degradação do material polimérico em fase única, iniciando-se a 420 °C e com perda de massa de 97,18%. Mostrando que os dois polímeros do tipo PEBAx além de apresentarem a mesma temperatura de degradação, apresentam perda de massa similar e extremamente elevada.

As figuras 4.31 e 4.32 mostram, respectivamente, as curvas de DTA e DTG, em função da temperatura, das amostras de PEBAx2533 com diferentes concentrações de líquido iônico.

De todos os materiais, o PEBAx2533 é o que apresenta maior instabilidade térmica com a incorporação do líquido iônico. Além de passar a ter dois estágios de degradação, são também irregulares. As temperaturas de degradação inicial apresentam o valor de decréscimo mais significativo, indo de 420°C, do PEBAx2533 puro, para 302 °C, na amostra de 20% de LI, e para 356 °C, na amostra de 60% de LI. A perda de massa da amostra de 20% de LI é de 95,45% e da amostra de 60% de LI é de 97,89%.

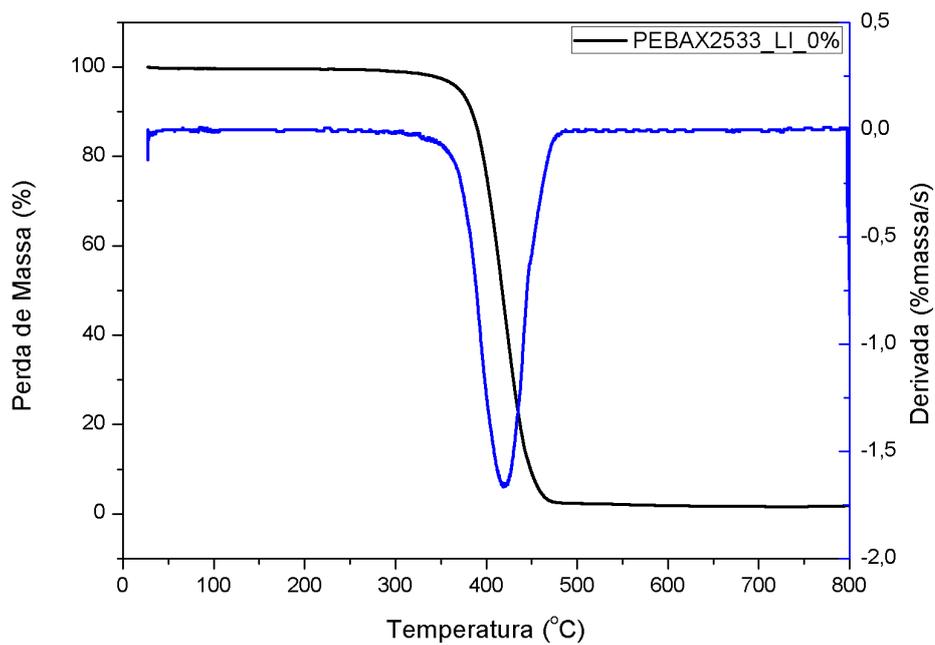


Figura 4.30: Análise TGA e DTG do PEBA2533 puro: %massa degradada pela temperatura.

