

Sylvia Fernandes Sousa

# Membranas de base PVA mais eficientes para a captura e separação de gases

Projeto de Dissertação na área científica de Engenharia Química, orientada pelo Professor Hermínio José Cipriano de Sousa e pela Doutora Ana Maria Antunes Dias e apresentada ao Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra

Março de 2017



UNIVERSIDADE DE COIMBRA



Dissertação em Engenharia Química

Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra

# Membranas de base PVA mais eficientes para a captura e separação de gases



**Co-orientador:** Professor Hermínio José Cipriano de Sousa

**Co-orientador:** Doutora Ana Maria Antunes Dias

**Aluno:** Sylvia Fernandes Sousa



Esta cópia da tese é fornecida na condição de que quem a consulta reconhece que os direitos de autor são pertença do autor da tese e que nenhuma citação ou informação obtida a partir dela pode ser publicada sem a referência apropriada.

This copy of the thesis has been supplied on condition that anyone who consults it is understood to recognize that its copyright rests with its author and that no quotation from the thesis and no information derived from it may be published without proper acknowledgement.



*"Don't watch the clock; do what it does. Keep going!"*

— *Sam Levenson*





# Agradecimentos

No final deste percurso académico tenho muito que agradecer a todos os que contribuíram direta ou indiretamente para a conclusão desta etapa.

Em primeiro lugar gostaria de agradecer ao Professor Hermínio C. de Sousa e à Doutora Ana Maria Antunes Dias por aceitarem ser meus orientadores. Agradeço pela incansável disponibilidade, entusiasmo, orientação e por me proporcionarem os recursos e condições essenciais à realização deste trabalho. Pela exigência e transmissão de conhecimentos que sem dúvida me ajudarão a crescer não só como profissional mas também como pessoa.

Um especial obrigada à Professora Graça Rasteiro pela colaboração e disponibilização de equipamentos essenciais à realização deste trabalho.

Ao Professor João Crespo, à Doutora Carla Brazinha e ao Usman Taqui Syed pela colaboração e ajuda na realização das experiências que tiveram lugar na Universidade Nova de Lisboa.

Um especial obrigada ao grupo do B18, pela simpatia e entreaajuda que sempre demonstraram e que tanto me ajudou para que pudesse fazer o melhor possível do meu trabalho.

A todos os amigos que Coimbra me ofereceu e em especial à Ana Rita Oliveira, à Bárbara Valente, à Inês Pedrosa, ao João Sarabando, à Daniela Lobo e às restantes pessoas do 55, por todos os bons momentos e por toda a amizade. Sorte em tê-los para a vida!

Por fim, dirijo o meu maior agradecimento à minha família, principalmente aos meus pais, à minha querida irmã e ao Ivo Ferreira, pela paciência, amor, valores transmitidos e por toda a dedicação e esforço para que eu pudesse frequentar e concluir a minha formação.



# Resumo

Nos últimos anos uma crescente preocupação ambiental tem guiado parte da investigação científica no sentido de desenvolver soluções mais eficientes e económicas para a captura, separação e armazenamento de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>). Neste contexto e de entre as tecnologias que mais têm crescido nestes últimos anos, os processos de separação seletiva de CO<sub>2</sub> através de membranas de base polimérica ou compósita, têm-se vindo a destacar, principalmente devido à sua versatilidade, carácter limpo e baixo custo. No entanto e em alguns casos específicos, a sua baixa eficiência e baixa capacidade de produção podem tornar estes processos menos competitivos quando comparados com outros processos de separação de CO<sub>2</sub>. Assim, de entre outras abordagens e no sentido de fazer face a estas limitações, algumas das estratégias desenvolvidas recentemente têm-se focado na preparação de membranas com elevada seletividade para o CO<sub>2</sub>, o que tem vindo a ser feito através da incorporação de certos aditivos com grande afinidade para este gás nos materiais que compõem as membranas de separação gasosa. De entre estes aditivos a incorporação de determinados líquidos iónicos (LI) ou poli(líquidos iónicos) (PIL), muito específicos, tem vindo a ser considerada e estudada nos últimos anos uma vez que estas substâncias são conhecidas pela sua elevada capacidade em absorver quantidades apreciáveis de CO<sub>2</sub>. No entanto, a incorporação destes LI em membranas de separação gasosa em geral, e de CO<sub>2</sub> em particular, necessita ainda de ser melhorada de forma a evitar, entre outros problemas, a segregação de fases. Desta forma torna-se necessário desenvolver novos materiais e novas estratégias de incorporação destes compostos em membranas de separação de CO<sub>2</sub>.

Este trabalho tem como principal objetivo a síntese, o processamento e a caracterização de membranas compósitas com potencial para serem usadas na captura e separação de CO<sub>2</sub>, e que consistem numa matriz polimérica, de base poli(álcool vinílico) (PVA), não-reticuladas ou reticuladas com glutaraldeído (GA), não plastificadas ou plastificadas com glicerol, e que contêm micro/nano cápsulas de sílica (*shell*)/LI(*core*) imobilizadas no seu interior. Devido ao seu carácter hidrofóbico e à sua capacidade de solubilizar quantidades apreciáveis de CO<sub>2</sub>, o LI escolhido e usado neste trabalho foi o 3-Methyl-1-Octylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide (OMIM[NTf<sub>2</sub>]).

As micro/nanocápsulas de sílica (*shell*)/LI(*core*) (adiante designadas por mnc/Si-OMIM[NTf<sub>2</sub>]), bem como os sistemas emulsionantes que lhes deram origem, foram desenvolvidas, preparadas e processadas numa fase inicial do trabalho. Numa segunda fase procedeu-se ao desenvolvimento das membranas de separação à base de PVA (síntese, processamento e caracterização físico-química) e, numa terceira fase, procedeu-se finalmente

à incorporação das mnc/Si-OMIM[NTf<sub>2</sub>] nas membranas à base de PVA (por dispersão e vazamento/evaporação de solvente) e à sua caracterização físico-química.

Em termos gerais, a metodologia usada para a preparação das mnc/Si-OMIM[NTf<sub>2</sub>] envolveu a emulsificação do OMIM[NTf<sub>2</sub>] através da aplicação de ultrassons e usando um sistema de surfatantes contendo três co-surfatantes (S<sub>1</sub>, S<sub>2</sub> e S<sub>3</sub>, sendo que S<sub>2</sub> é também um precursor para a formação de sílica), seguida da aplicação de um método sol-gel em meio aquoso usando dois precursores de sílica (o co-surfatante/precursor de sílica, S<sub>2</sub>, e o tetraetilortosilicato, TEOS). Com o objetivo de assegurar a emulsificação completa do OMIM[NTf<sub>2</sub>] e de avaliar a cinética de formação e a cinética de estabilidade das emulsões estudadas, foram feitos dois estudos preliminares: i) a determinação das concentrações micelares críticas (CMC) pelo método do anel de *du Noüy*, para vários sistemas de surfatantes com diferentes composições relativas (S<sub>1,i</sub>:S<sub>2,i</sub>:S<sub>3,i</sub>); ii) a avaliação (por dispersão de luz dinâmica, DLS) do efeito do uso de diferentes tempos de sonicação (500W, 30% de amplitude) no diâmetro hidrodinâmico das micelas de emulsões de OMIM[NTf<sub>2</sub>] em água (cinética de formação das emulsões, 5-25 min), e nas suas estabilidades ao longo do tempo (cinética de degradação das emulsões, 24-72 h), para dois sistemas de surfatantes pré-determinados: S<sub>1,2</sub>:S<sub>2,2</sub>:S<sub>3,2</sub> e S<sub>1,4</sub>:S<sub>2,4</sub>:S<sub>3,4</sub>). Com base nos estudos de CMC estabeleceu-se então o uso de uma concentração total de surfatantes (S<sub>1</sub>+S<sub>2</sub>+S<sub>3</sub>) de 2.9 mM para os ensaios cinéticos de formação e degradação de emulsões de OMIM[NTf<sub>2</sub>] em água, tendo-se obtido diâmetros hidrodinâmicos médios na ordem dos 280 e 380 nm, a partir de 10 minutos de sonicação, e para os sistemas S<sub>1,2</sub>:S<sub>2,2</sub>:S<sub>3,2</sub> e S<sub>1,4</sub>:S<sub>2,4</sub>:S<sub>3,4</sub>, respectivamente. Observou-se ainda que a estabilidade da emulsão preparada com o sistema de surfatantes S<sub>1,2</sub>:S<sub>2,2</sub>:S<sub>3,2</sub> era superior à observada para a emulsão preparada a partir do sistema S<sub>1,4</sub>:S<sub>2,4</sub>:S<sub>3,4</sub>. Com base nestes resultados, o sistema S<sub>1,2</sub>:S<sub>2,2</sub>:S<sub>3,2</sub> foi então selecionado e usado na síntese das mnc/Si-OMIM[NTf<sub>2</sub>], as quais foram depois caracterizadas por análise termogravimétrica (TGA), análise elemental e SEM-EDX (para confirmar a presença do OMIM[NTf<sub>2</sub>] nas mesmas). Observou-se que as micro/nano cápsulas preparadas continham 61±3, % m/m).

O desenvolvimento das membranas de separação envolveu essencialmente a síntese e o processamento de filmes de PVA, não-reticulados e reticulados com GA (% de reticulação = 1, 5 e 10%) bem como a avaliação dos efeitos destas condições nas propriedades de absorção de água e nas propriedades térmicas e mecânicas das membranas obtidas. Em termos gerais, um menor índice de intumescimento (~150%) e uma maior temperatura de degradação (259±2 °C) foram obtidas para a membrana não-reticulada. Por outro lado, e como esperado, uma maior temperatura de transição vítrea foi obtida para as membranas reticuladas com GA (39 °C, 47 °C e 42 °C, respectivamente para 1%, 5% e 10% de reticulação).

O efeito da incorporação das mnc/Si-OMIM[NTf<sub>2</sub>] em membranas à base de PVA, não-reticuladas, plastificadas com glicerol (5%, m/m), foi avaliado nas propriedades termomecânicas das membranas compósitas daí resultantes. Verificou-se que a adição de apenas 6% (percentagem mássica em relação ao PVA) de mnc/Si-OMIM[NTf<sub>2</sub>] se traduziu num aumento de cerca de 29% na temperatura de degradação da membrana, e num aumento da temperatura de transição vítrea de 35 °C para 75 °C, quando comparadas com uma membrana à base de PVA, não-reticulada. A distribuição espacial das mnc/Si-OMIM[NTf<sub>2</sub>] incorporadas nas membranas foi avaliada por microscopia eletrónica de varrimento (SEM), tendo-se observado que a dispersão homogénea das mesmas não foi eficiente, dada a existência de alguns aglomerados de maiores dimensões em várias partes da membrana.

Por fim, foram realizados ensaios preliminares de sorção de CO<sub>2</sub> em mnc/Si-OMIM[NTf<sub>2</sub>] e em membranas à base de PVA (não reticuladas e plastificadas com glicerol) com mnc/Si-OMIM[NTf<sub>2</sub>], por forma a avaliar o seu potencial para captura e separação deste gás. Ensaios semelhantes foram realizados para o LI puro e para a membrana à base de PVA (não reticulada e plastificada com glicerol) sem cápsulas como ensaios complementares e de controlo. Os resultados obtidos não foram conclusivos devido essencialmente a problemas experimentais e à metodologia utilizada, tendo-se concluído que é necessária uma eficiente degaseificação prévia dos materiais para que a sorção de CO<sub>2</sub> seja mesurável no equipamento utilizado. Ensaios de otimização estão neste momento em curso e os ensaios serão repetidos num futuro próximo.

Com este trabalho fica demonstrado que é possível encapsular um líquido iónico hidrofóbico em micro/nano cápsulas de sílica usando métodos de emulsificação com sistemas de surfactantes adequados e de sol-gel em meio aquoso. Fica também demonstrado que a incorporação destas mnc/Si-OMIM[NTf<sub>2</sub>] em membranas à base de PVA permite melhorar substancialmente as propriedades térmicas e mecânicas do compósito resultante. Assim e mesmo que ainda não tenha sido possível demonstrar a capacidade destas membranas compósitas para a captura e separação de CO<sub>2</sub>, espera-se que num futuro próximo, os estudos adicionais previstos venham a demonstrar o potencial destes materiais para estas aplicações.



# Abstract

In recent years a growing environmental concern has guided part of scientific research to develop more efficient and economical solutions for the capture, separation and storage of carbon dioxide (CO<sub>2</sub>). In this context, and among the technologies that have grown the most in recent years, the processes of selective separation of CO<sub>2</sub> through polymer-based or composite-based membranes have come to the fore, mainly due to their versatility, clean character and low cost. However, and in some specific cases, their low efficiency and low production capacity may render these processes less competitive when compared to other CO<sub>2</sub> separation processes. Thus, among other approaches and to address these limitations, some of the strategies developed recently have focused on the preparation of membranes with high selectivity for CO<sub>2</sub>, which has been done through the incorporation of certain additives with high affinity for this gas in the materials that make up the gas separation membranes. Among these additives, the incorporation of certain very specific ionic liquids (IL) or poly (liquid ionics) (PIL) has been considered and studied in recent years as these substances are known for their high capacity to absorb significant quantities of CO<sub>2</sub>. However, the incorporation of these ILs into gas separation membranes in general, and CO<sub>2</sub> in particular, still needs to be improved in order to avoid, among other problems, the ionic liquid loss. In this way it would be necessary to develop new materials and new strategies of incorporation of these compounds into CO<sub>2</sub> separation membranes.

This work has as main objective the synthesis, processing and characterization of composite membranes with potential to be used in the capture and separation of CO<sub>2</sub>, and which consist of a poly (vinyl alcohol) (PVA) based matrix crosslinked with glutaraldehyde (GA), unplasticized or plasticized with glycerol, and containing micro/nano silica (shell)/LI (core) capsules. Due to its hydrophobic character and to its ability to solubilize appreciable amounts of CO<sub>2</sub>, the IL chosen and used for this work is the 3-Methyl-1-Octylimidazolium bis (trifluoromethylsulfonyl) imide (OMIM [NTf<sub>2</sub>]).

The micro/nano silica (shell)/LI (core) capsules (hereinafter referred to as mnc/Si-OMIM [NTf<sub>2</sub>]), as well as the emulsifying systems that originate them, were developed, prepared and processed at an early stage of this work. In a second phase, the separation membranes based on PVA (synthesis, processing and physico-chemical characterization) were developed and, in a third phase, the mnc/Si-OMIM [NTf<sub>2</sub>] was finally incorporated into the PVA based membranes (by dispersion and solvent leakage/evaporation) and the resulting membrane characterized.

Overall, the methodology used for the preparation of mnc/Si-OMIM [NTf<sub>2</sub>] involved the emulsification of OMIM [NTf<sub>2</sub>] through the application of ultrasound and using a surfactant system containing three co-surfactants (S<sub>1</sub>, S<sub>2</sub> and S<sub>3</sub>, being S<sub>2</sub> also a precursor for silica formation), followed by the application of a sol-gel method in aqueous medium using two silica precursors (the co-surfactant/silica precursor S<sub>2</sub> and the tetraethylorthosilicate TEOS). In order to ensure the complete emulsification of OMIM [NTf<sub>2</sub>] and to evaluate the formation kinetics and stability kinetics of the studied emulsions, two preliminary studies were made: i) determination of critical micelle concentrations (CMC) by using the du Noüy ring method for various surfactant systems with different relative compositions (S<sub>1,i</sub>:S<sub>2,i</sub>:S<sub>3,i</sub>); ii) the evaluation (by dynamic light scattering, DLS) of the use effect of different sonication times (500W, 30% amplitude) on the hydrodynamic diameter of the OMIM [NTf<sub>2</sub>] emulsions micelles in water (kinetics of emulsion formation, 5-25 min), and in their stabilities over time (emulsion degradation kinetics, 24-72 h), for two predetermined surfactant systems: S<sub>1,2</sub>:S<sub>2,2</sub>:S<sub>3,2</sub> and S<sub>1,4</sub>:S<sub>2,4</sub>:S<sub>3,4</sub>. Based on the CMC studies, the use of a total surfactant concentration (S<sub>1</sub> + S<sub>2</sub> + S<sub>3</sub>) of 2.9 mM was then used for the kinetic tests of formation and degradation of OMIM [NTf<sub>2</sub>] emulsions in water, obtaining average hydrodynamic diameters in the range of 280 and 380 nm, from 10 minutes sonication, and for the S<sub>1,2</sub>:S<sub>2,2</sub>:S<sub>3,2</sub> and S<sub>1,4</sub>:S<sub>2,4</sub>:S<sub>3,4</sub> systems, respectively. It was further noted that the stability of the emulsion prepared with the S<sub>1,2</sub>:S<sub>2,2</sub>:S<sub>3,2</sub> surfactant system was higher than the one observed for the emulsion prepared with the S<sub>1,4</sub>:S<sub>2,4</sub>:S<sub>3,4</sub> system. Based on these results, the S<sub>1,2</sub>:S<sub>2,2</sub>:S<sub>3,2</sub> system was then selected and used in the synthesis of the mnc/Si-OMIM [NTf<sub>2</sub>], which were characterized by thermogravimetric analysis (TGA), elemental analysis and SEM-EDX (to confirm the presence of OMIM [NTf<sub>2</sub>] inside them). The prepared micro/nano capsules were found to contain 61 ± 3% m/m).

The development of the separation membranes essentially involved the synthesis and processing of PVA films, non-crosslinked and crosslinked with GA (% cross-link = 1, 5 and 10%) as well as the evaluation of the effects of these conditions on the adsorption properties of water and on the thermal and mechanical properties of the membranes obtained. Overall, a lower swelling index (~150%) and a higher degradation temperature (259 ± 2°C) were obtained for the non-crosslinked membrane. On the other hand, and as expected, a higher glass transition temperature was obtained for GA crosslinked membranes (39°C, 47°C and 42°C, respectively for 1%, 5% and 10% cross-linking).

The effect of the incorporation of the mnc/Si-OMIM [NTf<sub>2</sub>] on non-crosslinked PVA-based membranes, plasticized with glycerol (5%, m/m), was evaluated in thermomechanical properties of the composite membranes resulting therefrom. It was found that the addition of



only 6% (mass percentage in relation to PVA) of mnc/Si-OMIM [NTf<sub>2</sub>] resulted in an increase of about 29% in membrane degradation temperature, and in an increase in the glass transition temperature from 35 ° C to 75 ° C when compared to a non-crosslinked PVA-based membrane. The spatial distribution of the mnc/Si-OMIM [NTf<sub>2</sub>] incorporated in the membranes was evaluated by scanning electron microscopy (SEM), and it was observed that the homogeneous dispersion of the mnc/Si-OMIM [NTf<sub>2</sub>] was not efficient, given the existence of some larger agglomerates in various parts of the membrane.

Finally, preliminary CO<sub>2</sub> sorption tests on mnc / Si-OMIM [NTf<sub>2</sub>] and on PVA-based membranes (non-crosslinked and plasticized with glycerol) with mnc / Si-OMIM [NTf<sub>2</sub>] were carried out in order to evaluate its potential for capture and separation of this gas. Similar assays were performed for the pure LI and for the PVA-based membrane (non-crosslinked and glycerol plasticized) without capsules as complementary and control assays. The results obtained were not conclusive due essentially to experimental problems and to the methodology used, and it was concluded that an efficient degassing of the materials is necessary for the sorption of CO<sub>2</sub> to be measurable in the equipment used. Optimization trials are currently under way and this tests will be repeated in the near future.