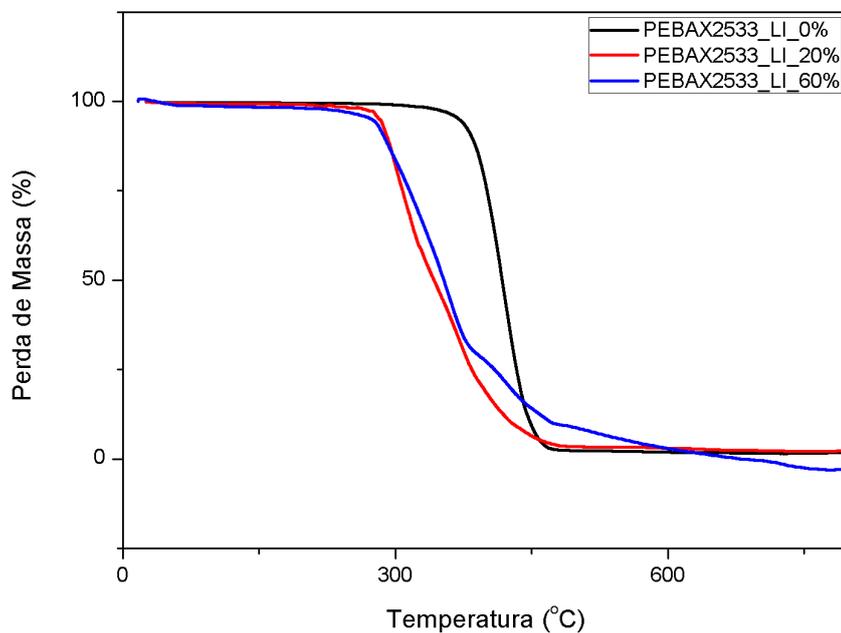
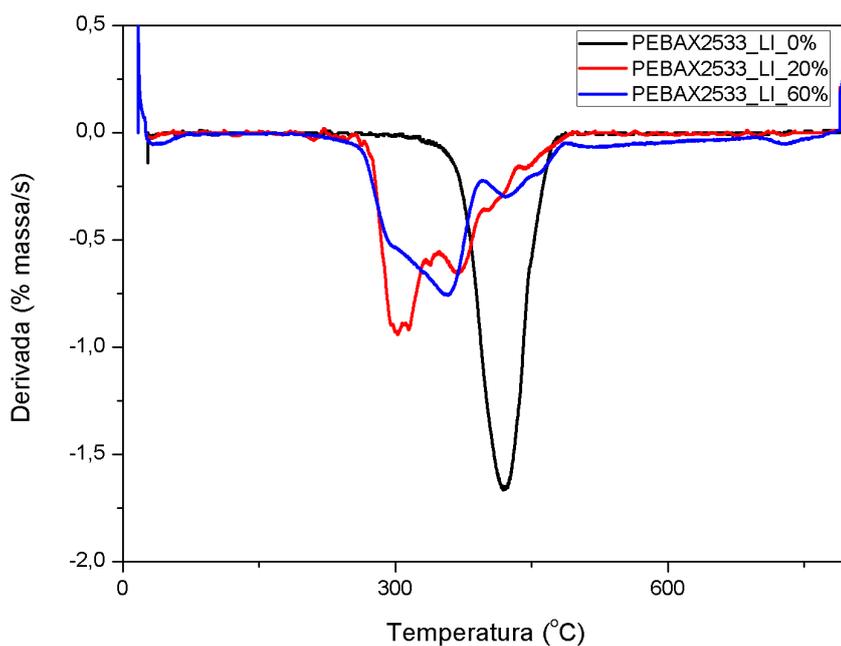


Figura 4.31: TGA das amostras de PEBA2533 em diferentes concentrações.



**Figura 4.32:** DTG das amostras de PEBA2533 em diferentes concentrações.

#### 4.2.3.4. Comparação das amostras nas análises TGA/DTG

As análises de TGA e DTG nas amostras dos três tipos de polímeros, variando a concentração de líquido iônico, mostraram as temperaturas iniciais de degradação da amostra e perda de massa total, em %, durante a degradação térmica. Os valores são encontrados na tabela 4.1.

A partir dos resultados obtidos nas análises térmicas de TGA e DTG pode-se observar que independentemente do tipo de polímero e sua interação com o líquido iônico, nenhuma temperatura de degradação inicial é inferior a 300 °C. Por ser um valor bem elevado, é seguro dizer que a resistência térmica para aplicações na permeação de gases é efetiva, viabilizando a utilização dessas membranas.

**Tabela 4.1:** Resultados das análises de TGA/DTG para todas as amostras.

<b>Polímeros</b>	<b>Concentração de LI (%)</b>	<b>Temperatura Inicial de Degradação (°C)</b>	<b>Perda de Massa Total (%)</b>
Poliuretano	0	342	86,15
	20	336	91,11
	60	300	89,44
PEBAX1657	0	420	96,84
	20	413	83,41
	60	392	87,24
PEBAX2533	0	420	97,18
	20	302	95,45
	60	356	97,89

### 4.3. Ensaio de Permeação de Gases

As amostras de membrana sintetizadas com líquido iônico incorporado na matriz polimérica foram ensaiadas no experimento de permeação de gases. Os gases utilizados no experimento foram o N<sub>2</sub> e o CO<sub>2</sub>, possibilitando levantar a curva de permeação da pressão em função do tempo para calcular os parâmetros de permeabilidade e seletividade das membranas.

Para o cálculo do valor de  $dp/dt$  utilizou-se a curva de permeação de gases gerada em cada ensaio, usando a inclinação da reta. A temperatura foi medida durante todo o experimento obtendo uma média do seu valor. Por fim, foi medida a espessura de cada membrana com o auxílio de um micrômetro digital, calculando uma média das medidas por toda sua extensão. Os valores desses parâmetros para o ensaio de CO<sub>2</sub>, que variavam para cada amostra, estão apresentados na tabela 4.2.