With this work it is demonstrated that it is possible to encapsulate a hydrophobic ionic liquid in micro/nano silica capsules using emulsification methods with suitable surfactant systems and sol-gel in aqueous medium. It is also demonstrated that the incorporation of these mnc/Si-OMIM [NTf<sub>2</sub>] into PVA-based membranes allows to substantially improve the thermal and mechanical properties of the resulting composite. Thus, and even though it has not yet been possible to demonstrate the ability of these composite membranes to capture and separate CO<sub>2</sub>, it is expected that in the near future, the additional studies that are planned, come to demonstrate the potential of these materials for these applications.



# Índice

<b>Agradecimentos</b>	<b>ix</b>
<b>Resumo</b>	<b>xi</b>
<b>Abstract</b>	<b>xv</b>
<b>Lista de Figuras</b>	<b>xxi</b>
<b>Lista de tabelas</b>	<b>xxiii</b>
<b>Nomenclatura</b>	<b>xxv</b>
<b>Simbologia</b>	<b>xxvi</b>
<b>1 Motivações e objetivos</b>	<b>1</b>
<b>2 Tecnologias de separação gasosa</b>	<b>3</b>
<b>3 Membranas de separação gasosa</b>	<b>7</b>
3.1 Membranas de separação gasosa: Conceitos	7
3.2 Membranas de separação gasosa: materiais	9
3.3 Membranas de separação gasosa de base polimérica e compósita	9
<b>4 Materiais e métodos</b>	<b>17</b>
4.1 Materiais	19
4.2 Métodos de preparação, processamento e caracterização	19
4.2.1 Concentração micelar crítica para vários sistemas de surfatantes	19
4.2.2 Cinética de formação e de degradação de emulsões líquido iônico-em- água usando dois sistemas de surfatantes	20
4.2.3 Micro/nano cápsulas de sílica ( <i>shell</i> )/líquido iônico( <i>core</i> ) usando o método sol-gel em meio aquoso	21
4.2.4 Membranas à base de PVA	21
4.2.5 Membranas à base de PVA com incorporação de micro/nano cápsulas de sílica ( <i>shell</i> )/líquido iônico( <i>core</i> )	22
4.2.6 Caracterização das micro/nano cápsulas de sílica ( <i>shell</i> )/líquido iônico( <i>core</i> ) e das membranas à base de PVA	22
4.2.7 Ensaio de sorção de CO <sub>2</sub> no líquido iônico, nas micro/nano cápsulas de sílica ( <i>shell</i> )/líquido iônico( <i>core</i> ) e nas membranas de base PVA	23
<b>5 Resultados experimentais e discussão</b>	<b>25</b>
5.1 Concentração micelar crítica para vários sistemas de surfatantes	25

5.2	Cinética de formação e de degradação de emulsões LI-em-água usando dois sistemas de surfatantes	26
5.3	Micro/nano cápsulas de sílica ( <i>shell</i> )/líquido iônico( <i>core</i> ) usando o método sol-gel em meio aquoso	28
5.4	Membranas à base de PVA	31
5.5	Membranas à base de PVA com incorporação de micro/nano cápsulas de sílica ( <i>shell</i> )/líquido iônico( <i>core</i> )	35
5.6	Ensaio de sorção de CO <sub>2</sub> no líquido iônico, nas micro/nano cápsulas de sílica ( <i>shell</i> )/líquido iônico( <i>core</i> ) e nas membranas de base PVA	37
	<b>Conclusão</b>	<b>39</b>
	<b>Trabalhos futuros</b>	<b>41</b>
	<b>Bibliografia</b>	<b>43</b>
	<b>Anexos</b>	<b>53</b>

# Lista de Figuras

<b>Figura 1</b> Representação esquemática da permeação gasosa através de uma membrana. Adaptado da referência 20.....	7
<b>Figura 2</b> Valores de solubilidade ( $\alpha$ ) e permeabilidade (P) da literatura, referentes à mistura CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> . Retirado da referência 24.....	10
<b>Figura 3</b> Ilustração das principais configurações de membranas compósitas com e sem LI: material inorgânico disperso na matriz polimérica (a); LI adsorvido na superfície porosa (b); LI molecularmente disperso entre as cadeias poliméricas e/ou disperso na forma de gotículas (c); LI polimerizado (d); LI encapsulado no interior de um agente de enchimento inorgânico (e).....	15
<b>Figura 4</b> Estrutura química do líquido iônico OMIM[NTf <sub>2</sub> ].....	15
<b>Figura 5</b> Esquematização da metodologia desenvolvida para a preparação de uma membrana de matriz mista (compósita) à base de PVA.....	16
<b>Figura 6</b> Esquematização do plano de trabalhos que engloba todas as experiências de preparação, processamento e caracterização realizadas.....	18
<b>Figura 7</b> Mecanismo da reação de reticulação entre o PVA e o GA.....	22
<b>Figura 8:</b> Esquematização da unidade de sorção do Laboratório de Membranas do departamento de química da Universidade Nova de Lisboa.....	23
<b>Figura 9</b> Representação dos resultados da tensão superficial $\gamma$ (mN/m) para todos os sistemas estudados.....	25
<b>Figura 10</b> Representação dos resultados da tensão superficial $\gamma$ (mN/m) para os dois sistemas estudados: S <sub>1,2</sub> :S <sub>2,2</sub> :S <sub>3,2</sub> (a) e S <sub>1,4</sub> :S <sub>2,4</sub> :S <sub>3,4</sub> (b).....	26
<b>Figura 11</b> Variação do diâmetro hidrodinâmico das micelas (dh) em função do tempo de sonicação para os sistemas S <sub>1,2</sub> :S <sub>2,2</sub> :S <sub>3,2</sub> e S <sub>1,4</sub> :S <sub>2,4</sub> :S <sub>3,4</sub> .....	27
<b>Figura 12</b> Variação do diâmetro hidrodinâmico das micelas (dh) em função do tempo para os sistemas S <sub>1,4</sub> :S <sub>2,4</sub> :S <sub>3,4</sub> (a) e S <sub>1,2</sub> :S <sub>2,2</sub> :S <sub>3,2</sub> (b).....	28
<b>Figura 13</b> Perfis termogravimétricos das cinco sínteses de mnc/Si-OMIM[NTf <sub>2</sub> ] realizadas.....	28
<b>Figura 14</b> Exemplo de um perfil termogravimétrico das mnc/Si-OMIM[NTf <sub>2</sub> ] resultantes de uma das sínteses efetuadas.....	29
<b>Figura 15</b> Imagens de SEM das mnc/Si-OMIM[NTf <sub>2</sub> ] para uma voltagem de 10 kV.....	30

<b>Figura 16</b> Imagem de SEM das mnc/Si-OMIM[NTf <sub>2</sub> ] (a) e respectivos espectros das secções com (b) e sem mnc/Si-OMIM[NTf <sub>2</sub> ] (c), obtidos por EDX. ....	31
<b>Figura 17</b> Espectro infravermelho das membranas à base de PVA sem e com 1% de reticulação com GA. ....	32
<b>Figura 18</b> Representação da variação do índice de intumescimento com o grau de reticulação de cada membrana à base de PVA. ....	32
<b>Figura 19</b> Perfil termogravimétrico das membranas à base de PVA com 0, 1, 5 e 10% de reticulação com GA, obtido por TGA.....	33
<b>Figura 20</b> Perfis de DSC realizados para as membranas à base de PVA com diferentes percentagens de reticulação: 0% (a), 1% (b), 5% (c) e 10% (d). ....	34
<b>Figura 21</b> Perfis termogravimétricos das membranas à base PVA sem reticulação, com glicerol e mnc/Si-OMIM[NTf <sub>2</sub> ] e sem glicerol e sem mnc/Si-OMIM[NTf <sub>2</sub> ], obtidos por TGA. ....	35
<b>Figura 22</b> Perfil de DSC realizado à membrana à base de PVA, não reticulada, plastificada com glicerol, com mnc/Si-OMIM[NTf <sub>2</sub> ] .....	36
<b>Figura 23</b> Imagens de SEM da superfície (a) e da secção transversal (b) da membrana à base PVA sem reticulação, plastificada com glicerol e com mnc/Si-OMIM[NTf <sub>2</sub> ], para a voltagem de 10 kV. ....	37
<b>Figura 24</b> Representação gráfica da variação da pressão do sistema ao longo do tempo, resultante da sorção de CO <sub>2</sub> pelo LI.....	38
<b>Figura B 1</b> Intensidade da luz difundida em função do diâmetro hidrodinâmico das micelas. Dados referentes ao sistema S <sub>1,2</sub> :S <sub>2,2</sub> :S <sub>3,2</sub> para um tempo de exposição aos ultrassons de 25 minutos.....	54
<b>Figura C 1</b> Perfis termogravimétricos das mnc/Si-OMIM[NTf <sub>2</sub> ], do OMIM[NTf <sub>2</sub> ] e do surfatante presente em maior quantidade (S <sub>1</sub> ).....	54

# Lista de tabelas

<b>Tabela 1</b> Descrição dos princípios de separação de cada processo, suas vantagens e limitações.....	4
<b>Tabela 2</b> Temperaturas de degradação e de transição vítrea determinadas para as membranas à base de PVA com diferentes percentagens de reticulação (0, 1, 5, 10%).....	34
<b>Tabela 3</b> Temperaturas de degradação e de transição vítrea determinadas para membranas à base de PVA, sem reticulação, plastificadas com glicerol, com e sem mnc/Si-OMIM[NTf <sub>2</sub> ].	36
<b>Tabela A 1:</b> Dados resultantes dos ensaios de tensão superficial ( $\gamma$ , mN/m) para todos os sistemas estudados com as respectivas CMC, determinadas por três critérios diferentes (A, B e C).....	53





# Nomenclatura

CMC	Concentração micelar crítica
DSC	<i>Differential scanning calorimetry</i>
EDX	<i>Energy dispersive X-ray spectroscopy</i>
FTIR-ATR	<i>Fourier transform infrared spectroscopy – alternated total reflection</i>
GA	Glutaraldeído
LI	Líquido iónico
MMM	Membrana de matriz mista
Mnc/Si-OMIM[NTf <sub>2</sub> ]	Micro/nano cápsulas de sílica ( <i>shell</i> )/líquido iónico ( <i>core</i> )
OMIM[NTf <sub>2</sub> ]	3-Methyl-1-Octylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide
PILM	<i>Poly(ionic liquid) membranes</i>
PSA	<i>Pressure swing adsorption</i>
PTFE	Poli(tetrafluoretileno)
PTN	Condições normais de pressão e temperatura
PVA	Poli(álcool vinílico)
RTIL	<i>Room Temperature Ionic Liquids</i>
SEM	<i>Scanning electron microscopy</i>
SILM	<i>Suported Ionic Liquid Membranes</i>
TEOS	Tetraetilortosilicato
TGA	<i>Tthermogravimetric analysis</i>

# Simbologia

C	Concentração total de surfatantes
dh	Diâmetro hidrodinâmico
S <sub>CO2</sub>	Coefficiente de solubilidade de CO <sub>2</sub>
Tg	Temperatura de transição vítrea
$\gamma$	Tensão superficial

# 1 Motivações e objetivos

A incorporação de líquidos iônicos em membranas de separação gasosa tem demonstrado imensas potencialidades, principalmente para a captura e separação de dióxido de carbono, e muito motivada pela crescente preocupação ambiental. Como em qualquer outra área, a prática da melhoria contínua é a chave para produtos ou processos mais eficientes e menos dispendiosos. Consequentemente, o desenvolvimento de membranas com propriedades melhoradas poderá tornar esta tecnologia mais competitiva em relação a outras na área da separação gasosa. É neste contexto de melhoria, que se propõe com este trabalho a criação de uma membrana com boas propriedades térmicas e mecânicas, capaz de manter uma eficiência de separação elevada, por períodos mais prolongados.

A membrana proposta é composta essencialmente por uma matriz polimérica de poli(álcool vinílico) por um agente de enchimento à base de sílica (micro/nano cápsulas de sílica) e por um líquido iônico da família dos imidazólios composto por um anião fluorado. A principal e inovadora característica que a distingue das restantes estudadas até à data está na forma como o líquido iônico é incorporado na sua matriz: encapsulado no interior do agente de enchimento. Espera-se com esta estratégia (criação de uma barreira física) poder ultrapassar uma das principais limitações deste tipo de membranas e que consiste na perda do líquido iônico através da mesma, durante a sua utilização.



## 2 Tecnologias de separação gasosa

A separação gasosa pode definir-se como um processo de transformação de uma mistura de diferentes gases em duas ou mais misturas, sendo que pelo menos uma delas é rica num dos gases que a constituem<sup>1</sup>. É um processo de grande importância na indústria química, empregue em etapas finais de purificação de produtos gasosos, ou mesmo na recuperação de subprodutos de valor acrescentado. Pela complexidade associada, este processo acarreta na maior parte das vezes uma boa parcela dos custos de produção, o que faz deste fator económico o principal propulsor ao desenvolvimento e melhoria de tecnologias de separação gasosa.

As tecnologias de separação mais frequentemente usadas e bem estabelecidas na indústria, incluem a absorção (química ou física), a adsorção em sólidos, a destilação criogénica e a separação por membranas. São tecnologias que, tendo por base diferentes mecanismos de separação, têm em consequência necessidades energéticas e capacidades de produção também diferentes. Estas particularidades, aliadas às especificidades do produto desejado (nível de pureza), são determinantes para a escolha de uns em detrimento dos outros. Para aplicações em larga escala, a destilação criogénica (em inglês: *cryogenic distillation*) tem sido, até hoje, a tecnologia mais explorada<sup>2</sup>. Quando, por outro lado, as necessidades de produção não são tão exigentes ou não são requeridos produtos tão puros, os custos do processo com adsorção por moderação de pressão (PSA, do inglês *pressure swing adsorption*) são geralmente mais baixos do que os da destilação, fazendo desta uma tecnologia também atraente<sup>1</sup>. Para uma melhor perceção destas diferenças, são apresentadas na Tabela 1

As tecnologias associadas a todos estes processos ou técnicas de separação gasosa têm sido alvo de otimizações ao longo dos anos. Sempre com o objetivo de reduzir custos, atender às especificações dos produtos e também criar soluções mais sustentáveis a nível ambiental. Dentro destes, destaca-se a separação por membranas que tem sido amplamente estudada e que mais tem crescido nos últimos anos. A natureza limpa e a vasta diversidade de soluções que apresenta fazem deste um processo emergente e com grande potencial sobre os demais utilizados industrialmente<sup>3,4</sup>.

**Tabela 1** Descrição dos princípios de separação de cada processo, suas vantagens e limitações.

Processo	Descrição	Vantagens	Limitações	Ref.
<b>Absorção<sup>a</sup></b>	Interação física ou química entre um líquido absorvente e uma espécie da corrente gasosa, favorecida pelo contacto entre os dois em contracorrente.	Elevada capacidade de produção; possibilidade de regeneração do absorvente.	Problemas de corrosão pela ação do absorvente.	2,3,5
<b>PSA<sup>b</sup></b>	Retenção seletiva das espécies de uma corrente gasosa por ação do contacto entre esta e a superfície de um sólido adsorvente.	Simplicidade de operação; baixo custo de capital e manutenção; possibilidade de regeneração do adsorvente.	Elevado consumo energético.	2,5,6
<b>Destilação Criogénica</b>	Condensação fracionada (a baixas temperaturas) de uma corrente gasosa de espécies com diferentes pontos de ebulição.	Não requer qualquer solvente ou outro elemento de separação; permite a obtenção de produtos de elevada pureza de forma eficiente mesmo para produções elevadas.	Elevado consumo energético; elevada tendência para o bloqueio de equipamentos; natureza tóxica de alguns líquidos criogénicos como o acetileno e o etano.	3,6
<b>Membrana</b>	Transporte seletivo das espécies de uma corrente gasosa através de uma membrana e de acordo com diferenças de permeabilidade.	Baixo consumo energético; Processo limpo em termos ambientais; simplicidade de operação; baixo custo de capital.	Pouco competitivo na necessidade de produtos de elevada pureza e/ou elevada capacidade de produção; limitado para condições de temperatura elevadas.	3,5,7, 8

<sup>a</sup> Enquanto que na absorção química a separação ocorre por via da reação entre o absorvente e o gás, na física é conduzida pela solubilidade preferencial de uma dada espécie do gás no absorvente (não ocorre reação). <sup>b</sup> Tendo em conta a variável manipulada na regeneração do adsorvente (pressão ou temperatura), a adsorção pode ser denominada por adsorção com modulação de pressão ou adsorção com modulação da temperatura, respetivamente. A simplicidade de operação e o curto período de ciclo (tempo necessário pra reiniciar o processo até se alcançar a pureza pretendida) característicos do PSA fazem deste o processo preferencial<sup>2</sup>.

O uso comercial desta tecnologia surgiu por volta de 1980<sup>9</sup> e o rápido progresso permitiu a sua implementação a nível industrial em diversas aplicações. Inicialmente começou por ser aplicado exclusivamente à separação de hidrogénio dos gases de purga<sup>7</sup>, resultantes da produção de amónia, mas rapidamente foi estudado o seu potencial para a separação de outras misturas gasosas. Entre as mais relevantes destacam-se a separação do azoto (N<sub>2</sub>) do ar e a

separação do dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) de gases como o azoto e o gás natural<sup>10</sup>. A estas em particular e à recuperação de hidrogénio, estão associadas eficiências de separação elevadas, entre os 95 e 99.99%<sup>5,11,12</sup>. Quanto ao oxigénio (O<sub>2</sub>), que é um dos compostos mais produzidos a nível mundial, a sua separação do ar também pode ser feita por membranas. No entanto, e porque as eficiências de separação não vão além dos 25-50%<sup>13,14</sup>, o seu uso não é profícuo para a produção de ar enriquecido\* em grande escala.

Dentro das aplicações apontadas, a recuperação de hidrogénio continua a ser a principal, muito motivada pelo seu uso crescente como combustível<sup>10</sup>. Não obstante, verifica-se um grande progresso no desenvolvimento desta tecnologia com foco na separação do CO<sub>2</sub><sup>4,15</sup>. Por ser um dos principais gases implicados no efeito de estufa, os seus níveis de emissão têm que ser controlados através da sua separação e captura. Com a constante preocupação ambiental, a criação de novas soluções é também encorajada por parte de governos através da implementação de legislações mais rigorosas ou coimas mais significativas às indústrias que não controlem as emissões.

Em suma, apesar da nítida superioridade económica e ecológica inerente à tecnologia de separação por membranas, o desenvolvimento de novos materiais, mais eficientes para aplicações em larga escala, é fundamental para tornar esta tecnologia mais competitiva, principalmente na área da separação do CO<sub>2</sub>, onde a absorção por aminas atinge cerca de 90% do mercado<sup>4,16</sup>.

\* O ar enriquecido é aquele que tem na sua constituição uma percentagem de O<sub>2</sub> na ordem dos 50-60 vol.%<sup>13</sup>. A recuperação deste gás a nível industrial é essencial não só para a indústria química em geral, como também para refinarias ou ainda para processos biológicos de digestão aeróbia.





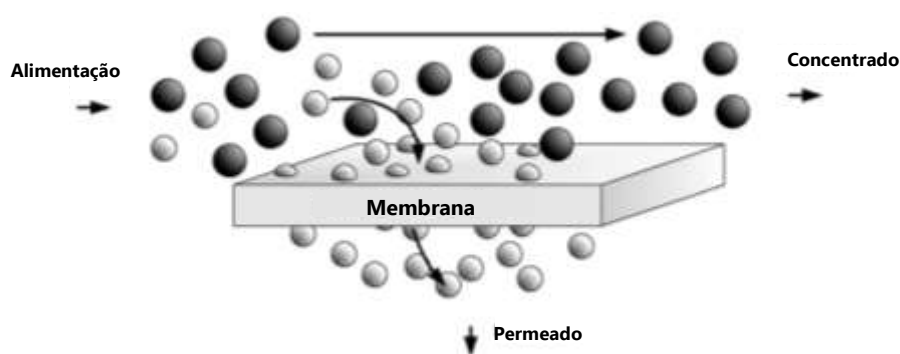
### 3 Membranas de separação gasosa

É introduzido neste capítulo o conceito de permeação gasosa por membranas e os mecanismos inerentes ao transporte do gás através das mesmas. Complementarmente é feita uma revisão bibliográfica do ponto de vista dos diferentes materiais estudados, com foco na separação de CO<sub>2</sub>. O principal objetivo desta análise é identificar as estratégias adotadas até à data, e as que estão em desenvolvimento, no sentido de aumentar a eficiência deste processo e desenvolver alternativas mais económicas.

#### 3.1 Membranas de separação gasosa: Conceitos

O princípio de separação gasosa por membranas baseia-se no transporte seletivo dos componentes de uma mistura, através de uma barreira física – a membrana. A separação ocorre segundo diferenças de permeabilidade entre as espécies gasosas, ou seja, gases mais permeáveis atravessam a membrana com mais facilidade que outros<sup>17</sup>.

O contacto entre a mistura gasosa e a superfície da membrana dá-se normalmente por escoamento tangencial, representado na Figura 1, e através de gradientes de concentração ou gradientes de pressão, o gás atravessa a membrana (permeado). Os restantes gases rejeitados continuam o seu trajeto dando origem à corrente do concentrado ou retido.



**Figura 1** Representação esquemática da permeação gasosa através de uma membrana.  
Adaptado da referência 20.

Uma vez que o conhecimento dos mecanismos de permeação inerentes ao transporte do gás através da membrana constitui um passo determinante no desenvolvimento e *design* da mesma, é importante abordar desta questão. Existem dois modelos base usados para descrever diferentes mecanismos de permeação, o *solution-diffusion* e o *pore flow* – desenvolvidos de acordo com a morfologia da membrana. Membranas não-porosas (filme denso) são melhor descritas pelo modelo *solution-diffusion*, no qual se supõe que o gás é primeiro dissolvido à

superfície e em seguida, mediado por um gradiente de concentração, difunde-se através da mesma. Mesmo que a pressão em ambos os lados da membrana seja diferente, este modelo assume que a pressão dentro desta é constante e como tal, a única *driving force* que induz o transporte do gás é o gradiente de concentração. Quanto ao modelo *pore flow*, é direcionado a membranas porosas (caracterizada por poros interconectados de distribuição aleatória) onde a separação se dá através de um gradiente de pressão. Neste modelo o diâmetro dos poros, que varia normalmente entre os 0.01 e 10  $\mu\text{m}$ , é um parâmetro muito importante e decisivo na forma como uma mistura de gases é separada. É ainda importante deixar claro que, em ambos os tipos de membrana, as moléculas gasosas movimentam-se por entre espaços vazios. No entanto, em membranas porosas esses espaços vazios são fixos, bem definidos e interconectados, ao contrário das membranas densas.

Esta capacidade em controlar a taxa de permeação de diferentes espécies gasosas é influenciada por vários parâmetros, tais como: seletividade, permeabilidade, estabilidade mecânica, estabilidade térmica e resistência química, que por sua vez contribuem para o melhor desempenho da membrana. Dentro destes, os que mais influenciam a eficiência da separação são a permeabilidade e a seletividade. O primeiro, que consiste no fluxo de gás que atravessa a membrana, é diferente para cada espécie gasosa e depende sobretudo do seu peso molecular (tendência para o favorecimento do transporte de moléculas mais pequenas), difusividade e solubilidade para com o material que constitui a membrana<sup>17</sup>. Quanto maior a permeabilidade, menor é a área necessária para a separação, o que naturalmente traz consequências positivas nos custos. Já a seletividade, que é a razão entre as permeabilidades de duas espécies, normalmente das duas espécies de interesse e presentes em maior concentração, determina a eficiência da separação. Neste caso, quanto maior a seletividade, maior a facilidade de uma espécie em atravessar a membrana em detrimento da outra, e em consequência maior a pureza do produto final<sup>15</sup>.

A nível industrial, as membranas podem adotar diferentes arranjos, denominados por módulos. Especificamente para permeação gasosa, os tipos de módulos mais adequados são o *hollow fiber* e o *spiral-wound*<sup>18</sup>, ambos com elevadas densidades de empacotamento e custos de manufatura relativamente baixos. A escolha do tipo de módulo é feita com ponderação e em concordância com o tipo de aplicação, uma vez que têm ambas características distintas<sup>19</sup>. Já o tamanho/quantidade de módulos é decidida em função das necessidades de produção.

### 3.2 Membranas de separação gasosa: materiais

Dado o efeito de algumas características da membrana (estabilidade mecânica/térmica e resistência química) sobre a eficiência da separação, é clara a influência do tipo de material que a constitui. Neste sentido, uma vasta gama de materiais tem sido investigada por forma a desenvolver membranas mais permeáveis, seletivas, mais resistentes a condições de operação extremas e com maior durabilidade a longo prazo.

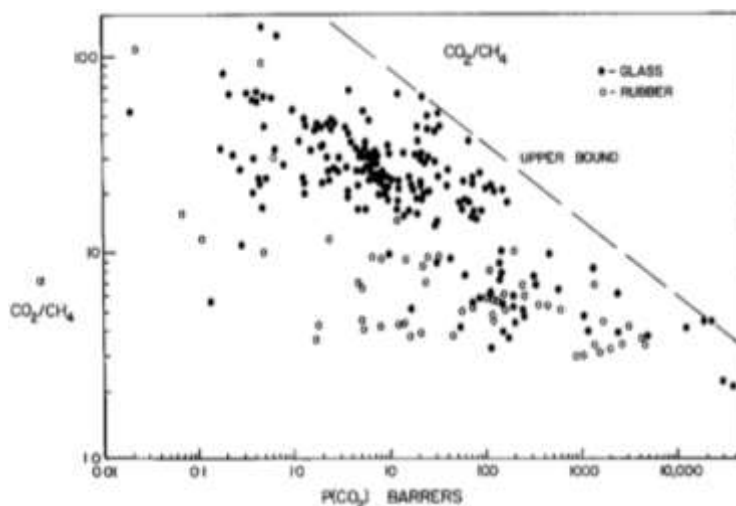
Para além das características morfológicas da membrana, esta pode ainda ser classificada quanto à natureza do material: orgânica (materiais poliméricos) ou inorgânica (materiais cerâmicos, à base de sílica, zeólitos, etc.)<sup>10,15</sup>. A característica mais favorável à utilização de materiais inorgânicos em membranas é a sua robustez. Em condições de operação menos amenas, seja por operação a temperaturas elevadas ou em ambientes químicos mais agressivos, estes materiais apresentam uma durabilidade mais elevada. Também são caracterizadas por seletividades relativamente elevadas mas em contrapartida, a sua produção é complexa e com elevados custos associados, ao contrário dos materiais poliméricos que são comparativamente mais baratos e de fácil produção em grande escala. Este aspeto, aliado às suas boas propriedades mecânicas, fazem dos materiais poliméricos uma solução atrativa para membranas de separação gasosa, caso se garantam valores de permeabilidade e seletividade elevados<sup>15,20</sup>.

Dadas as vantagens económicas das membranas poliméricas sobre outras, estas são preferencialmente usadas na grande maioria dos processos de permeação gasosa, a nível industrial<sup>16,17</sup>. Apesar deste domínio, há uma tendência para o desenvolvimento de materiais híbridos, isto é, compósitos entre materiais poliméricos e inorgânicos que já demonstram um melhor desempenho em termos de permeabilidade, seletividade ou ambos<sup>21,22,23</sup>.

### 3.3 Membranas de separação gasosa de base polimérica e compósita

Como já referido neste trabalho, é dada à seletividade e à permeabilidade grande destaque no que diz respeito ao desempenho de uma membrana. Quanto maior o valor de ambos, mais eficiente será a separação. No entanto, para a maior parte das membranas poliméricas, este critério nem sempre é atingível. Um extenso estudo de literatura publicado nesta área e realizado por Lloyd M. Robeson<sup>24</sup>, revelou que este tipo de membrana é caracterizado por uma relação de compromisso entre estes dois parâmetros. O que significa que, membranas mais permeáveis a uma determinada espécie tendem a ter baixa seletividade, e vice-versa. Ao representar graficamente a permeabilidade e seletividade de diferentes membranas poliméricas, e para a mesma mistura gasosa, o autor evidenciou a existência de

um limite, acima do qual não existia até à data nenhuma informação. A confirmação da existência de um padrão de comportamento pode ser observada na Figura 2, tendo em conta que o mesmo resultado foi obtido para diferentes misturas gasosas ( $O_2/N_2$ ,  $CO_2/CH_4$ ,  $H_2/N_2$ ,  $He/N_2$ , entre outras). Depois de outros autores terem alcançado valores acima do limite com membranas baseadas em compósitos, é esperado um deslocamento deste limite para níveis superiores com futuras otimizações ao nível do material que compõe a membrana.



**Figura 2** Valores de solubilidade ( $\alpha$ ) e permeabilidade ( $P$ ) da literatura, referentes à mistura  $CO_2/CH_4$ . Retirado da referência 24.

Outra questão abordada por este autor é a clara diferença entre polímeros rígidos e flexíveis. Esta necessidade em distinguir os polímeros de acordo com as suas características físicas advém do facto destes apresentarem tendências de separação diferentes: os rígidos são mais seletivos e os flexíveis são geralmente mais permeáveis. Entre as cadeias poliméricas de qualquer polímero existem espaços vazios – fração de volume livre – que contribuem para a maior ou menor facilidade com que as cadeias se movimentam e consequentemente ditam a flexibilidade do material. Uma vez que é por estes espaços vazios que o gás se movimenta, é compreensível que o seu tamanho influencie a permeabilidade e seletividade do material. Assim, quando se trabalha com temperaturas acima da temperatura de transição vítrea do polímero ( $T_g$ ), o aumento da mobilidade das cadeias faz com que haja mais espaço entre estas, tornando o material mais flexível. Em consequência, as moléculas gasosas têm mais facilidade em atravessar, independentemente do seu tamanho, o que leva ao aumento da permeabilidade da membrana. Por outro lado, quando a temperatura de operação é mais baixa que a  $T_g$  do polímero, este torna-se mais rígido e o espaço entre as cadeias é menor. Neste caso a permeabilidade é mais limitada e a seletividade é governada pelo peso molecular do gás, ou seja, moléculas maiores são mais facilmente rejeitadas<sup>7,10</sup>.

Não obstante ao peso que a permeabilidade tem na escolha do material a usar, não é vantajoso ter uma membrana muito permeável a mais do que uma espécie gasosa. Tanto é que, em conjunto com as suas boas propriedades mecânicas, a elevada seletividade característica da maior parte dos polímeros rígidos, fazem destes os materiais mais usados em quase todos os processos de permeação gasosa, a nível industrial<sup>3,10</sup>. Dentro destes, os mais usados para este tipo de aplicação são<sup>10</sup>: o acetato de celulose<sup>25,26,27</sup>, os poli(carbonatos)<sup>28,29,30</sup>, as poli(imidas)<sup>31,32,33</sup>, as poli(sulfonas)<sup>34,35,36</sup> e também o poli(p-oxifenileno)<sup>37,38,39</sup>. Ainda assim, são também comercialmente usados polímeros flexíveis como o poli(dimetilsiloxano)<sup>40,41,42</sup>. O poli(álcool vinílico) (PVA) é outro exemplo de um polímero rígido e semi-cristalino<sup>43</sup>, cuja aplicabilidade como base para membranas de separação gasosa tem sido bastante estudada<sup>44,45,46</sup>. A sua boa capacidade de formação de filme, elevada resistência à tração e boa estabilidade térmica e química<sup>47,48</sup> são características que o tornam numa escolha interessante e com potencial para esta aplicação. No entanto, por ter uma permeabilidade a diferentes tipos de gases como o CO<sub>2</sub>, o H<sub>2</sub>, o O<sub>2</sub> ou o N<sub>2</sub> relativamente baixa, é muitas vezes plastificado com um químico plastificante ou, dada a elevada hidrofobicidade que lhe é característica, é comum ser empregue em condições de humidade relativa<sup>44,49</sup>. O vapor de água também funciona como um plastificante que, ao aumentar o volume livre entre as cadeias do polímero, facilita a absorção dos gases.

Apesar das membranas poliméricas continuarem como a solução mais atrativa na área da permeação gasosa e já terem uma posição de mercado bem estabelecida, a pesquisa e desenvolvimento de materiais com propriedades melhoradas continua em crescimento<sup>50</sup>. O principal objetivo é tentar aumentar a capacidade de permeação sem prejuízo da seletividade ou pelo menos conseguir deslocar para valores superiores o limite resultante da relação de compromisso já anteriormente descrita (Figura 2). Há também um claro interesse em melhorar as propriedades mecânicas do material por forma a aumentar a durabilidade do mesmo. Entre as principais estratégias de melhoria que têm sido desenvolvidas neste sentido, estão: a reticulação das cadeias poliméricas que constituem as membranas, a criação de membranas compósitas, a funcionalização das cadeias poliméricas com grupos funcionais com afinidade química para determinados gases e também a integração de líquidos iónicos em membranas, esta última mais direcionada para a captura e separação de CO<sub>2</sub><sup>14,50,51</sup>. No que se segue será feita uma abordagem mais detalhada a algumas destas estratégias, seguida de uma análise aos materiais já desenvolvidos para aplicação em cada caso.

A reticulação é um método de modificação estrutural em polímeros muito frequente e normalmente empregue com o objetivo de aumentar a resistência mecânica, térmica e química

do material. A consequência direta deste tipo de modificação é a redução da mobilidade das cadeias em consequência da formação de ligações químicas/físicas entre as mesmas<sup>52</sup>.

A escolha deste método em aplicações como a permeação gasosa tem muito interesse, uma vez que ajuda na redução do efeito plastificante, muito comum em processos que ocorrem em ambientes mais agressivos. Na presença de agentes plastificantes como o vapor de água, gases ácidos ou hidrocarbonetos pesados (olefinas, aromáticos, entre outros), o material polimérico sofre um aumento de volume livre que não só afeta a sua integridade estrutural como também, nalguns casos, influencia negativamente a eficiência da separação<sup>14,53</sup>. No sentido de suprimir ou reduzir este fenómeno, muitos autores estudam o efeito da reticulação em diversos polímeros<sup>54,55,56,57</sup>. Como a reticulação reduz a mobilidade das cadeias poliméricas, o efeito de qualquer agente plastificante pode ser significativamente reduzido, consoante o grau de reticulação. É ainda importante referir que, para além de afetar a flexibilidade do polímero, ao criar pontes de ligação a reticulação conduz à redução do volume livre. Em consequência e como já explicado neste subcapítulo, o material fica menos permeável a moléculas grandes e portanto mais seletivo. Estas propriedades de transporte são normalmente estudadas em função do grau de reticulação em ensaios de permeação e para diferentes condições experimentais de pressão e temperaturam<sup>47,55,56,57</sup>. Resultados promissores e mais recentes demonstram ainda que a reticulação traz um notável contributo no desenvolvimento de materiais com um desempenho para lá do limite descrito por Lloyd M. Robeson<sup>58,59</sup>. Outro contributo da reticulação, investigado por vários autores e comprovado por resultados experimentais, é o aumento da resistência mecânica<sup>54,58</sup>, térmica e química dos materiais<sup>54,60,61</sup>, bem como a manutenção das suas propriedades de transporte por períodos de tempo prolongados (durabilidade)<sup>58,62</sup>. Este desenvolvimento permite a aplicabilidade das membranas poliméricas em condições mais rigorosas e que exijam materiais robustos, capazes de suportar elevados gradientes de pressão, resistir a elevadas temperaturas e químicos agressivos característicos de alguns processos de separação (tratamento de gases de combustão, ambientes oxidantes, entre outros)<sup>6,16,63</sup>.

A síntese de materiais compósitos é outra estratégia bastante desenvolvida para as mais diversas aplicações e bastante promissora no desenvolvimento de membranas de separação gasosa com propriedades melhoradas. De fácil preparação, permite através da simples junção de diferentes materiais (polímero/polímero ou polímero/inorgânico), combinar as suas propriedades mecânicas e de separação, numa só membrana<sup>50,64</sup>.

Dentro dos compósitos formados apenas por polímeros existem essencialmente duas conformações possíveis: a simples combinação de dois polímeros criando através da sua

dissolução, um único filme homogêneo<sup>65,66,67</sup>, ou a sua deposição por camadas<sup>59,68,69</sup>. Nestes últimos cada camada tem uma função diferente, consoante as características individuais. Existe pelo menos uma que serve de suporte e que confere estrutura à fina camada seletiva que é normalmente depositada sobre esta. Com estes materiais compósitos, foi possível alcançar maiores valores de permeabilidade e seletividade que com os mesmos materiais, na sua forma individual.

A combinação de polímeros e materiais inorgânicos é uma derivação desta classe de materiais que tem vindo a ganhar cada vez mais destaque. As membranas resultantes são denominadas por membranas de matriz mista (MMM) e são formadas através da incorporação e dispersão de materiais inorgânicos (agentes de enchimento), na ordem dos micrómetros ou nanómetros, numa matriz polimérica (Figura a). Entre os mais comumente usados estão a sílica<sup>70,71,72</sup> o dióxido de titânio<sup>73,74</sup> e o dióxido de zircónia<sup>72</sup>. Mais uma vez, estes compósitos permitem simultaneamente: alcançar o nível de desempenho característico dos materiais inorgânicos – elevada seletividade – numa membrana de processamento fácil e económico, com boas propriedades mecânicas e ainda com a vantagem de ser mais estável térmica e quimicamente que os polímeros convencionais<sup>14,51,75</sup>. Torna-se assim possível desenvolver membranas com maiores capacidades de permeação sem prejuízo da seletividade, ou até mesmo alcançando valores mais altos quando comparadas com membranas obtidas apenas a partir do mesmo polímero que constitui a matriz<sup>76,77,78,79,80</sup>. Ainda assim, antes da comercialização das MMM há necessidade em anular alguns defeitos na interação interfacial entre a matriz polimérica e o agente de enchimento<sup>21,76</sup>.