**Tabela 4.2:** Parâmetros da permeação de gases de um ensaio de CO<sub>2</sub> para cada uma das membranas.

	<b>Líquido iônico</b> (%)	<b>dp/dt</b> (cmHg.s <sup>-1</sup> )	<b>Espessura</b> (cm)	<b>Temperatura</b> (K)
<b>Poliuretano</b>	0	1,49.10 <sup>-3</sup>	0,007	297,75
	20	1,28.10 <sup>-3</sup>	0,010	298,15
	60	1,55.10 <sup>-3</sup>	0,010	300,65
<b>PEBAX1657</b>	0	2,61.10 <sup>-3</sup>	0,006	300,25
	20	1,79.10 <sup>-3</sup>	0,012	299,15
	60	1,06.10 <sup>-3</sup>	0,018	298,25
<b>PEBAX2533</b>	0	6,11.10 <sup>-3</sup>	0,010	298,35
	20	6,78.10 <sup>-3</sup>	0,009	297,95
	60	9,98.10 <sup>-3</sup>	0,006	298,15

Além disso, os ensaios foram realizados na pressão padrão de 2 bar (150 cmHg para os cálculos). Adotou-se os valores padrões de temperatura e pressão nas CNTP de 273,15 K e 76 cmHg, respectivamente. Os valores de área de permeação e volume da câmara de permeado adotados foram calculados experimentalmente por Silva (2019) e foram de 0,59 cm<sup>2</sup> e 4,575 cm<sup>3</sup>.

#### 4.3.1. Permeabilidade e Seletividade

A partir dos ensaios de permeação de gases através das membranas, foi possível determinar a permeabilidade e seletividade dos gases, N<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>, nos diferentes tipos de membranas. Foi possível fazer uma análise da influência da presença do líquido iônico na matriz polimérica nos parâmetros de permeabilidade e seletividade dessas membranas. Além disso, foi realizada uma análise comparativa dos diferentes tipos de polímeros utilizados nesse experimento.

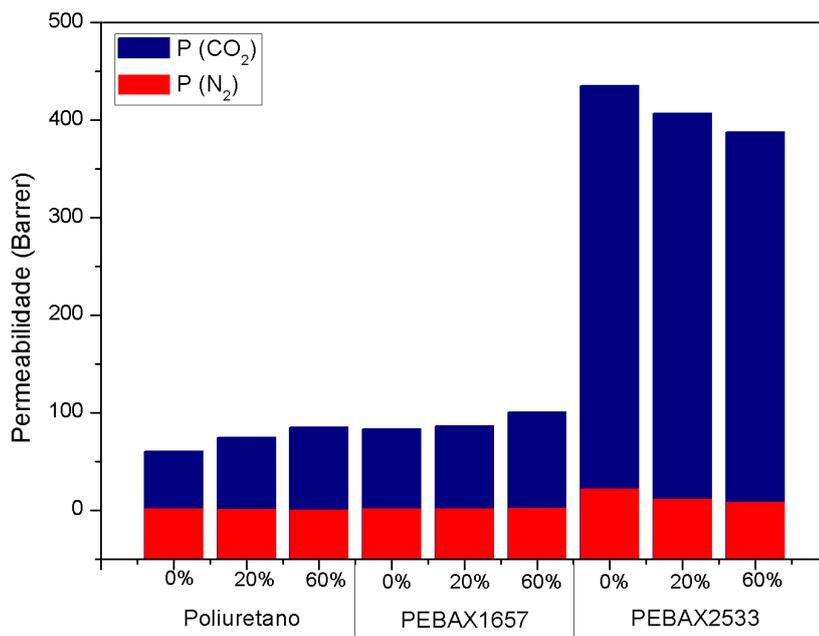
Na tabela 4.3 estão os resultados de permeabilidade e seletividade das membranas de poliuretano, PEBAX1657 e PEBAX2533, com diferentes concentrações de líquido iônico (0, 20 e 60 %).

**Tabela 4.3:** Dados de permeação e seletividade das amostras dos diferentes polímeros incorporados com líquido iônico.

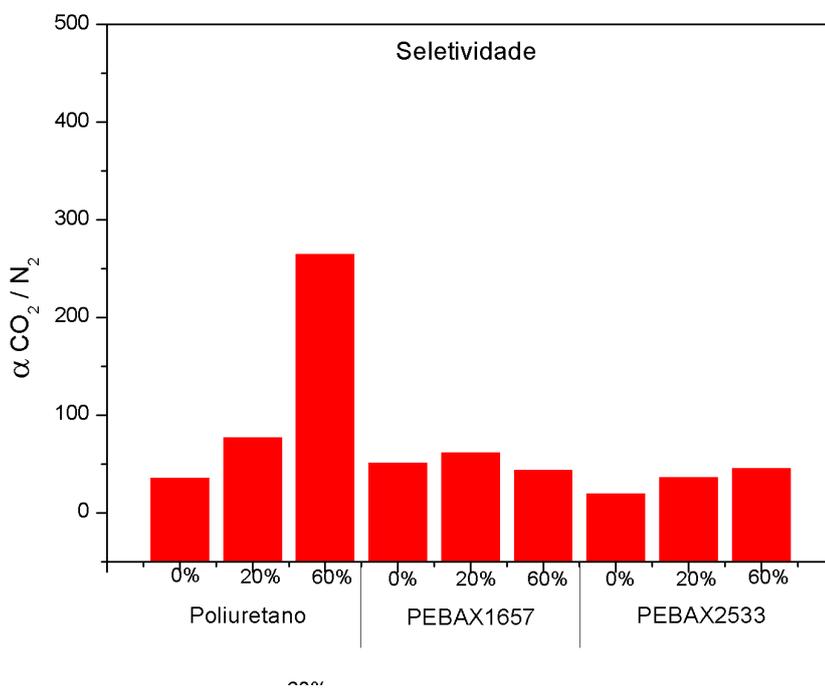
Polímero	Líquido Iônico (%)	P (CO <sub>2</sub> ) (Barrer)	P (N <sub>2</sub> ) (Barrer)	$\alpha_{CO_2/N_2}$
Poliuretano	0	60,13 ± 6,82	1,67 ± 0,12	35,84 ± 1,60
	20	74,52 ± 6,63	0,97 ± 0,02	77,14 ± 5,68
	60	84,81 ± 7,03	0,32 ± 0,01	264,59 ± 13,69
PEBAX1657	0	83,27 ± 8,80	1,64 ± 0,06	50,81 ± 3,68
	20	86,07 ± 4,11	1,40 ± 0,04	61,66 ± 1,40
	60	100,25 ± 20,51	2,27 ± 0,15	43,86 ± 6,25
PEBAX2533	0	435,04 ± 66,47	22,21 ± 2,45	19,50 ± 0,85
	20	406,40 ± 9,54	11,30 ± 0,26	35,97 ± 0,02
	60	387,62 ± 13,49	8,54 ± 0,04	45,41 ± 1,39