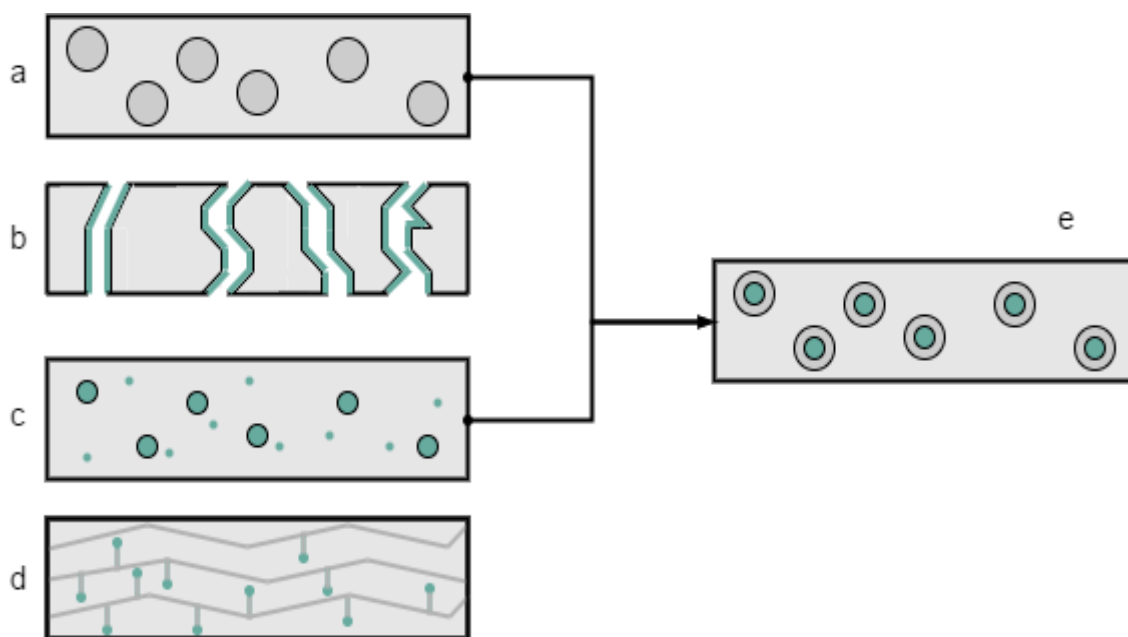
Uma outra estratégia de melhoria mais recente e que tem sido bastante explorada nos últimos 15 anos é a incorporação de líquidos iónicos (LI) em matrizes poliméricas. Estes compostos são saís inteiramente constituídos por iões, com a particularidade de estarem no estado líquido a temperaturas inferiores a 100 °C. A maior parte dos LI já é líquida a temperaturas iguais ou abaixo da ambiente, integrando o grupo dos RTILs, do inglês *Room Temperature Ionic Liquids*<sup>4</sup>.

Um grande foco de interesse da aplicação dos líquidos iónicos tem sido na separação do CO<sub>2</sub> de correntes gasosas e resulta da elevada solubilidade deste gás nos mesmos<sup>15</sup>. A boa estabilidade térmica e pressão de vapor quase nula de que os caracterizam contribuem para a sua aplicabilidade em processos onde seriam expostos a elevadas temperaturas, como é o caso da separação do CO<sub>2</sub> de outros gases de queima (indústria petroquímica)<sup>81,82</sup>. Uma outra característica bastante vantajosa, que destaca estes compostos de outros, é a possibilidade em ajustar algumas das suas propriedades (viscosidade, hidrofobicidade, ou solubilidade noutros

materiais) através da manipulação dos íons que os constituem. Como referido no parágrafo anterior, os LI são constituídos por sais iónicos, mais especificamente, por um catião orgânico (do tipo *imidazolium*, *pyridinium*, *pyrrolidinium*, *phosphonium* ou *ammonium*) e um anião inorgânico (do tipo *tetrafluoroborate*, *hexafluorophosphate*, *chloride*) ou orgânico (do tipo *trifluoromethylsulfonate* ou *bis[(trifluoromethyl)sulfonyl]imide*)<sup>81,83</sup>. Entre estes e outros exemplos, existem centenas de combinações possíveis que podem ser sintetizadas consoante as propriedades desejadas. Uma classe de LI diferente dos mais convencionais são os *task-specific ionic liquids* que surgem da incorporação no LI de íons contendo grupos funcionais com afinidade química para determinados gases. Nestes, para além da absorção física do gás no espaço livre entre os íons, pode haver uma ligação química adicional entre as moléculas gasosas e o LI, que contribui para o aumento da sua capacidade de absorção gasosa<sup>15,84</sup>. Os grupos funcionais mais utilizados nestas aplicações e para a captura e separação do CO<sub>2</sub> são os aminoácidos<sup>85,86</sup>, as aminas<sup>87,88</sup>, e os compostos próticos<sup>89,90</sup>. Ao aumentarem o poder de absorção até três vezes<sup>4</sup>, permitem compensar o elevado custo associado os líquidos iónicos<sup>15</sup>.

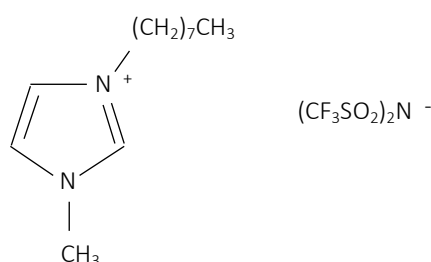
A incorporação dos LI em membranas de separação gasosa tem sido explorada e testada para diferentes morfologias e configurações, ilustradas nas Figura b, c. Estas incluem: a simples adsorção do LI nos poros de um suporte poroso (*Supported Ionic Liquid Membranes – SILM*)<sup>91,92,93,94</sup>; a criação de membranas na forma de compósitos (polímero/LI) onde o LI fica molecularmente disperso entre as cadeias poliméricas, disperso na forma de gotículas na sua matriz, ou ambos<sup>85,95,96,97</sup>. A estratégia mais recente consiste na incorporação de líquidos iónicos em membranas de matriz mista<sup>98,99,100</sup> combinando as vantagens dos 3 materiais (polímero, material inorgânico e LI). A utilização de monómeros de LI polimerizáveis na criação de membranas de separação gasosa (*Poly(ionic liquid) membranes – PILM*, ilustrada na Figura d)<sup>101,102,103,104</sup> surge como uma alternativa às restantes, no sentido de evitar os problemas inerentes à aplicação de maiores gradientes de pressão através da membrana. Nestas condições, o efeito da capilaridade responsável por manter o LI dentro dos SILM pode não ser suficiente para manter a estabilidade da matriz. Em membranas compósitas (polímero/LI), o derrame do líquido iónico também pode surgir, ainda que menos frequente, quando há pouca compatibilidade entre os dois materiais. Desta forma, desenvolver novas soluções que resolvam estas limitações é crucial para a aplicabilidade destas membranas à escala industrial<sup>4,15,81</sup>.





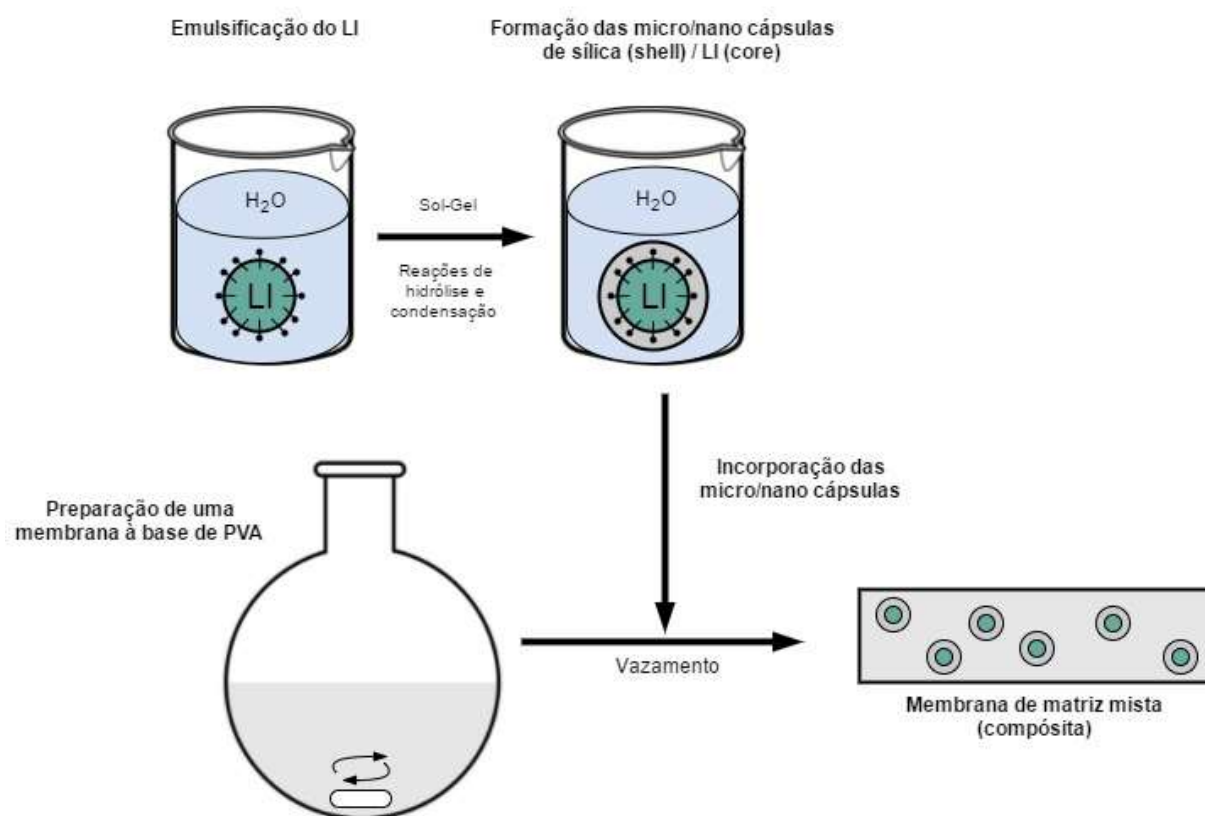
**Figura 3** Ilustração das principais configurações de membranas compósitas com e sem LI: material inorgânico disperso na matriz polimérica (a); LI adsorvido na superfície porosa (b); LI molecularmente disperso entre as cadeias poliméricas e/ou disperso na forma de gotículas (c); LI polimerizado (d); LI encapsulado no interior de um agente de enchimento inorgânico (e).

A membrana de separação gasosa desenvolvida e caracterizada neste trabalho pode classificar-se como uma membrana de matriz mista para captura e separação de CO<sub>2</sub> que consiste numa membrana compósita constituída por três componentes distintos: uma matriz polimérica (à base de PVA com e sem reticulação e plastificada com glicerol), um agente de enchimento à base de sílica (SiO<sub>2</sub>) na forma de micro/nano cápsulas e um líquido iónico da família dos imidazólios composto por um anião fluorado 3-Methyl-1-Octyl imidazoliumbis(trifluoromethylsulfonyl) imide (OMIM[NTf<sub>2</sub>]) caracterizado pelo seu carácter hidrofóbico e pela sua capacidade de solubilizar quantidades apreciáveis de CO<sub>2</sub>, cuja estrutura química está esquematizada na Figura . A principal e inovadora característica que a distingue das restantes estudadas até à data está na forma como o líquido iónico é incorporado na sua matriz: encapsulado no interior do agente de enchimento (Figura e). Ou seja, na matriz à base de PVA estão dispersas micro/nano cápsulas compostas por sílica (*shell*) e OMIM[NTf<sub>2</sub>] (*core*) (mnc/Si-OMIM[NTf<sub>2</sub>]).



**Figura 4** Estrutura química do líquido iónico OMIM[NTf<sub>2</sub>].

A metodologia desenvolvida para a preparação desta membrana, esquematizada na Figura 5, passa primeiro pela síntese das mnc/Si-OMIM[NTf<sub>2</sub>] através do método sol-gel. Após a emulsificação do OMIM[NTf<sub>2</sub>] por sonicação em meio aquoso, usando uma mistura de surfatantes em que um deles é também precursor de sílica, é formada uma camada de sílica à volta das micelas que resulta de reações de hidrólise e condensação entre este e o tetraetilortosilicato (TEOS), outro precursor adicionado à emulsão. A membrana à base de PVA é sintetizada à parte através da dissolução do polímero em meio aquoso e posterior reação de reticulação com o agente de reticulação – o glutaraldeído (GA). Após esta reação, as mnc/Si-OMIM[NTf<sub>2</sub>] previamente preparadas são adicionadas à mistura reacional e as membranas compósitas resultantes processadas por evaporação do solvente.



**Figura 3** Esquematização da metodologia desenvolvida para a preparação de uma membrana de matriz mista (compósita) à base de PVA.

## 4 Materiais e métodos

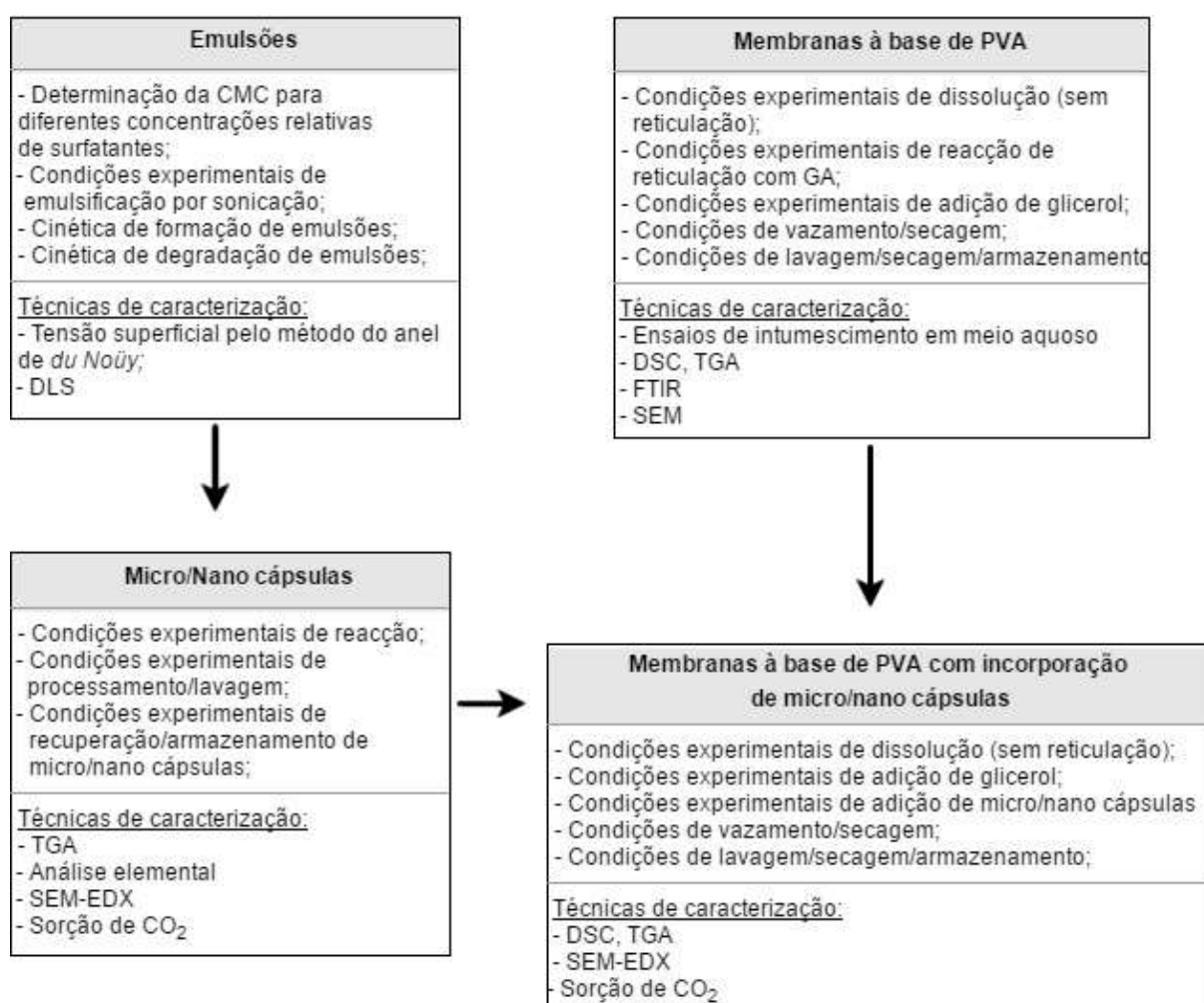
Neste capítulo são apresentadas todas as etapas que levaram à preparação, processamento e caracterização de uma potencial membrana de captura e separação de CO<sub>2</sub>. Estão incluídos todos os produtos químicos usados no processo, assim como as técnicas de síntese e caracterização química e física que foram utilizadas. É importante referir que, por motivos de propriedade industrial da Universidade de Coimbra, alguns detalhes deste trabalho, tais como nomes de compostos, concentrações ou condições experimentais, serão ocultados ou renomeados.

As experiências de preparação, incluindo estudos preliminares de avaliação de algumas das concentrações dos reagentes e condições experimentais a serem usadas, processamento e posterior caracterização foram divididas em quatro níveis de trabalho (Figura 6). Isto é, como a preparação destas membranas envolve várias etapas e materiais distintos, numa fase inicial, tanto o processo de preparação das membranas à base de PVA como o da preparação das emulsões e das cápsulas foram otimizados individualmente. Posteriormente foi avaliado o processo de incorporação das mnc/Si-OMIM[NTf<sub>2</sub>] na membrana de matriz mista.

Na preparação das membranas à base de PVA, foi estudada a necessidade de reticulação tendo em conta as características físicas e mecânicas da membrana resultante. Apesar da reticulação limitar a ação de qualquer plastificante que se possa introduzir mais tarde com o objetivo de aumentar a permeabilidade do polímero, como referido no subcapítulo 3.3, em aplicações com condições mais agressivas, a reticulação pode ajudar a manter a integridade do material. Posto isto, optou-se por reticular o PVA com GA para aumentar a resistência mecânica da membrana. No sentido de avaliar qual o grau de reticulação mais adequado e que seria posteriormente aplicado na preparação da MMM, foram preparadas e testadas membranas à base de PVA com diferentes concentrações do agente reticulante. Foram depois caracterizadas química e fisicamente por: ensaios de intumescimento em meio aquoso, análise diferencial de calorimetria (DSC, do inglês *differential scanning calorimetry*), análise termogravimétrica (TGA, do inglês *thermogravimetric analysis*), microscopia eletrónica de varrimento associada à espectroscopia de raios X por dispersão (SEM-EDX, do inglês *scanning electron microscopy – Energy dispersive X-ray spectroscopy*) e espectroscopia de reflectância (FTIR-ATR, do inglês *Fourier transform infrared spectroscopy – alternated total reflection*).

Previamente à preparação das mnc/Si-OMIM[NTf<sub>2</sub>] e como a sua preparação envolve a formação de uma emulsão, houve necessidade em estudar vários sistemas de surfatantes com diferentes composições relativas. Este estudo tinha como objetivos: i) assegurar a

formação das micelas e consequente emulsificação do OMIM[NTf<sub>2</sub>] através da determinação da concentração micelar crítica (CMC) pelo método do anel de *Du Noüy*; ii) identificar um tempo de exposição aos ultrassons adequado para a emulsificação completa do LI e perceber a sua influência no diâmetro hidrodinâmico das micelas formadas (cinética de formação) e na sua estabilidade ao longo do tempo (cinética de degradação), caracterizadas pela técnica de dispersão de luz dinâmica (DLS, do inglês *Dynamic Light Scattering*). As mnc/Si-OMIM[NTf<sub>2</sub>] sintetizadas também foram caracterizadas, no sentido de confirmar a existência do LI no seu interior através das técnicas TGA e análise elemental, e analisar a sua morfologia através da técnica SEM.



**Figura 4** Esquematização do plano de trabalhos que engloba todas as experiências de preparação, processamento e caracterização realizadas.

Por fim, com base nos resultados obtidos, foram preparadas as membranas de matriz mista. Como referido no capítulo 3.3, a plastificação favorece a capacidade de permeação gasosa de membranas à base de PVA e assim sendo, foi introduzido nestas um plastificante –

o glicerol. A distribuição do material inorgânico na matriz e o seu efeito nas propriedades morfológicas, térmicas e mecânicas foram analisadas através das técnicas SEM, TGA e DSC, respetivamente. Adicionalmente, com o objetivo de explorar as aplicações práticas desta membrana, foram também avaliadas as suas capacidades de absorção de CO<sub>2</sub> através de ensaios de sorção realizados ao OMIM[NTf<sub>2</sub>], às mnc/Si-OMIM[NTf<sub>2</sub>] e às membranas à base de PVA não reticuladas (plastificadas com glicerol), com e sem mnc/Si-OMIM[NTf<sub>2</sub>].

## 4.1 Materiais

O poli(álcool vinílico) (PVA, hidrolisado 99+%, Mw = 89000–98000), o glutaraldeído (GA, 50% em solução aquosa), o hidróxido de potássio (KOH ≥ 85%), o tetraetilortosilicato (TEOS, 99,0%) e o hidróxido de sódio (NaOH, ≥ 99.99%) foram comprados à Sigma Aldrich. O ácido clorídrico (HCl, 37%) foi fornecido pela Panreac Química, o líquido iónico 3-Methyl-1-Octylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide (OMIM[NTf<sub>2</sub>], > 99%) foi adquirido à Ionic Liquids Technologies, e o glicerol (≥ 99.5%) à Fluka. O dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>, 99.998%) usado nos ensaios de sorção foi adquirido à Praxair.

Como referido, e por motivos de propriedade industrial, certos produtos químicos usados não podem ser revelados, como é o caso dos co-surfatantes S<sub>1</sub>, S<sub>2</sub>, S<sub>3</sub> e do sal orgânico. No entanto, pode-se indicar que o S<sub>1</sub> é um surfatante do tipo não iónico (cabeça hidrofílica e cauda hidrofóbica), o S<sub>2</sub> é também não iónico (cabeça hidrofílica e cauda fluorofílica) funcionando simultaneamente como um precursor de sílica, e o S<sub>3</sub> é zwitteriónico (cabeça hidrofílica e cauda fluorofílica).

## 4.2 Métodos de preparação, processamento e caracterização

### 4.2.1 Concentração micelar crítica para vários sistemas de surfatantes

A tensão superficial foi determinada pelo método do anel de *du Noüy* (tensiómetro Sigma70, KSV *Instruments*), para diferentes composições relativas de surfatantes (S<sub>1,i</sub>:S<sub>2,i</sub>:S<sub>3,i</sub>) em solução aquosa. S<sub>1</sub>, S<sub>2</sub> e S<sub>3</sub> é a nomenclatura usada para distinguir os três surfatantes presentes em cada sistema, que por sua vez é representado pelo índice *i* (*i* = 1,2,3,4,5,6,7 e 8). Outros métodos, como o DLS e o método da gota pendente foram previamente testados através de ensaios preliminares, no entanto, o método do anel assegurou maior reprodutibilidade dos resultados.

Para cada sistema foram preparadas diferentes soluções de surfatantes, em meio aquoso, com concentrações de surfatantes entre 6 e 0.005 mM, obtidas por sucessivas diluições a partir de uma solução-mãe mais concentrada. Após uma prévia calibração do aparelho com água bi-destilada foi medida a tensão superficial de cada solução ao longo do tempo (entre 2 a 12 h) e até esta atingir um valor constante. Dada a sensibilidade das medições a impurezas, toda a água bi-destilada usada na preparação das soluções passou por um filtro de poli(tetrafluoretileno) (PTFE, 0.45  $\mu\text{m}$ ). A temperatura a que foram feitas as medições foi controlada e mantida a 25 °C. Por fim, a determinação efetiva da concentração micelar crítica (CMC) foi feita após análise da curva representativa da tensão superficial em função da concentração e com base em diferentes metodologias descritas na literatura.

#### 4.2.2 Cinética de formação e de degradação de emulsões líquido iônico-em-água usando dois sistemas de surfatantes

Todas as emulsões preparadas são do tipo O/W (do inglês *oil-in-water*), em que a fase dispersa é o OMIM[NTf<sub>2</sub>] e a fase contínua a água bi-destilada filtrada (PTFE, 0.45  $\mu\text{m}$ ). Inicialmente foi preparada uma solução aquosa com uma determinada composição relativa de surfatantes e uma concentração total ( $S_1+S_2+S_3$ ) de 2.9 mM, à temperatura ambiente (21-22 °C) e com agitação moderada (300 rpm) até à dissolução completa dos mesmos. De seguida adicionou-se o OMIM[NTf<sub>2</sub>] numa razão de 10 mol/mol ( $LI/(S_1+S_2+S_3)$ ). Esta solução, sem qualquer agitação mecânica adicional, foi emulsificada através da aplicação de ultrassons (500 W, 20 kHz, Sonics Vibra-cell), com uma sonda de 6.35 mm de diâmetro, de forma intermitente (pulso de 1 segundo) e a uma amplitude de 30%. Para evitar o sobreaquecimento do sistema, o frasco contendo a emulsão foi imerso num banho de gelo durante o processo de sonicação.

Para determinar o tempo de exposição aos ultrassons mais adequado foram feitos estudos cinéticos de formação das emulsões em função do tempo de exposição. Para cada tempo de exposição entre 5 e 25 minutos, foram recolhidas cinco amostras de 1.5 ml, igualmente desfasadas no tempo e analisadas no DLS, imediatamente após a sua recolha. Complementarmente foi também avaliada a cinética de degradação das cinco amostras recolhidas, por análise no DLS após 24, 48 e 72 h. Os mesmos parâmetros foram usados em todas as medições: temperatura da câmara igual a 25 °C, tempo de estabilização de 60 segundos, 5 repetições em cada medição, modelo de análise: CONTIN.

#### 4.2.3 Micro/nano cápsulas de sílica (*shell*)/líquido iônico(*core*) usando o método sol-gel em meio aquoso

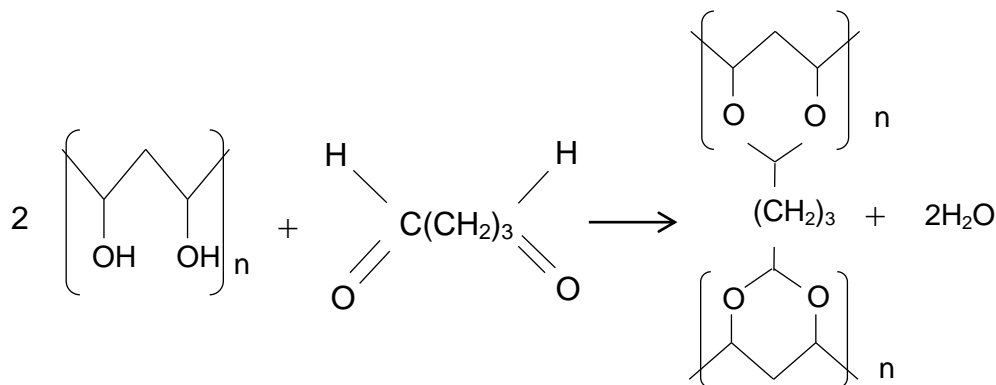
A síntese das mnc/Si-OMIM[NTf<sub>2</sub>] realizou-se através do método sol-gel por reações de hidrólise e condensação entre este os dois precursores de sílica presentes no sistema (S<sub>2</sub> e TEOS). Após a emulsificação do OMIM[NTf<sub>2</sub>] de acordo com o procedimento descrito no subcapítulo 4.2.2, adicionou-se à emulsão formada, de forma controlada, uma determinada quantidade de HCl (0.5 M) até se atingir um valor de pH previamente estabelecido. Esta acidificação teve como objetivo favorecer a reação de hidrólise que ocorreu durante alguns minutos. Foi de seguida adicionada uma solução aquosa com uma determinada concentração de TEOS, previamente hidrolisado nas mesmas condições. A subsequente reação de condensação teve início com a adição de uma determinada quantidade de um catalisador básico (NaOH, 0.5 M), com duração compreendida num valor entre 1 a 12h sob agitação vigorosa. A temperatura e o pH foram monitorizados em todas as etapas. No início da etapa de condensação foi adicionada uma determinada quantidade de um sal orgânico que, para além de reduzir a velocidade da reação de condensação (originando partículas mais uniformes), também ajuda a evitar a agregação das partículas formadas.

Após a reação de condensação estar completa segue-se a lavagem da suspensão das mnc/Si-OMIM[NTf<sub>2</sub>] por forma a remover o excesso de surfatante. Esta foi feita em membranas de diálise semipermeáveis (12-14 kD MWCO, Spectra/Por 4<sup>®</sup>), numa determinada quantidade de água destilada, trocada com frequência. A suspensão foi posteriormente centrifugada a 5000 rpm num total de 10 minutos (Scanspeed 1248, LaboGene). Por fim as mnc/Si-OMIM[NTf<sub>2</sub>] foram liofilizadas durante 24 h (-80 °C, 0,1 mBar, LyoQuest, Telstar) e armazenadas em exsiccador à temperatura ambiente. Para uma quantidade de mnc/Si-OMIM[NTf<sub>2</sub>] suficiente a sua síntese foi repetida quatro vezes.

#### 4.2.4 Membranas à base de PVA

Uma solução de PVA (15%, m/m) foi preparada através da dissolução do pó em água bi-destilada num balão de duas tubuladuras, com um agitador magnético (1200 rpm). Após a dissolução completa do polímero (durante 12h a 60 °C) a temperatura foi aumentada para 80 °C no sentido de reduzir a sua viscosidade e facilitar a incorporação dos restantes reagentes: o catalisador KOH (PVA/KOH = 2.59 m/m) e o agente reticulante GA (GA/PVA = 0; 0.006; 0.028; 0.06 m/m, correspondendo a um grau de reticulação de 0, 1, 5 e 10%, respetivamente. Após as 3h da reação de reticulação, esquematizada na Figura 7, a mistura foi vertida para caixas de petri e por sua vez transferidas para a estufa durante 36 h a 50 °C. No fim desta

etapa, as membranas foram lavadas em água destilada por forma a remover o excesso de catalisador e reticulante. Após uma última secagem, na estufa de vácuo durante 8h a 40 °C, foram reservadas no exsiccador à temperatura ambiente.



**Figura 5** Mecanismo da reação de reticulação entre o PVA e o GA.

#### 4.2.5 Membranas à base de PVA com incorporação de micro/nano cápsulas de sílica (*shell*)/líquido iónico(*core*)

A membrana à base de PVA (não reticulada) foi preparada segundo o procedimento descrito no subcapítulo 4.2.4, sendo que neste caso não se adicionou o agente reticulante mas manteve-se o mesmo tempo e condições de agitação. Na fase final da sua síntese adicionou-se glicerol (glicerol/PVA = 0.056 m/m), deixado sob agitação a 1200 rpm durante 1 h. Este composto químico foi adicionado como plastificante para melhorar a capacidade de permeação da membrana e evitar a sua fratura em ensaios de permeação (em condições de vácuo). De seguida foram adicionadas as mnc/Si-OMIM[NTf<sub>2</sub>] (6% m/m, em relação ao PVA), permanecendo a mistura em agitação durante 30 minutos para favorecer a sua desagregação e distribuição homogénea na matriz polimérica. As etapas de lavagem e secagem seguiram a mesma rotina, descrita no subcapítulo 4.2.4.

#### 4.2.6 Caracterização das micro/nano cápsulas de sílica (*shell*)/líquido iónico(*core*) e das membranas à base de PVA

Os ensaios de intumescimento em meio aquoso foram realizados para todas as membranas à base de PVA (0, 1, 5, e 10% de reticulação). As amostras secas foram pesadas e posteriormente imersas em água a 25 °C. Em intervalos de tempo regulares (1h) cada amostra foi novamente pesada e a percentagem de intumescimento (I) calculada segundo a seguinte equação:

$$I (\%) = \frac{m_t - m_i}{m_i} \times 100 \quad (1)$$



onde  $m_t$  é a massa da amostra no tempo de medição  $t$  e  $m_i$  a massa da amostra seca. Foram realizadas medições em duplicata para cada amostra.

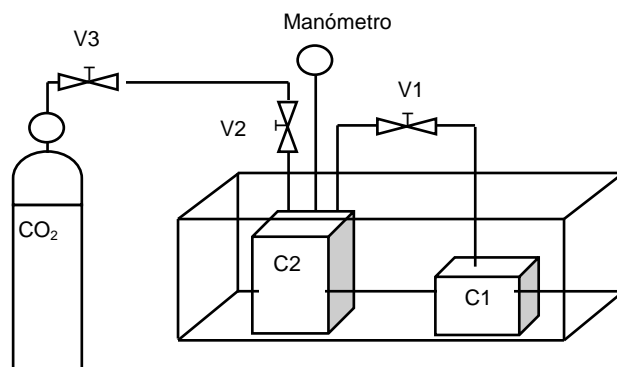
A reticulação das membranas à base de PVA com GA foi confirmada por análise de FTIR-ATR (FT-IR/NIR, PerkinElmer) com uma resolução de  $4\text{ cm}^{-1}$  e 128 acumulações entre  $4000\text{-}500\text{ cm}^{-1}$ . A estabilidade térmica de todas as membranas à base de PVA com e sem mnc/Si-OMIM[NTf<sub>2</sub>] foi avaliada por análise termogravimétrica (TGA, Q600 TA Instruments) num intervalo de temperatura entre os 25 e os 600 °C a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min e sobre uma atmosfera de azoto à taxa de 100 ml/min. A temperatura de transição vítrea de todas as membranas à base de PVA com e sem mnc/Si-OMIM[NTf<sub>2</sub>] foi calculada a partir do perfil calorimétrico obtido no DSC (Q100, TA Instruments) nas seguintes condições: pré-aquecimento até 100 °C a uma taxa de 10 °C/min, segundo aquecimento desde -80 °C até 230 °C para uma taxa de aquecimento de 5 °C/min, numa atmosfera de azoto à taxa de 50 ml/min.

A morfologia das mnc/Si-OMIM[NTf<sub>2</sub>] e a sua distribuição nas membranas à base de PVA foram avaliadas por SEM (Jeol, JSM 5310) para as voltagens de 6 e 10 kV. A presença de LI nas cápsulas foi confirmada por EDX (Phillips, XL-30) e análise elemental (Fisons Instruments, EA 1108) através da identificação dos elementos azoto (N) e enxofre (S) presentes na estrutura química do anião do LI usado. A presença de LI nas mnc/Si-OMIM[NTf<sub>2</sub>] foi ainda semi-quantificada por análise termogravimétrica a partir de um perfil obtido entre os 25 e os 600 °C a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min e sobre uma atmosfera de azoto à taxa de 100 ml/min.

#### 4.2.7 Ensaio de sorção de CO<sub>2</sub> no líquido iónico, nas micro/nano cápsulas de sílica (*shell*)/líquido iónico(*core*) e nas membranas de base PVA

A realização dos ensaios de sorção CO<sub>2</sub>, na unidade esquematizada na Figura 8, foi feita em colaboração com o Laboratório de Membranas do departamento de química da Universidade Nova de Lisboa e foram testados o OMIM[NTf<sub>2</sub>] puro, as mnc/Si-OMIM[NTf<sub>2</sub>] e as membranas à base de PVA não reticuladas, com e sem mnc/Si-OMIM[NTf<sub>2</sub>]. O procedimento experimental foi adaptado de um trabalho anteriormente realizado por este grupo de investigação<sup>105</sup>: depois da introdução de 0,5 g de amostra no compartimento C1 e com a válvula V1 fechada, abriam-se as válvulas V2 e V3 até o compartimento C2 estar saturado de CO<sub>2</sub>, momento em que a pressão relativa atinge 0,6 bar; após a estabilização da pressão nesse valor, a alimentação do CO<sub>2</sub> foi cortada (V2 e V3) e a válvula que conecta os

dois compartimentos (V1) foi aberta; após uma primeira queda acentuada da pressão (devido ao aumento de volume) começa a absorção do CO<sub>2</sub> na amostra com a descida da pressão muito lentamente até um valor constante (entre 4 e 8 h). A monitorização do CO<sub>2</sub> nos compartimentos foi feita por um transdutor de pressão (PDCR 910, Druck), conectado a um computador onde se deu o registo da pressão (bar), medida a cada segundo. A temperatura foi controlada com um banho termostático e mantida a 24 ± 1 °C.



**Figura 8** Esquemática da unidade de sorção do Laboratório de Membranas do departamento de química da Universidade Nova de Lisboa.

O coeficiente de solubilidade do CO<sub>2</sub> no material a ser medido, expresso nas unidades m<sup>3</sup>(PTN)/m<sup>3</sup><sub>amostra</sub>Pa, foi calculado através do seguinte conjunto de equações:

$$n_{CO_2,amostra} = \frac{p_0 \times V_{C1} - p \times (V_{C1} + V_{C2} - V_{amostra})}{RT} \quad (2)$$

$$S_{CO_2} = \frac{V_{CO_2,amostra}(PTN)}{V_{amostra} \times p} \quad (3)$$

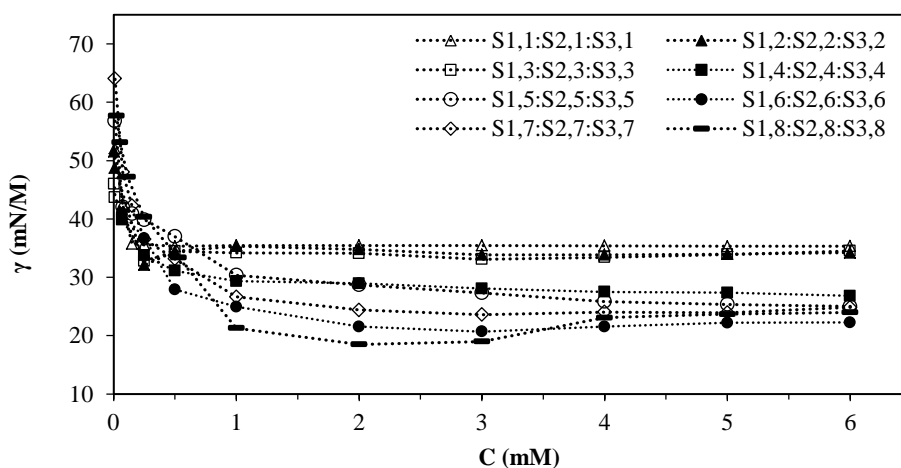
Onde p<sub>0</sub> (Pa) é a pressão inicial à qual o compartimento C1 foi cheio até ao volume V<sub>C1</sub>(m<sup>3</sup>), p (Pa) é a pressão em cada instante, V<sub>C2</sub> (m<sup>3</sup>) é o volume do compartimento C2, V<sub>amostra</sub> corresponde ao volume da amostra colocada no interior do compartimento C1, R é a constante dos gases perfeitos (J/Kmol) e T a temperatura (K) registada no banho. Após o cálculo do número de moles de CO<sub>2</sub> na amostra é determinada a solubilidade através da equação (2) onde, V<sub>CO<sub>2</sub>,amostra</sub> (PTN) corresponde ao volume de CO<sub>2</sub> dentro da amostra às condições de pressão e temperatura normais (101 325 Pa, 273.15 K)..

## 5 Resultados experimentais e discussão

### 5.1 Concentração micelar crítica para vários sistemas de surfatantes

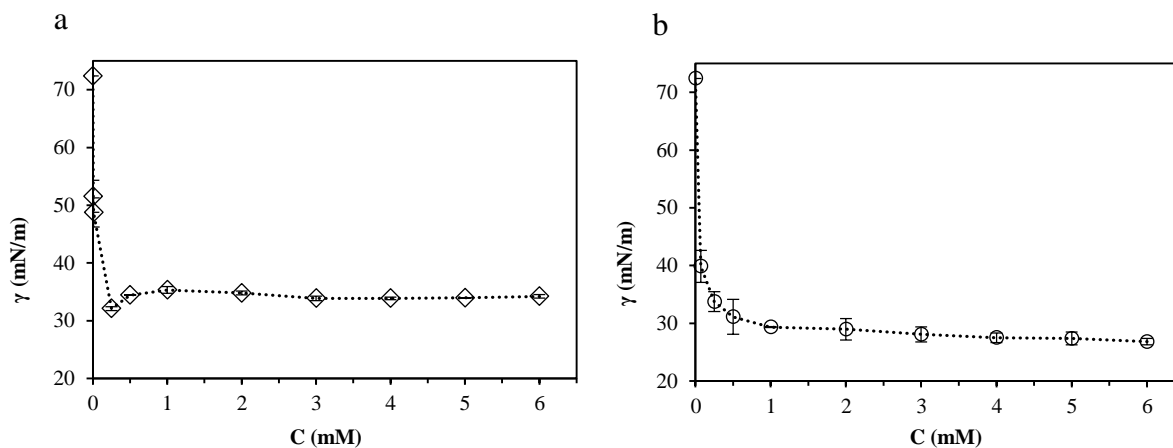
A determinação da concentração micelar crítica (CMC) é fundamental para processos que envolvem a formação de emulsões em meio aquosos. Tendo em conta que não existe na literatura informação relativa à CMC das misturas em estudo, a sua determinação foi efetuada neste trabalho. Uma vez conhecido o seu valor e trabalhando com concentrações acima do mesmo, a formação de micelas e consequente emulsificação do OMIM[NTf<sub>2</sub>] é garantida.