As membranas de poliuretano apresentaram resultados favoráveis no ensaio de permeação de gases. Com a incorporação de líquido iônico na matriz polimérica, os valores de permeabilidade do CO<sub>2</sub> aumentam com a concentração de líquido iônico. Em paralelo, os valores de permeabilidade do N<sub>2</sub> diminuem com a concentração de LI. Em consequência disso, obtivemos um aumento da seletividade também. Em contrapartida, se comparado aos outros polímeros, o poliuretano apresenta a faixa de permeabilidade do CO<sub>2</sub> mais baixa do grupo.

Bernardo (2012) realizou estudos comparando membranas de PEBAX1657 e PEBAX2533 com a incorporação de líquido iônico na matriz polimérica, que serão utilizados como referência para os resultados deste trabalho. Nos gráficos das figuras 4.33 e 4.34, estão os valores comparativos de permeabilidade e seletividade relativa para as diferentes membranas, respectivamente.

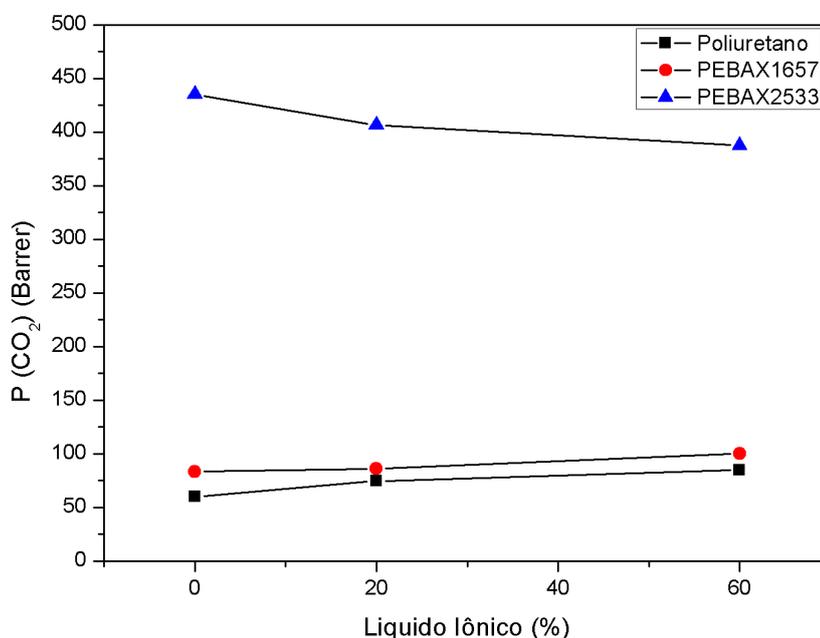


**Figura 4.33:** Valores de permeabilidade de CO<sub>2</sub> e N<sub>2</sub> nas diferentes amostras.



**Figura 4.34:** Valores de seletividade relativa nas diferentes amostras.

O gráfico da figura 4.35 mostra a permeabilidade de CO<sub>2</sub>, em Barrer, dessas membranas em função da concentração de líquido iônico, em %, na matriz polimérica, para os três tipos de polímeros.



**Figura 4.35:** Gráfico de permeabilidade do CO<sub>2</sub>, em Barrer, em função da concentração de líquido iônico, em %, para os diferentes polímeros.