Na Figura 9 estão apresentados os resultados da tensão superficial  $\gamma$  (mN/m) em função da concentração total de surfatantes  $C$  (mM) para a mistura ( $S_{1,i}:S_{2,i}:S_{3,i}$ ). O objetivo deste estudo foi perceber melhor o efeito de cada surfatante na solução aquosa. As curvas apresentam uma tendência típica à normalmente reportada na literatura<sup>106,107</sup> com uma fase descendente muito acentuada seguida de um ponto de transição, mais ou menos definido, até se atingir uma zona mais linear, com inclinação próxima da horizontal. Esta última está relacionada com o estado de saturação da superfície onde, por mais que se aumente a concentração de surfatantes no meio, o abaixamento da tensão superficial é insignificante. Os resultados mostram que quanto maior a concentração de  $S_3$  na mistura, maior o seu poder tensioativo e que a adição de  $S_2$  não afeta o valor da tensão superficial. Este resultado deve-se ao facto de  $S_3$  ser um surfatante fluorado, caracterizado por um elevado poder tensioativo<sup>108</sup>, na sua generalidade maior do que os surfatantes compostos essencialmente por hidrocarbonetos, como o  $S_1$ . A CMC de cada uma das misturas foi determinada segundo os critérios descritos no Anexo A e os resultados apresentados na Tabela A 1.



**Figura 7** Representação dos resultados da tensão superficial  $\gamma$  (mN/m) em função da concentração total de surfatantes para todos os sistemas estudados.

Na impossibilidade de estudar todos os sistemas para a formulação das mnc/Si-OMIM[NTf<sub>2</sub>], selecionaram-se dois sistemas de surfatantes onde se manteve a composição de S<sub>2</sub>, uma vez que este também funciona como precursor de sílica e variou-se a composição de S<sub>1</sub> e S<sub>3</sub>. Assim foram estudados dois sistemas (S<sub>1,2</sub>:S<sub>2,2</sub>:S<sub>3,2</sub>) e (S<sub>1,4</sub>:S<sub>2,4</sub>:S<sub>3,4</sub>) onde S<sub>2,2</sub>=S<sub>2,4</sub>; S<sub>1,2</sub>>S<sub>1,4</sub> e S<sub>3,2</sub><S<sub>3,4</sub> e cujos resultados foram representados graficamente na Figura 8.



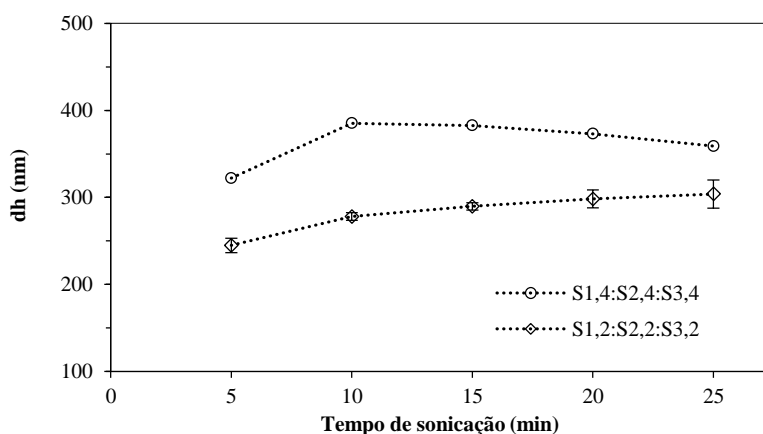
**Figura 8** Representação dos resultados da tensão superficial  $\gamma$  (mN/m) para os dois sistemas estudados: S<sub>1,2</sub>:S<sub>2,2</sub>:S<sub>3,2</sub> (a) e S<sub>1,4</sub>:S<sub>2,4</sub>:S<sub>3,4</sub> (b).

Ao contrário do sistema S<sub>1,4</sub>:S<sub>2,4</sub>:S<sub>3,4</sub> que, como discutido anteriormente, apresenta uma tendência típica do que é reportado na literatura, a curva do sistema S<sub>1,2</sub>:S<sub>2,2</sub>:S<sub>3,2</sub> está marcada por um mínimo na zona de transição. Este comportamento foi também reportado outros autores<sup>106,107</sup> e justificado pela presença de contaminantes ou produtos de possíveis reações de hidrólise, caracterizados por um maior efeito tensoativo que o dos surfatantes. A elevadas concentrações a sua presença é mascarada – é removido da superfície para passar a ser solubilizado pelas micelas que se começam a formar. Os valores da CMC foram determinados como indicado no Anexo A e são iguais a 0.25 e 1 mM para os sistemas S<sub>1,2</sub>:S<sub>2,2</sub>:S<sub>3,2</sub> e S<sub>1,4</sub>:S<sub>2,4</sub>:S<sub>3,4</sub>, respetivamente. Com base nestes resultados estabeleceu-se o uso de uma concentração total de surfatantes (S<sub>1</sub>+S<sub>2</sub>+S<sub>3</sub>) de 2.9 mM para os ensaios cinéticos de formação e degradação de emulsões de OMIM[NTf<sub>2</sub>] em água.

## 5.2 Cinética de formação e de degradação de emulsões LI-em-água usando dois sistemas de surfatantes

A emulsificação do OMIM[NTf<sub>2</sub>] usando os sistemas de surfatantes S<sub>1,2</sub>:S<sub>2,2</sub>:S<sub>3,2</sub> e S<sub>1,4</sub>:S<sub>2,4</sub>:S<sub>3,4</sub> foi estudada a partir da monitorização da variação do diâmetro hidrodinâmico das micelas formadas para diferentes tempos de sonicação (cinética de formação) e para 3 tempos

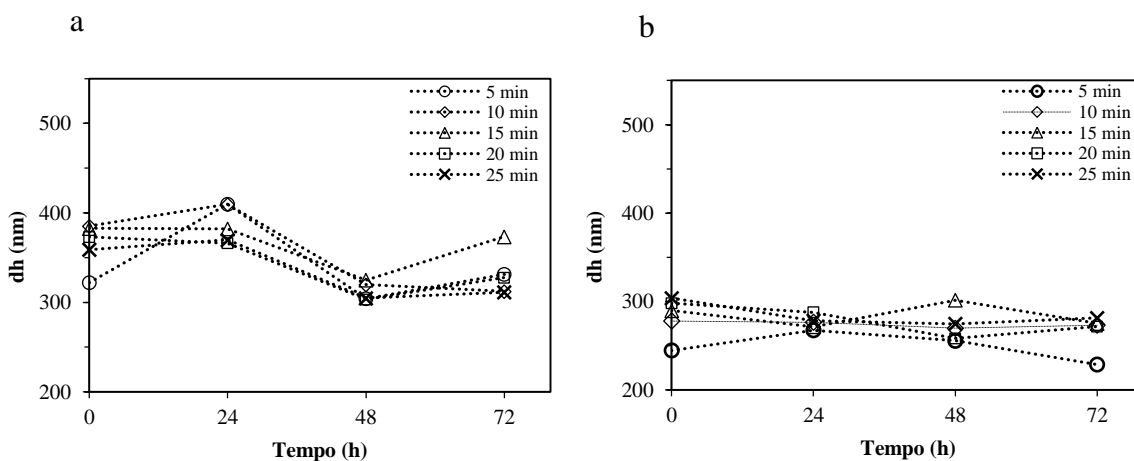
após formação da emulsão (cinética de degradação). Ambas as emulsões, caracterizadas por DLS, seguem uma distribuição unimodal (como exemplificado na Figura B 1, do Anexo B) com um índice de polidispersividade entre os 0.2 e os 0.3. Após o tratamento dos dados obtidos foi possível estudar a cinética de formação das micelas (Figura 11) que representa a influência do tempo de sonicação na emulsificação do OMIM[NTf<sub>2</sub>] e consequente tamanho das micelas formadas. Em ambos os sistemas verifica-se um aumento acentuado do diâmetro hidrodinâmico entre os 5 e 10 minutos de sonicação que poderá resultar da emulsificação incompleta do OMIM[NTf<sub>2</sub>]. Efetivamente, após 5 minutos de sonicação ainda era evidente a separação entre as fases imiscíveis dada a presença de OMIM[NTf<sub>2</sub>] no fundo do frasco. Com o aumento do tempo de sonicação (>10 minutos) observam-se tendências diferentes: verifica-se para o sistema S<sub>1,4</sub>:S<sub>2,4</sub>:S<sub>3,4</sub> uma diminuição no diâmetro hidrodinâmico em cerca de 6.8% enquanto que para o sistema S<sub>1,2</sub>:S<sub>2,2</sub>:S<sub>3,2</sub> se verificou um aumento no diâmetro hidrodinâmico de 9.3%. Tendo em conta que estas variações não são muito significativas, optou-se por seleccionar o tempo de sonicação de 10 minutos como suficiente e mais vantajoso (em termos de energia/tempo) para a formação das emulsões usadas para a síntese das mnc/Si-OMIM[NTf<sub>2</sub>].



**Figura 9** Variação do diâmetro hidrodinâmico das micelas (dh) em função do tempo de sonicação para os sistemas S<sub>1,2</sub>:S<sub>2,2</sub>:S<sub>3,2</sub> e S<sub>1,4</sub>:S<sub>2,4</sub>:S<sub>3,4</sub>.

No que diz respeito à influência da mistura de surfactantes no diâmetro hidrodinâmico das micelas, verifica-se que a presença de S<sub>3</sub> origina micelas maiores (~380 nm). Tendo em conta que, o menor tamanho de partículas contribui para uma maior área de superfície (maior transferência de massa) e para a melhor compatibilidade entre estas e a matriz de uma membrana, neste trabalho optou-se por estudar apenas o sistema S<sub>1,2</sub>:S<sub>2,2</sub>:S<sub>3,2</sub>. Nestas condições, e apesar da polidispersividade observada para as micelas formadas com este sistema de surfactantes, pode se assumir que as mnc/Si-OMIM[NTf<sub>2</sub>] irão formar-se a partir da superfície de micelas com diâmetro hidrodinâmico de 280 nm.

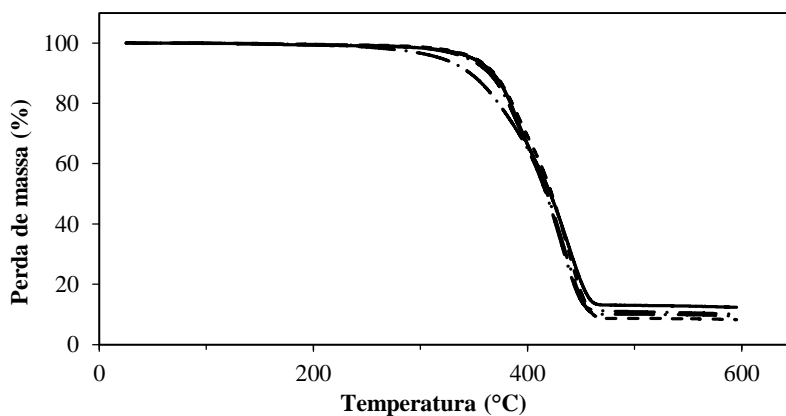
A estabilidade das emulsões obtidas a partir de cada um dos 5 tempos de sonicação estudados foi avaliada a partir da cinética de degradação medida ao fim de 24, 48 e 72h. Os resultados apresentados na Figura 12 foram interpretados em termos da variação do diâmetro hidrodinâmico em cada instante (24, 48, 72 h) em relação ao valor no momento da sua formação, no tempo zero. Como se pode verificar, o sistema sem  $S_3$  confere à emulsão uma maior estabilidade ao longo do tempo, para qualquer tempo de sonicação, ao contrário do que acontece no sistema  $S_{1,4}:S_{2,4}:S_{3,4}$ . Estes resultados reforçam a vantagem do sistema  $S_{1,2}:S_{2,2}:S_{3,2}$  para a aplicação que se pretende neste trabalho.



**Figura 10** Variação do diâmetro hidrodinâmico das micelas (dh) em função do tempo para os sistemas  $S_{1,4}:S_{2,4}:S_{3,4}$  (a) e  $S_{1,2}:S_{2,2}:S_{3,2}$  (b).

### 5.3 Micro/nano cápsulas de sílica (*shell*)/líquido iónico(*core*) usando o método sol-gel em meio aquoso

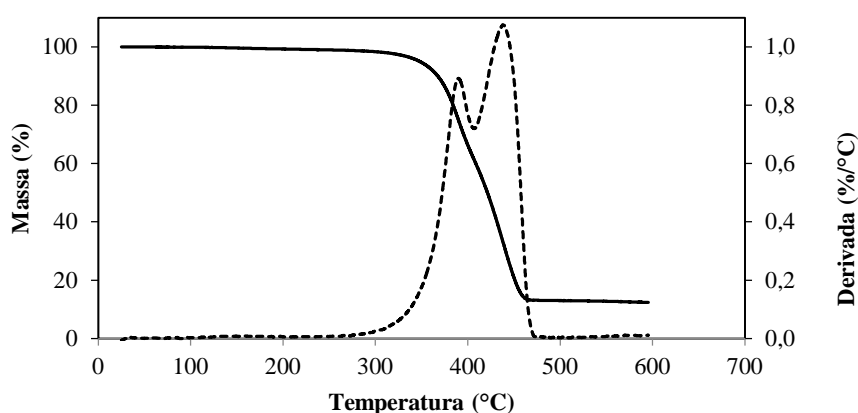
A presença do OMIM[NTf<sub>2</sub>] dentro das micro/nano cápsulas foi confirmada a partir dos resultados da análise termogravimétrica (Figura 13) e elemental.



**Figura 11** Perfis termogravimétricos das cinco sínteses de mnc/Si-OMIM[NTf<sub>2</sub>] realizadas.

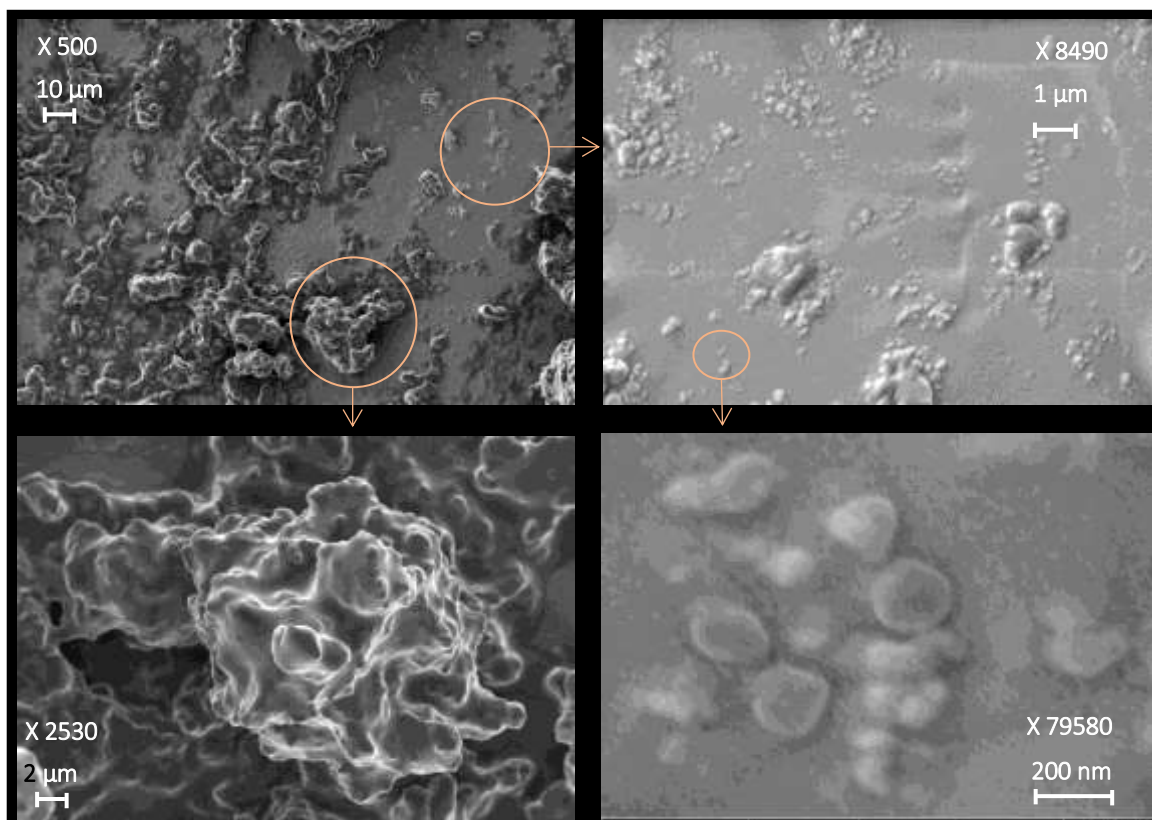
Em todos os perfis termogravimétricos verifica-se uma perda de massa inicial devido à água residual que não foi completamente removida e uma percentagem de material por degradar no final da medição, que corresponde à sílica (material inorgânico) presente nas micro/nano cápsulas. A perda de massa mais significativa ( $89 \pm 2\%$ ) observável entre os 300 e 450 °C é devida à degradação dos componentes orgânicos presentes na amostra. Como as cápsulas também são constituídas por surfatantes, é ainda necessário estimar a fração correspondente apenas ao OMIM[NTf<sub>2</sub>]. Analisando o resultado de uma das experiências com mais detalhe (Figura 14) é observa-se a existência de um ponto de variação por volta dos 390 °C. Como a degradação dos surfatantes começa a temperaturas inferiores (Figura C 1 do Anexo C), pode-se assumir que estes se degradam principalmente antes do ponto de variação. Assim, analisando os resultados de todas as sínteses realizadas, é estimar que as mnc/Si-OMIM[NTf<sub>2</sub>] sintetizadas são compostas por  $61 \pm 3\%$  (m/m) de OMIM[NTf<sub>2</sub>] o que reflete a elevada reprodutibilidade do método de síntese.

Como já referido, a presença de OMIM[NTf<sub>2</sub>] no interior das mnc/Si-OMIM[NTf<sub>2</sub>] também foi confirmada pelos resultados da análise elemental. Nestes foi identificada a presença de azoto ( $6.33 \pm 0.05\%$ ) e enxofre ( $8.80 \pm 0.25\%$ ), elementos que existem apenas no anião do LI utilizado.



**Figura 12** Exemplo de um perfil termogravimétrico das mnc/Si-OMIM[NTf<sub>2</sub>] resultantes de uma das sínteses efetuadas.