Bernardo (2012) concluiu que as amostras de PEBAX2533, em geral, apresentam valores de permeabilidade do CO<sub>2</sub> muito superiores se comparados a qualquer outro desses polímeros. Em decorrência disso, a incorporação do líquido iônico não traz relevância significativa na sua permeabilidade, justamente por já apresentar valores bem elevados. A partir dos resultados, nota-se que de fato esses valores são muito superiores, porém muito próximos entre si quando o LI é adicionado, comprovando essa questão levantada. Apesar disso, a incorporação do líquido iônico gera uma notável diminuição na permeabilidade de N<sub>2</sub> na membrana, e, com isso, um consequente aumento na sua seletividade relativa. Dessa forma, mesmo que não afete a permeabilidade, a introdução do LI na matriz polimérica do PEBAX2533 é relevante para o aumento de sua seletividade relativa.

As membranas de PEBAX1657 também apresentaram resultados promissores, como o esperado pela literatura. Os resultados mostraram que a

permeabilidade do CO<sub>2</sub> aumenta com a presença do líquido iônico na sua estrutura. Apesar da permeabilidade do N<sub>2</sub> também aumentar na presença do LI, seus valores são muito baixos e não representam um impedimento tão grande que afete tanto a seletividade relativa da membrana.

Por fim, as membranas de poliuretano se mostraram bastante promissoras por apresentarem os valores mais baixos de permeabilidade do N<sub>2</sub> (praticamente não permeiam) e, por essa razão, tiveram um aumento significativo na seletividade das membranas com o aumento da concentração de líquido iônico. O maior valor de seletividade alcançado foi o de 264,59, referente a membrana de poliuretano com 60% de líquido iônico. Com relação a permeabilidade, apesar de estar numa faixa de valores menor se comparada às membranas do tipo PEBAX, foi possível notar um aumento na permeabilidade do CO<sub>2</sub> com o aumento da concentração de LI em sua estrutura. Além disso, são as mais fáceis de serem preparadas e que apresentaram maior estabilidade durante os ensaios.

## 5

### Conclusões e Sugestões

#### 5.1. Conclusões

O líquido iônico foi sintetizado a partir de compostos que apresentassem afinidade com o CO<sub>2</sub>, foram escolhidos cátion do tipo imidazólico, com a presença de amina terciária, além do ânion NTf<sub>2</sub><sup>-</sup>, ambos amplamente utilizados nesse tipo de aplicação. A caracterização do líquido iônico foi feita a partir da técnica de RMN de <sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C, que analisa a presença de átomos de hidrogênio e carbono em sua estrutura, mostrando a presença de bandas características dos átomos presentes, comprovando a eficácia da síntese desse composto.

As membranas foram sintetizadas utilizando metodologia específica para cada polímero, escolhendo o solvente e condições operacionais que criasse soluções poliméricas fluidas e homogêneas, permitindo a formação de filmes densos, livre de poros em sua estrutura. O líquido iônico foi incorporado a partir das concentrações de 0, 20 e 60% como parâmetro para caracterização e ensaios de permeação de gases. A caracterização das membranas de matrizes mistas obtidas foi feita utilizando as seguintes técnicas: FTIR, MEV e TGA.

O FTIR caracteriza a estrutura molecular do polímero, a partir da formação de espectros característicos para cada grupamento (ligação química) presente na membrana. A partir dos espectros, foi possível verificar a eficiente incorporação do líquido iônico a partir da formação de bandas características das ligações do ânion NTf<sub>2</sub><sup>-</sup> e do desdobramento das ligações do grupo imidazólico, além das bandas características dos polímeros.

O MEV forneceu fotomicrografias da superfície das membranas, que mostrou a formação de membranas densas para todos os polímeros puros e a agregação das partículas do líquido iônico em todos os casos, mostrando que a sua incorporação na superfície do polímero não é homogênea.

Para as análises de TGA, mostrou-se que a presença do líquido iônico diminui a temperatura de degradação da membrana para todos os polímeros estudados, não variando muito com o aumento da sua concentração. Apesar

disso, a estabilidade térmica das membranas foi comprovada, por não apresentarem degradação térmica a temperaturas inferiores a 300°C.

Os ensaios de permeação de gases foram realizados utilizando correntes de CO<sub>2</sub> e N<sub>2</sub>, separadamente, e pressão de alimentação a 2 bar, para todas as membranas. A partir das curvas obtidas da pressão em função do tempo, foi possível calcular os parâmetros de permeabilidade, de CO<sub>2</sub> e N<sub>2</sub>, e seletividade, do CO<sub>2</sub> com relação ao N<sub>2</sub>, para todas as membranas.

As membranas de PEBAX2533 foram as que apresentaram maiores valores de permeabilidade do CO<sub>2</sub>, mas por já serem bem elevados, a incorporação do líquido iônico praticamente não fez diferença, apesar de diminuir a permeabilidade do N<sub>2</sub> com o aumento de sua concentração. As membranas de PEBAX1657 apresentaram aumento de suas permeações de CO<sub>2</sub>, porém suas seletividades relativas permaneceram na mesma faixa, devido ao também aumento da permeabilidade de N<sub>2</sub>. Já as membranas de poliuretano se mostraram bastante promissoras, apresentando os menores valores para permeabilidade de N<sub>2</sub>, além de aumentar a permeabilidade do CO<sub>2</sub> com a incorporação do LI.