As imagens de SEM apresentadas na Figura 15 mostram que as mnc/Si-OMIM[NTf<sub>2</sub>] encontram-se parcialmente aglomeradas (resultado da reação de condensação). A existência destes aglomerados pode indicar o uso de TEOS em excesso que reage com a sílica já formada à volta das micelas, unindo-as. Mesmo assim é possível distinguir nestes aglomerados a forma esférica das mnc/Si-OMIM[NTf<sub>2</sub>], confirmada pela imagem com mais ampliação, onde se vêem individualmente.

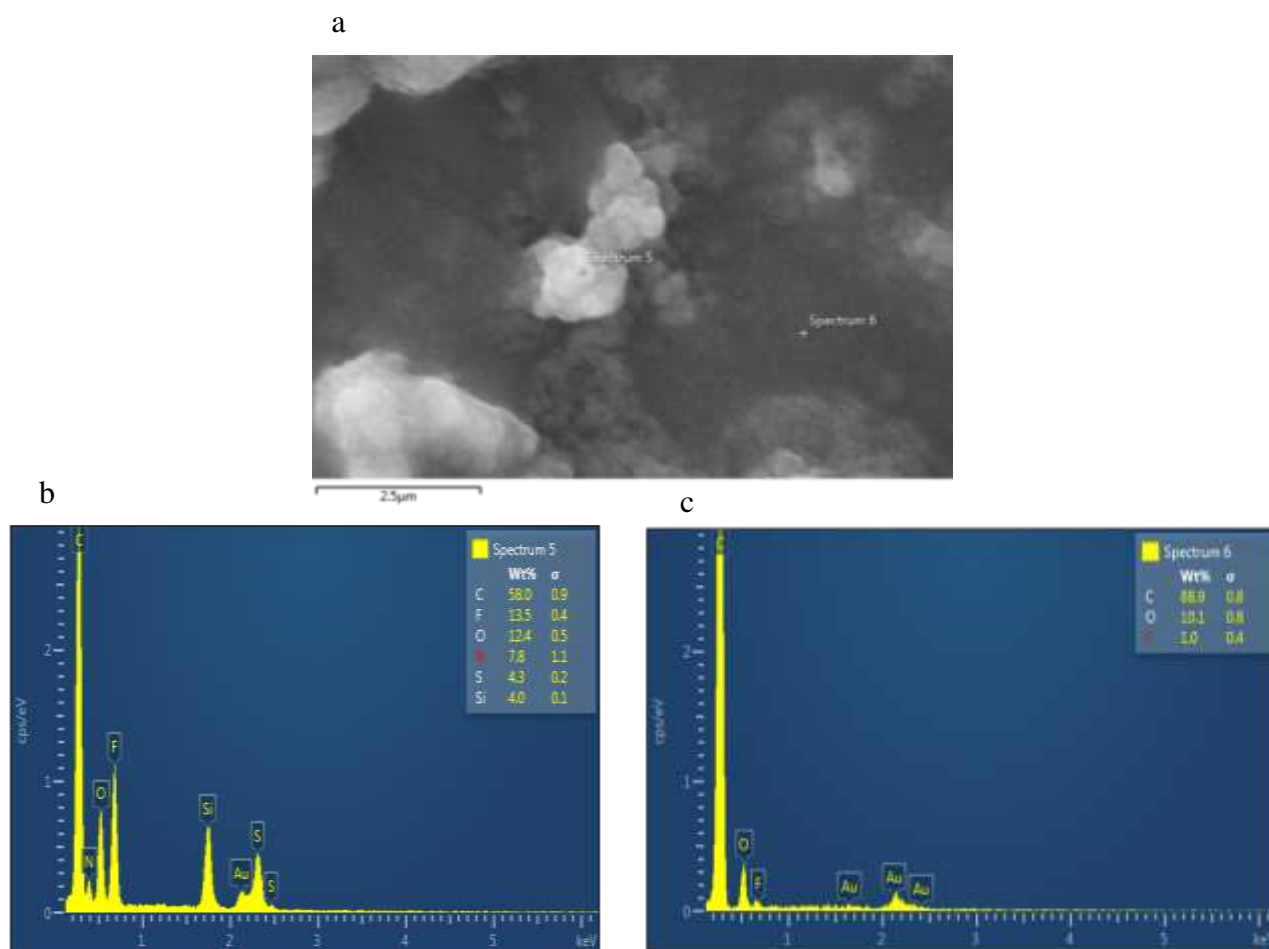


**Figura 13** Imagens de SEM das mnc/Si-OMIM[NTf<sub>2</sub>] para uma voltagem de 10 kV.

A gama de tamanhos varia sensivelmente entre os 200 nm e os 30 μm para os aglomerados maiores sendo aceitável para a área de aplicação em estudo. A análise de EDX (Figura 16) foi realizada para identificar os elementos químicos presentes nas mnc/Si-OMIM[NTf<sub>2</sub>] e assim confirmar a composição química das partículas visualizadas. A presença do elemento silício na Figura 16 b indica a presença de sílica na amostra, comprovada pelo teste de controlo feito a uma zona sem mnc/Si-OMIM[NTf<sub>2</sub>] (Figura 16 c).

De referir que, dada a propriedade não condutora da sílica, as amostras foram revestidas com uma camada de ouro para permitir a sua visualização. No entanto, como o tempo de revestimento foi demasiado longo (15 s) a camada de ouro acabou por mascarar a morfologia das mnc/Si-OMIM[NTf<sub>2</sub>]. Na necessidade de se caracterizar a superfície destas partículas (teoricamente porosas), seria essencial a repetição desta análise com um tempo de revestimento menor (5 s).

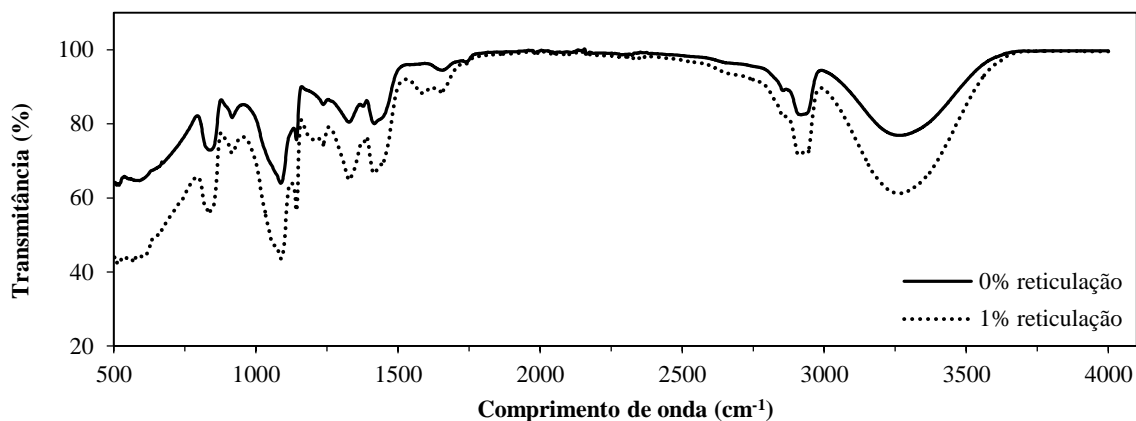




**Figura 14** Imagem de SEM das mnc/Si-OMIM[NTf<sub>2</sub>] (a) e respectivos espectros das zonas 5 e 6 assinaladas na imagem, obtidos por EDX.

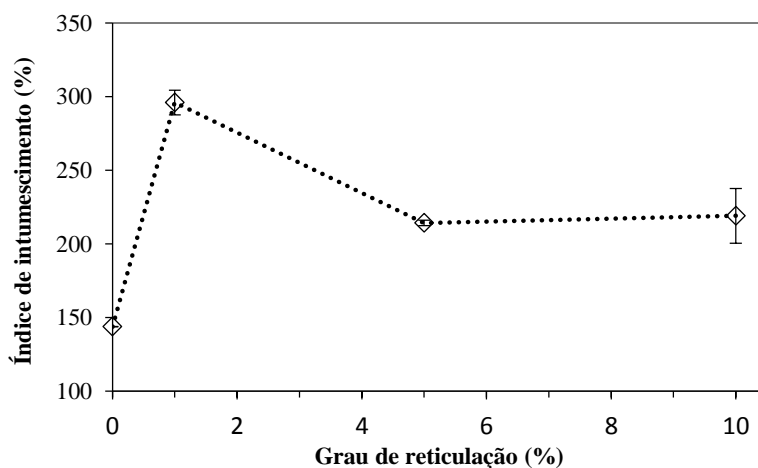
#### 5.4 Membranas à base de PVA

Os espectros de FTIR-ATR medidos para as membranas de PVA não reticuladas e com 1% de reticulação apresentados na Figura confirmam que a reticulação foi efetiva. As ligações características comuns a ambas as membranas, e detetadas nos comprimentos de onda entre 3200- 3500 cm<sup>-1</sup> e 2800-3000 cm<sup>-1</sup>, correspondem aos grupos hidroxilo (O-H) e alquilo (C-H), respetivamente<sup>48,109</sup>. No espectro referente à membrana reticulada está presente uma banda adicional ( $\nu = 1590$  cm<sup>-1</sup>) referente ao grupo acetal<sup>110</sup>. Este resulta da interação entre o GA e os grupos hidroxilo do PVA, comprovando assim a reticulação do polímero.



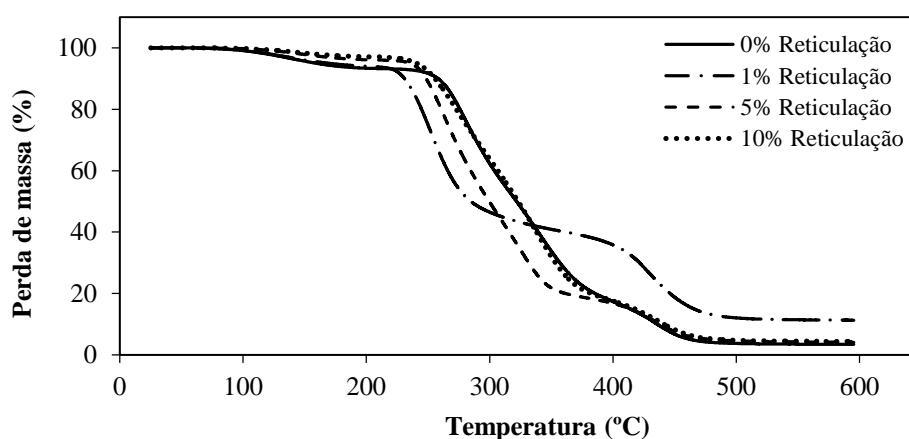
**Figura 17** Espectro infravermelho das membranas à base de PVA sem e com 1% de reticulação com GA.

O efeito do grau de reticulação na capacidade de absorção de água das membranas à base de PVA, estudado por ensaios de intumescimento, está representado na Figura . Observa-se que a massa da membrana não reticulada aumenta cerca de 150% em relação ao seu peso seco quando imersa em água. Quando se adiciona o reticulante (GA) num grau de reticulação de 1%, verifica-se um aumento na sua capacidade de absorção de água com consequente aumento do valor do índice de intumescimento. O contrário seria de esperar dada a contribuição da reticulação na redução da mobilidade das cadeias do polímero. No entanto, no caso do PVA a presença do reticulante afasta as cadeias compactadas do polímero que resultam das pontes de hidrogénio entre os grupos hidroxilo presentes na estrutura do PVA. Ou seja, apesar da mobilidade das cadeias diminuir, o volume livre entre estas aumenta favorecendo a difusão da água na matriz polimérica. A influência da redução da mobilidade das cadeias é apenas visível com o aumento da concentração de GA até um grau de reticulação de 5%. O índice de intumescimento diminui e atinge um limite de 215% que se mantém constante, independentemente da percentagem de reticulação.



**Figura 18** Representação da variação do índice de intumescimento com o grau de reticulação de cada membrana à base de PVA.

As propriedades térmicas e mecânicas da membrana à base de PVA com e sem reticulação foram avaliadas em termos da sua temperatura de degradação e de transição vítrea ( $T_g$ ), obtidas a partir da análise aos perfis medidos por TGA e DSC, representados na Tabela 2. O perfil de degradação destas membranas, apresentado na Figura 19, é concordante com outros reportados na literatura<sup>109,111</sup> e onde se verifica que a degradação do polímero ocorre em duas fases. Primeiro verifica-se uma perda de massa entre os 100 e os 200 °C que se deve à evaporação de água residual retida na matriz polimérica hidrofílica. Segue-se uma perda de massa significativa (72.3%) entre os 250 e os 380 °C que resulta da eliminação dos grupos hidroxilo do PVA e outra entre os 380 e os 450 °C que resulta da quebra da cadeia principal que compõe o polímero.



**Figura 15** Perfil termogravimétrico das membranas à base de PVA com 0, 1, 5 e 10% de reticulação com GA, obtido por TGA.

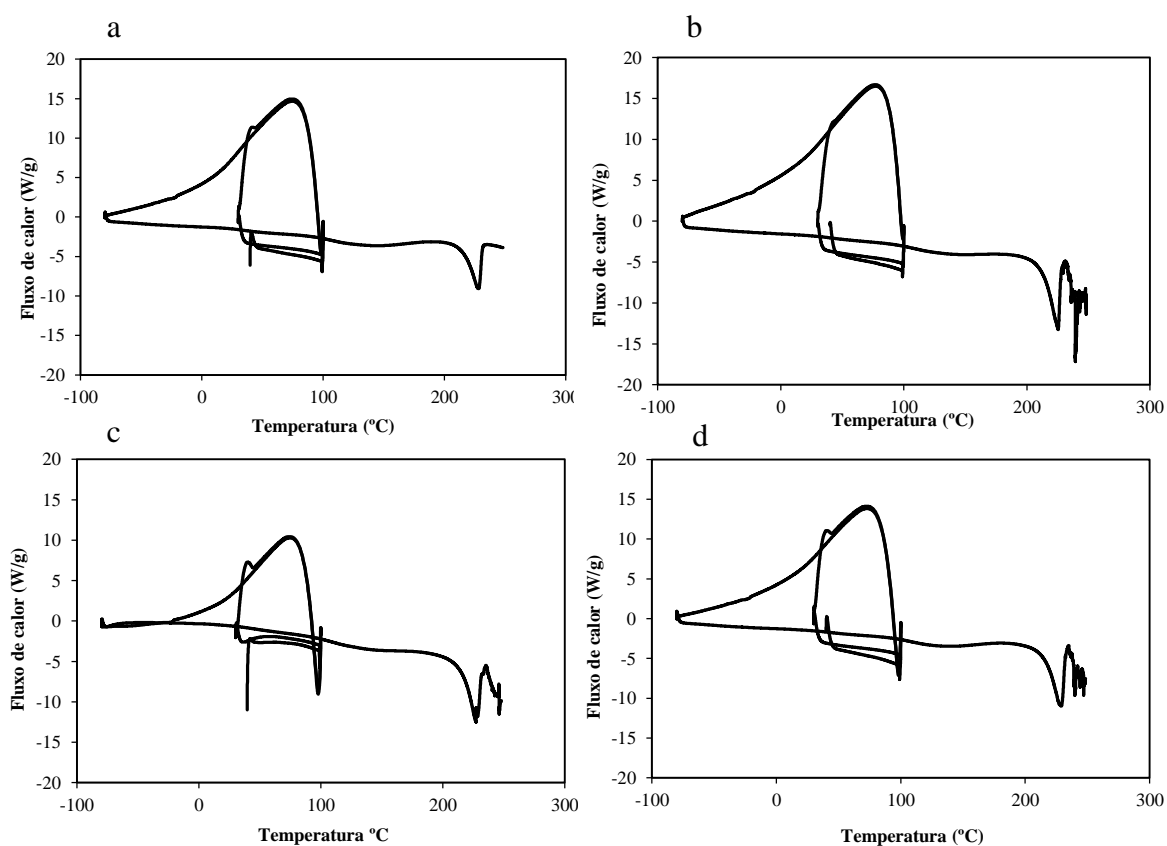
Os resultados apresentados na Tabela 2 mostram que a temperatura de degradação (1ª e 2ª fase) das membranas reticuladas é inferior ao observado para a membrana não reticulada e que quanto maior o grau de reticulação maior a energia (temperatura) necessária para degradar o polímero. Como já referido, no caso do PVA a presença do reticulante afasta as cadeias compactadas do polímero, que ficam mais expostas e suscetíveis à degradação térmica. Por outro lado, o aumento da reticulação reduz a mobilidade das cadeias que de certa forma se traduz num aumento da resistência térmica, mas que mesmo assim fica abaixo do valor obtido para a membrana sem reticulação.

**Tabela 2** Temperaturas de degradação e de transição vítrea determinadas para as membranas à base de PVA com diferentes percentagens de reticulação (0, 1, 5, 10%).

Grau de reticulação (%)	Temperatura de degradação <sup>a</sup> (°C)		Tg (°C)
	1ª Fase	2ª Fase	
0	259±2	421±2	35
1	231±1	408±1	39
5	243±0	410±0	47
10	245±1	417±3	42

<sup>a</sup>Temperatura a partir da qual começa a perda de massa, calculada pela extrapolação do ponto *onset*.

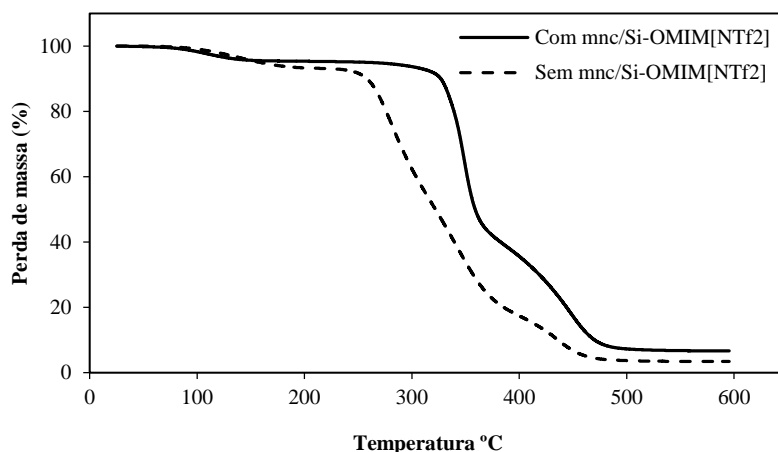
Através da análise aos perfis de DSC (Figura 20) foi possível detetar a zona de transição vítrea de cada membrana, marcada por um “degrau”, e determinar o valor da respetiva temperatura de transição vítrea (Tg) que, como esperado, aumenta com a percentagem de reticulação do PVA. Com o aumento das ligações entre as cadeias, há uma redução da mobilidade das mesmas que se reflete no aumento da temperatura à qual a região amorfa do polímero passa de um estado rígido para um mais elástico (Tg). Conclui-se com estes resultados que a reticulação contribuiu positivamente para o aumento da resistência mecânica da matriz polimérica. Ainda assim não se aconselha a utilização destes materiais em processos expostos a elevadas temperaturas (acima de 200 °C).



**Figura 16** Perfis de DSC realizados para as membranas à base de PVA com diferentes percentagens de reticulação: 0% (a), 1% (b), 5% (c) e 10% (d).

## 5.5 Membranas à base de PVA com incorporação de micro/nano cápsulas de sílica (*shell*)/líquido iônico(*core*)

O perfil resultante da análise termogravimétrica feita à membrana à base de PVA sem reticulação, plastificada com glicerol e com mnc/Si-OMIM[NTf<sub>2</sub>] está apresentado na Figura 17.