Dessa forma, é possível concluir que a utilização de líquido iônico, quando bem dispersos na matriz polimérica, são uma excelente opção para otimização dos parâmetros de permeabilidade e seletividade nos processos de captura de CO<sub>2</sub> na separação de gases. Além disso, todos os polímeros estudados, poliuretano, PEBAX1657 e PEBAX2533; se mostraram opções viáveis nessa aplicação. Os filmes formados são de baixo custo, resistentes e de baixa complexidade na sua obtenção, se tornando bastante promissores para aplicação industrial.

## **5.2. Sugestões para Trabalhos Futuros**

Utilizando como base os resultados obtidos neste trabalho e as dificuldades encontradas durante a pesquisa, é possível propor as seguintes sugestões para futuros trabalhos:

- Melhoria na metodologia de incorporação do líquido iônico na membrana, para obtenção de membranas mais homogêneas por toda sua estrutura, evitando a discrepância de resultados durante os ensaios de permeação de gases.
- Otimização do sistema de permeação de gases utilizado, aumentando a área de permeação dos experimentos, para que os ensaios sejam realizados em menos tempo, diminuindo a incerteza da medição.
- Verificar a eficácia da separação de gases das membranas sintetizadas utilizando outros gases, além de correntes de misturas gasosas que simulem uma situação real.

## Referências Bibliográficas

AHN, J. *et al.*. Gas transport behavior of mixed-matrix membranes composed of silica nanoparticles in a Polymer of intrinsic microporosity (PIM-1). *Journal of Membrane Science*, v. 346, p. 280-287, 2010.

AIR LIQUIDE. Ficha de Informações de Segurança de Produtos Químicos (FISPQ). n. 23.009, p. 1-8, 2019.

ALFAIA, R. G. S. M.. Membranas de Matriz Mista Nanoestruturadas para Transporte Facilitado de CO<sub>2</sub>. Rio de Janeiro, 2015. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), 2015.

AMBROSI, A. Síntese e caracterização de membranas de Poli(dimetilsiloxano) e de triacetato de celulose para a Separação de gases. Porto Alegre, 2012. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), 2012.

ANTHONY, J. L.; MAGINN, E. J.; BRENNECKE, J. F.. *Solubilities and Thermodynamic Properties of Gases in the Ionic Liquid 1-n-Butyl-3-ethylimidazolium Hexafluorophosphate*. *Journal Physical Chemistry B*, v. 106, p. 7315-7320, 2002.

BAKER, R. W.. *Membrane Technology and Applications*, v. 2. Menlo Park, California: Wiley Online Library, 2004.

BARBOSA, L. C.. Análise de Tecnologias para Separação de CO<sub>2</sub> em Plataformas Offshore: Absorção Física por Líquidos Iônicos, Absorção Química por Aminas e Permeação por Membranas. Rio de Janeiro, 2018. Dissertação (Mestrado em Ciências), 2018.

BERNARDO, P. *et al.*. Gas transport properties of Pebax®/room temperature ionic liquid gel membranes. *Separation and Purification Technology*, v. 97, p. 73-82, 2012.

BIANCO, G. Obtenção e caracterização de blendas PEBAX/Novolak e PEBAX/Poliamida-6/EPDM. Florianópolis, 1997. Dissertação (Mestrado em Química), 1997.

BRANCO, L. C. *et al.*. *Physico-Chemical Properties of Task-Specific Ionic Liquids*. *InTech*, 2011.

CANCIAM, C. A.. Efeito da Temperatura na Viscosidade de Óleos Vegetais Refinados. *Publ. Exatas*, v.16, p. 07-12, 2010.

CAPUTO, V. F.. Síntese e Caracterização de Membranas de Misturas de Quitosana e Poli(álcool vinílico) para Permeação de Gases. Porto Alegre, 2013. Trabalho (Graduação em Engenharia Química), 2013.

CARMO, K. M.; SILVA, M. C.; MORELLI, C. L.. Reaproveitamento de resíduo de espuma rígida de poliuretano em uma matriz termoplástica de poliuretano. *Research, Society and Development*, v. 9, n. 3, 2020.

- CERVEIRA, G. S.. Remoção de CO<sub>2</sub> do Biogás por Permeação em Membranas. Rio de Janeiro, 2016. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), 2016.
- CONSORTI, C. S.; SOUZA, R. F.; DUPONT, J.. Líquidos Iônicos contendo o cátion dialquilimidazólio: estrutura, propriedades físico-químicas e comportamento em solução. *Química Nova*, v. 24, n. 6, p. 830-837, 2001.
- COWIE, J. M. G.; ARRIGHI, V.. *Polymers: chemistry and physics of modern materials*. CRC press, 2007.
- CROWHURST, L. et al.. *Solvent-Solute Interactions in Ionic Liquids*. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, v.5, p.2790-2794, 2003.
- DAI, Z. et al.. *Combination of ionic liquids with membrane technology: A new approach for CO<sub>2</sub> separation*. *Journal of Membrane Science*, v. 497, p. 1-20, 2016.
- DUCZINSKI, R. B.. Obtenção de Suportes a partir da Casca de Arroz: Imobilização de Líquidos Iônicos e Avaliação em Captura de CO<sub>2</sub>. Porto Alegre, 2018. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais), 2018.
- FENG, X.; HUANG, R. Y. M.. *Pervaporation with chitosan membranes I: separation of water from ethylene glycol by a chitosan/polysulfone composite membrane*. *Journal of Membrane Science*, v. 116, p. 67-76, 1996.
- FERRAZ, H. C. et al.. *Recent Achievements in Facilitated Transport Membranes for Separation Processes*. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v. 24, p. 101-118, 2007.
- FOREZI, L. S. M.; CASTELO-BRANCO, F. S.. Editando espectros de RMN com o Software MestReNova: Um Guia Prático. *Rev. Virtual Química*, v. 9, n. 6, p. 2650-2672, 2017.
- FULMER, G. R. et al.. *NMR Chemical Shifts of Trace Impurities: Common Laboratory Solvents, Organics, and Gases in Deuterated Solvents Relevant to the Organometallic Chemist*. *Organometallics*, v. 29, p. 2176-2179, 2010.
- FREEMAN, B.; YAMPOLSKII, Y.. *Membrane gas separation*. John Wiley & Sons, 2011.
- FREEMANTLE, M.. *Introduction to Ionic Liquids*. RCS publishing, 2010.
- GAO, H. et al.. *Functionalized Ionic Liquid Membranes for CO<sub>2</sub> Separation*. *Chem. Commun.*, v. 54, p. 12671-12685, 2018.
- HABERT, A. C.; BORGES, C. P.; NOBREGA, R.. *Processos de Separação por Membranas*, v. 3. Rio de Janeiro, Rio de Janeiro: Editora *E-papers*, 2006.
- HUDDLESTON, J. G. et al.. *Characterization and comparison of hydrophilic and hydrophobic room temperature ionic liquids incorporating the imidazolium cation*. *Green Chemistry*, v.3, n.4, p. 156-164, 2001.
- JOMEKIAN, A. et al.. *Ionic liquid-modified Pebax® 1657 membrane filled by ZIF-8 particles for separation of CO<sub>2</sub> from CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>*. *Journal of Membrane Science*, v. 524, p. 652-662, 2017.

- KABO, G. J. *et al.*. *Thermodynamic Properties of 1-Butyl-3-methylimidazolium Hexafluorophosphate in the Condensed State*. *J. Chem. Eng. Data*, v. 49, p. 453-461, 2004.
- KESKIN, S. *et al.*. *A Review of Ionic Liquids Towards Supercritical Fluid Applications*. *The Journal of Supercritical Fluids*, v. 43, p. 150-180, 2007.
- KRICHELDORF, H. R.; NUYKEN, O.; SWIFT, G.. *Handbook of Polymer Synthesis*. New York: Marcel Dekker, v. 2, 2005.
- LEPRE, L. F.. *Absorção de CO<sub>2</sub> por Líquidos Iônicos: Uma Abordagem Termodinâmica e Espectroscópica*. São Paulo, 2017. Tese (Doutorado em Química), 2017.
- LI, N. N. *et al.*. *Advanced membrane technology and applications*. New Jersey, Canada: John Wiley & Sons, Inc., 2008.
- LOPEZ, D. R. S.. *Separação de CO<sub>2</sub> em Gases de Combustão – Aplicação de Membranas e Criogenia*. Porto Alegre, 2010. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica), 2010.
- MATIELLO, G. I. *et al.*. *Isothiouonium salts as useful and odorless intermediates for the synthesis of thiaalkylimidazolium ionic liquids*. *Tetrahedron Letters*, v. 60, p. 780-784, 2019.
- MESSER. *Ficha de Informações de Segurança de Produtos Químicos (FISPQ)*. Nº 36, v. 7, p. 1-9, 2019.
- MOHSHIM, D. F.; MUKHTAR, H.; MAN, Z.. *Composite blending of ionic liquid-poly(ether sulfone) polymeric membranes: Green materials with potential for carbon dioxide/methane separation*. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 4399, p. 1-8, 2016.
- NASCIMENTO, M. V. C.. *Equilíbrio de CO<sub>2</sub> em Misturas Aquosas de Aminas e Líquidos Iônicos*. Rio de Janeiro, 2017. Dissertação (Mestrado em Ciências), 2017.
- OLIVEIRA, D. R.. *Síntese e Caracterização de Membranas de Poliuretano Modificadas por Reticulação e por Incorporação de Nanopartículas de Sílica*. Rio de Janeiro, 2012. Tese (Doutorado em Engenharia Química), 2012.
- PARK, Y. *et al.*. *Recent Advances in Anhydrous Solvents for CO<sub>2</sub> Capture: Ionic Liquids, Switchable Solvents, and Nanoparticle Organic Hybrid Materials*. *Frontiers in Energy Research*, v.3, n. 42, 2015.
- PAVIA, D. L. *et al.*. *Introdução à Espectroscopia*. Cengage Learning, v. 5, p. 716, 2016.
- PELISSOLI, N. S.. *Síntese de Líquidos Iônicos Hidroxilados com Potencial Aplicação na Captura de CO<sub>2</sub>*. Porto Alegre, 2012. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais), 2012.
- POLESSO, B. B.. *Imobilização Física de Líquidos Iônicos em Suportes Porosos para Separação de CO<sub>2</sub> do Gás Natural*. Porto Alegre, 2018. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais), 2018.

POLLO, L. D.. Síntese e Caracterização de Membranas de Poliuretano Contendo Transportadores Metálicos para a Separação da Mistura Propeno/Propano. Rio de Janeiro, 2008. Tese (Doutor em Ciências em Engenharia Química), 2008.

RAMÍREZ, N. S.. Novos Líquidos Iônicos para Aplicações como Eletrólitos. São Paulo, 2014. Tese (Doutorado em Química), 2014.

ROBESON, L. M.. *The upper bound revisited. Journal of Membrane Science*, v. 320, p. 390-400, 2008.

RODRIGUES, C.. Preparação de Novas Membranas com MOF's e Líquidos Iônicos para Aplicação em Processos de Captura de CO<sub>2</sub>. Lisboa, 2013. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química e Bioquímica), 2013.

RUCKART, K. N. *et al.*. *Porous Solids Impregnated with Task-Specific Ionic Liquids as Composite Sorbents. Journal of Physical Chemistry*, v. 119, p. 20681-20697, 2015

SADEGHPOUR, M.; YUSOFF, R.; AROUA, M. K.. *Polymeric ionic liquids (PILs) for CO<sub>2</sub> capture. Rev. Chem. Eng.*, 2015.

SCHEEREN, C. W.. Líquidos Iônicos Aplicados na Síntese e Estabilização de Nanopartículas de Pt(0) e Pd/Pt (0), Caracterização e Estudos em Reações de Hidrogenação Catalítica. Porto Alegre, 2006. Tese (Doutorado em Química), 2006.

SCREMIN, F. R.. Líquidos Iônicos Eletropolimerizáveis. São Paulo, 2013. Tese (Doutorado em Química), 2013.

SILVA, A. E. L. S.. Influência da dispersão do GO e RGO em nanocompósitos de poliuretano em aplicações de membranas para permeação de gases e em recobrimentos do aço API 5L X80. Rio de Janeiro, 2019. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica), 2019.

SILVA, T. B.. Líquidos Iônicos – Alguns Aspectos sobre as Propriedades, Preparação e Aplicações. Pelotas, 2004. Monografia (Graduação em Química), 2004.

SINGH, G.; KUMAR, A.. *Ionic Liquids: Physico-Chemical, Solvent Properties and Their Applications in Chemical Processes. Indian Journal of Chemistry*, v. 47, n. April, p. 495-503, 2008.

SOWMIAH, S. *et al.*. *On the Chemical Stabilities of Ionic Liquids. Molecules*, v. 14, p. 3780-3813, 2009.

STRACKE, M. P.. Líquidos Iônicos: Síntese, Caracterização, Utilização como Reservatórios Moleculares de Hidrogênio e Aplicação em Baterias. Porto Alegre, 2008. Tese (Doutorado em Química), 2008.

SUNDERHUS, A. P.. Desenvolvimento de Membranas de Matriz Mista Baseadas em Nanopartículas de Sílica para Captura de CO<sub>2</sub>. Rio de Janeiro, 2019. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), 2019.

VEKARIYA, R. L.. *A review of ionic liquids: applications towards catalytic organic transformations. Journal of Molecular Liquids*, v. 227, p. 44-60, 2017.

WAHAB, M. S. Abdul; SUNARTI, A. R.. *Development of PEBA<sub>X</sub> Based Membrane for Gas Separation: A Review. International Journal of Membrane Science and Technology*, v. 2, p. 78-84, 2015.

WASSERSCHIED, P.; WELTON, T.. *Ionic Liquids in Synthesis*; 2nd ed.. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008.

ZHANG, S. *et al.*. *Physical Properties of Ionic Liquids: Database and Evaluation. Journal of Physical and Chemical Reference Data*, v. 35, n. 4, p. 1475-1517, 2006.

ZULFIQAR, S.; SARWAR, M. I.; MECERREYES, D.. *Polymeric Ionic Liquids for CO<sub>2</sub> Capture and Separation: Potential, Progress and Challenges. Polym. Chem.*, v. 6, p. 6435-6451, 2015.