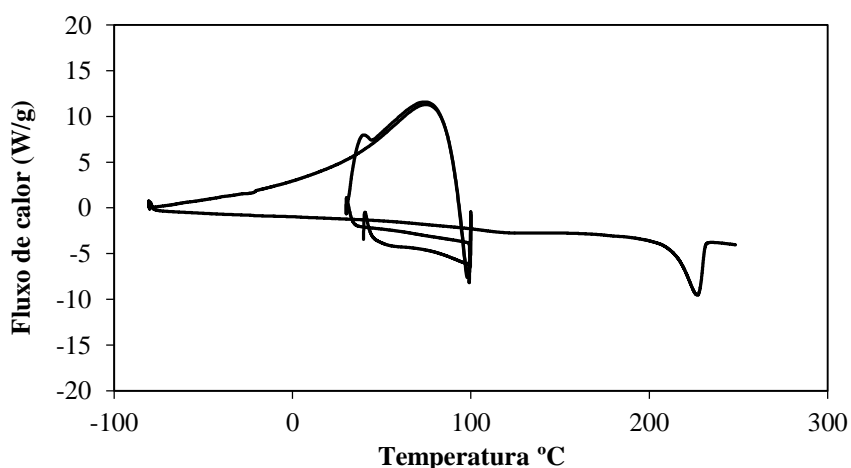
**Figura 17** Perfis termogravimétricos das membranas à base PVA não reticuladas, com mnc/Si-OMIM[NTf<sub>2</sub>] (plastificada com glicerol) e sem mnc/Si-OMIM[NTf<sub>2</sub>], obtidos por TGA.

Verificou-se que a incorporação de apenas 6% (m/m, em relação ao PVA) de mnc/Si-OMIM[NTf<sub>2</sub>] é suficiente para provocar um deslocamento da temperatura de degradação para valores superiores. Os resultados da análise aos perfis termogravimétricos, apresentados na Tabela 3, revelam um aumento de cerca de 29% na temperatura de degradação da membrana. A temperatura de transição vítrea, resultante da análise ao perfil de DSC (Figura 22) aumentou consideravelmente com a incorporação das mnc/Si-OMIM[NTf<sub>2</sub>]. Estes resultados revelam uma contribuição positiva da incorporação do material inorgânico nas propriedades térmicas e mecânicas da membrana. A mesma tendência foi reportada por outros autores para membranas compósitas polímero/inorgânico à base de sílica<sup>112,113</sup>. Apesar de não ter sido avaliada a influência do plastificante (glicerol) nas propriedades da membrana, a sua presença pode resultar na diminuição da Tg da membrana.

**Tabela 3** Temperaturas de degradação e de transição vítrea determinadas para membranas à base de PVA, sem reticulação, plastificadas com glicerol, com e sem mnc/Si-OMIM[NTf<sub>2</sub>].

Membrana		Temperatura de degradação <sup>a</sup> (°C)		Tg (°C)
		1ª Fase	2ª Fase	
Sem glicerol	Sem mnc/Si-OMIM[NTf <sub>2</sub> ]	259±2	421±2	35
Com glicerol	Com mnc/Si-OMIM[NTf <sub>2</sub> ]	333±5	421±3	75

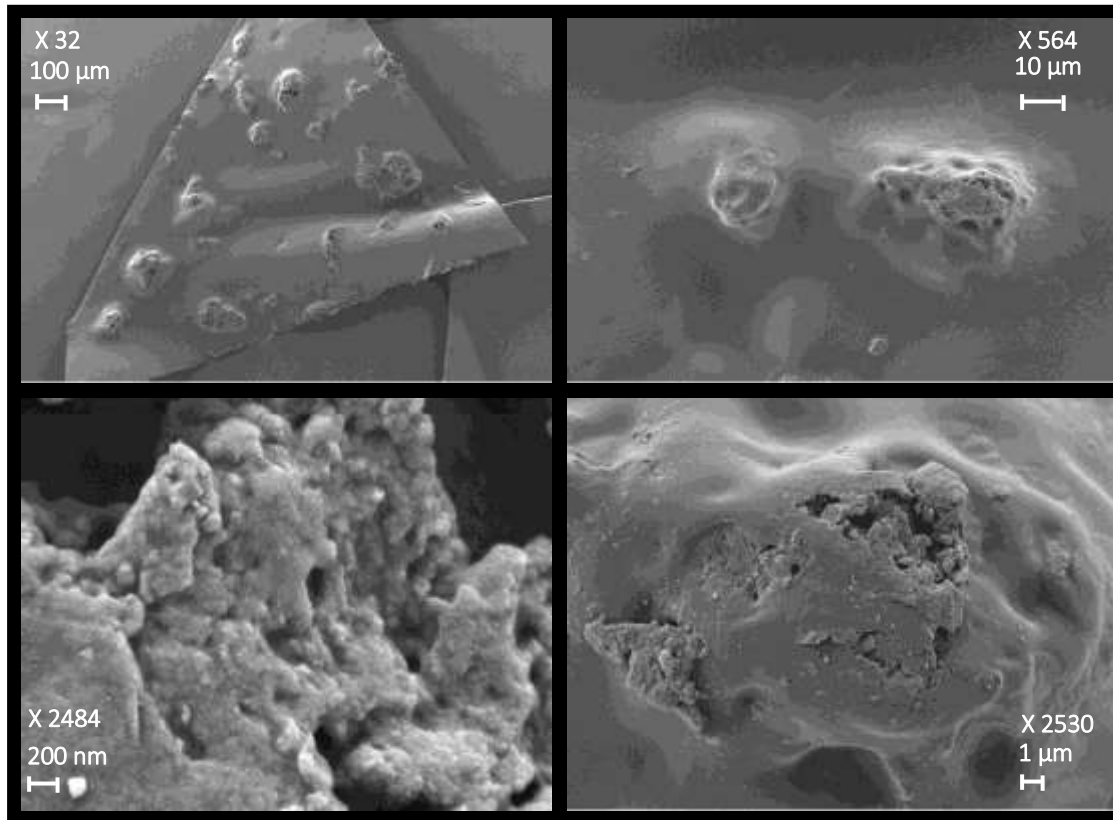
<sup>a</sup>Temperatura a partir da qual começa a perda de massa, calculada pela extrapolação do ponto *onset*.



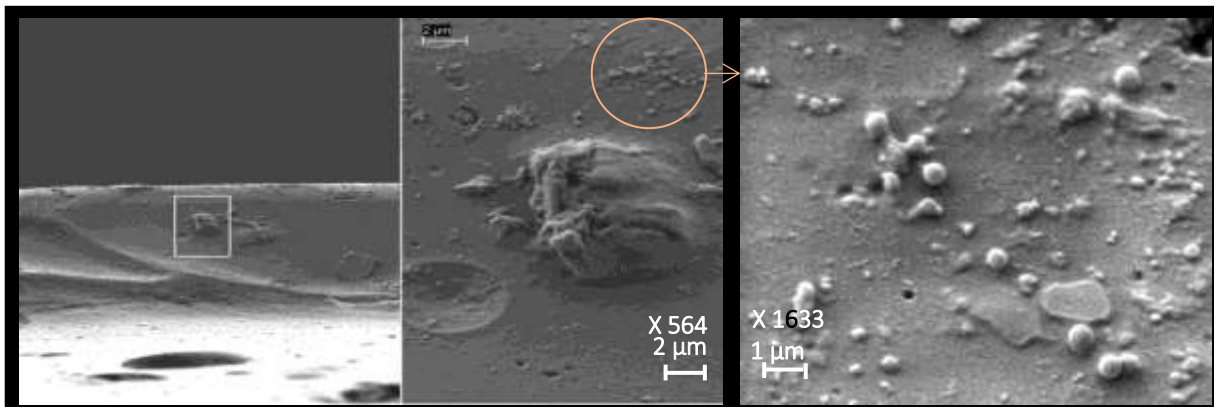
**Figura 18** Perfil de DSC realizado à membrana à base de PVA, não reticulada, plastificada com glicerol, com mnc/Si-OMIM[NTf<sub>2</sub>]

A distribuição das mnc/Si-OMIM[NTf<sub>2</sub>] na matriz polimérica foi analisada por SEM. Verifica-se pela análise da Figura 23 que para uma espessura de membrana de 20 µm, o tamanho dos aglomerados obtidos é demasiado grande. É possível ver que estes saem para fora da superfície da membrana. Por sua vez, as mnc/Si-OMIM[NTf<sub>2</sub>] individuais podem ser observadas na secção transversal da mesma membrana. Pré-processar as mnc/Si-OMIM[NTf<sub>2</sub>] com ultrassons ou aumentar o tempo de agitação na fase de incorporação na membrana para promover a sua desagregação, são estratégias que deveriam ser testadas em otimizações futuras. Também aqui, à semelhança do que foi reportado no subcapítulo 5.3, permanece a questão do tempo de revestimento de ouro ter sido demasiado longo.

a



b

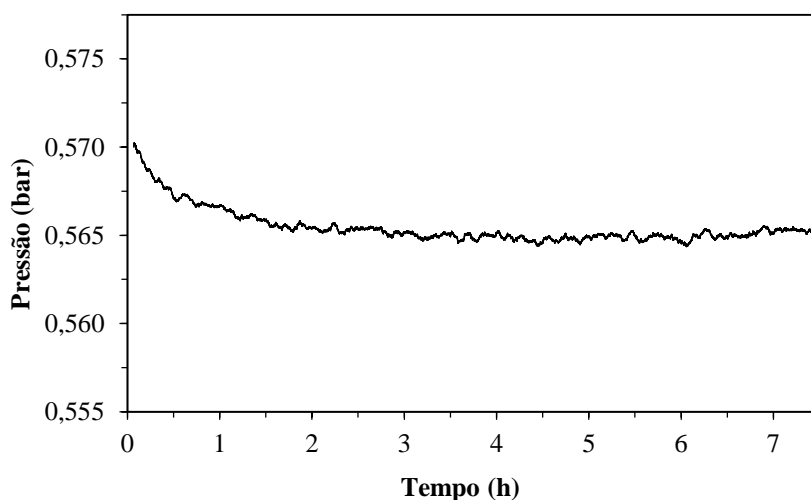


**Figura 19** Imagens de SEM da superfície (a) e da secção transversal (b) da membrana à base PVA sem reticulação, plastificada com glicerol e com mnc/Si-OMIM[NTf<sub>2</sub>], para a voltagem de 10 kV.

## 5.6 Ensaio de sorção de CO<sub>2</sub> no líquido iónico, nas micro/nano cápsulas de sílica (*shell*)/líquido iónico(*core*) e nas membranas de base PVA

Uma vez que a função da membrana compósita desenvolvida neste trabalho é a captura e separação de CO<sub>2</sub>, foi avaliada a influência da incorporação das mnc/Si-OMIM[NTf<sub>2</sub>] na sua capacidade de absorção a este gás.

Está representado na Figura 20 o perfil medido durante a monitorização da variação da pressão em função do tempo para o OMIM[NTf<sub>2</sub>] puro. Neste pode-se observar uma queda de pressão registada nas primeiras 3.5 h, até à sua estabilização em 0.565 bar, atribuída à sorção do CO<sub>2</sub> no LI. Através da aplicação das equações 2 e 3 (subcapítulo 4.2.7) esta queda de pressão pode ser convertida num coeficiente de solubilidade ( $S_{CO_2}$ ).



**Figura 20** Representação gráfica da variação da pressão do sistema ao longo do tempo, resultante da sorção de CO<sub>2</sub> pelo LI.

Apesar do perfil ser o esperado, a queda de pressão entre o primeiro ponto ( $p_0$ ) e o último ( $p$ ) é tão baixa que o  $S_{CO_2}$  resultante é negativo e igual a  $4.6 \times 10^{-4} \text{ m}^3(\text{PTN})/\text{m}^3_{\text{amostra}}\text{Pa}$ . Foram reportados para o mesmo líquido iónico valores na ordem dos  $1.47 \times 10^{-5} \text{ m}^3(\text{PTN})/\text{m}^3_{\text{amostra}}\text{Pa}$ , usando um método de medição igual ao utilizado neste trabalho mas para pressões muito superiores<sup>114</sup>, pelo que não são comparáveis com os valores obtidos a baixa pressão, como foi o caso do presente trabalho. Este resultado pode dever-se ao facto do LI não ter sido previamente desgaseificado, limitando a sua capacidade de absorção de CO<sub>2</sub> uma vez que já se encontrava saturado com ar.

O mesmo ensaio foi realizado para as mnc/Si-OMIM[NTf<sub>2</sub>] e para as membranas à base de PVA não reticuladas (plastificadas com glicerol), com e sem mnc/Si-OMIM[NTf<sub>2</sub>], previamente desgaseificadas (durante 8 h sob vácuo) no entanto, em ambos os casos não se registou qualquer queda de pressão, ou seja, não houve sorção mensurável de CO<sub>2</sub> nas amostras. Estes resultados podem ser consequência de uma desgaseificação ineficiente ou da diminuição da quantidade de LI por amostra e aumento da resistência do material à sorção deste gás referente à camada de sílica e à matriz de PVA. Estão neste momento em curso ensaios de otimização das condições experimentais para a repetição destes ensaios num futuro próximo.



## Conclusão

Este trabalho tinha como objetivo a síntese e caracterização de uma membrana de matriz mista (compósita) para a captura e separação de CO<sub>2</sub>. Entre os seus principais constituintes estão uma matriz polimérica à base de PVA e um líquido iônico da família dos imidazólios encapsulado dentro de um agente de enchimento à base de sílica na forma de micro/nano cápsulas. A combinação de diferentes materiais com propriedades únicas constitui uma das estratégias desenvolvidas nesta área com o objetivo de desenvolver membranas com propriedades termomecânicas e de separação melhoradas e que tem gerado resultados promissores. Com o encaminhamento da investigação neste sentido é esperado tornar este processo de separação mais competitivo em relação a outros na captura e separação de CO<sub>2</sub>.

O ponto mais crítico do processamento das micro/nano cápsulas de sílica (*shell*)/ líquido iônico(*core*) (mnc/Si-OMIM[NTf<sub>2</sub>]), está na imobilização do líquido iônico OMIM[NTf<sub>2</sub>] dentro das mesmas e que acabou por ser bem sucedida, viabilizando assim esta metodologia de preparação para futuros trabalhos. A sua incorporação nas membranas à base de PVA não reticulado permitiu melhorar substancialmente as propriedades térmicas e mecânicas do compósito que se poderá refletir na durabilidade e resistência do mesmo a condições de utilização mais rigorosas. Por outro lado, a distribuição destas mnc/Si-OMIM[NTf<sub>2</sub>] na matriz polimérica não foi muito homogênea devido à aglomeração observada.

Adicionalmente, foi avaliada a capacidade do OMIM[NTf<sub>2</sub>] puro, das mnc/Si-OMIM[NTf<sub>2</sub>] e das membranas de PVA (não reticuladas e plastificadas com glicerol) com e sem mnc/Si-OMIM[NTf<sub>2</sub>] para absorver CO<sub>2</sub> visando explorar o seu potencial para a captura e separação deste gás. Contudo os resultados até à data não foram conclusivos tendo-se identificado como possíveis causas a falta de degaseificação das amostras previamente à sua medição, a redução da quantidade de LI por amostra e o aumento da resistência do material à absorção do gás nas mnc/Si-OMIM[NTf<sub>2</sub>] e nas membranas testadas. As condições experimentais para a realização destes ensaios estão a ser otimizadas e deverão ser repetidos num futuro próximo.



## Trabalhos futuros

No decorrer da realização do presente trabalho de dissertação foram surgindo algumas oportunidades de melhoria relacionadas com alguns dos procedimentos experimentais e que, por falta de tempo não foi possível executá-las. Algumas das quais estão detalhadas no que se segue:

- Avaliar a possibilidade de se reduzir o tempo de dissolução do PVA no procedimento de preparação da membrana à base de PVA (subcapítulo 4.2.4). Para tal seria necessário testar a eficácia de um compromisso entre a redução do tempo de dissolução em simultâneo com um aumento da temperatura;

- Tentar reduzir a aglomeração das mnc/Si-OMIM[NTf<sub>2</sub>]. Neste sentido podem ser adotadas duas estratégias: ajustar algumas condições da sua síntese como por exemplo reduzir a quantidade de TEOS usada e/ou aumentar o volume de água usado (suspensão mais diluída leva ao menor contacto partícula a partícula); aplicar ultrassons às mnc/Si-OMIM[NTf<sub>2</sub>] já sintetizadas (promoção da dispersão das partículas no meio);

- Incorporar as micro/nano cápsulas de sílica (*shell*)/líquido iónico(*core*) na membrana à base de PVA, plastificada com glicerol e reticulada (1%) segundo o procedimento descrito no subcapítulo 4.2.5. À semelhança da membrana testada, nesta seria também avaliado o efeito da incorporação das micro/nano cápsulas de sílica (*shell*)/líquido iónico(*core*) nas suas propriedades térmicas e na sua capacidade de absorção de CO<sub>2</sub>;

- Testar outras condições experimentais no procedimento dos ensaios de sorção (descrito no subcapítulo 5.6) como por exemplo a aplicação de vácuo ao compartimento C1 para desgaseificar as amostras previamente à sua medição. Com estas novas condições testar-se-ia o OMIM[NTf<sub>2</sub>], as mnc/Si-OMIM[NTf<sub>2</sub>] e as membrana à base de PVA (0 e 1% de reticulação e plastificadas com glicerol) com e sem mnc/Si-OMIM[NTf<sub>2</sub>]. Seria avaliado o efeito da reticulação e da incorporação das mnc/Si-OMIM[NTf<sub>2</sub>] na capacidade de absorção de CO<sub>2</sub> da membrana.

No sentido de testar a aplicabilidade da membrana proposta e desenvolvida neste trabalho em aplicações na área da captura e separação de CO<sub>2</sub> seria essencial, para além de corrigir os pontos propostos acima, estudar a eficiência da separação da membrana para diferentes misturas gasosas (CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> ou CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, por exemplo). Adicionalmente, seria interessante estudar a influência da reticulação e da incorporação do material inorgânico (a sílica presente nas mnc/Si-OMIM[NTf<sub>2</sub>]) na seletividade da membrana e na sua durabilidade. Ao expor a membrana a longos períodos de utilização consegue-se aferir por quanto tempo

esta mantém a mesma eficiência de separação e se existem perdas de líquido iônico pela ação do gradiente de pressão.

## Bibliografia

- (1) Yang, R. T. Introductory Remarks. In *Gas Separation by Adsorption Processes*; Butterworth Publishers: Boston, 1987.
- (2) Smith, A. R.; Klosek, J. A review of air separation technologies and their integration with energy conversion processes. *Fuel Process Technol.* **2001**, *70*, 115–134.
- (3) Shimekit, B.; Mukhtar, H. Natural Gas Purification Technologies – Major Advances for CO<sub>2</sub> Separation and Future Directions. In *Advances in Natural Gas Technology*; Al-Megren, D. H., Ed.; InTech, 2012.
- (4) Dai, Z.; Noble, R. D.; Gin, D. L.; Zhang, X.; Deng, L. Combination of ionic liquids with membrane technology : A new approach for CO<sub>2</sub> separation. *J. Memb. Sci.* **2016**, *497*, 1–20.
- (5) Barbieri, G.; Brunetti, A.; Scura, F.; Drioli, E. CO<sub>2</sub> Separation by Membrane Technologies: Applications and Potentialities. *Cemical Eng. Trans.* **2011**, *24*, 775–780.
- (6) Aaron, D.; Tsouris, C. Separation of CO<sub>2</sub> from Flue Gas : A Review. *Sep. Sci. Technol.* **2005**, *40* (1), 321–348.
- (7) Robeson, L. Polymer membranes for gas separation. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **1999**, *4* (6), 549–552.
- (8) Olajire, A. CO<sub>2</sub> capture and separation technologies for end-of-pipe applications - A review. *Energy* **2010**, *35* (6), 2610–2628.
- (9) Baker, R. W. Future Directions of Membrane Gas Separation Technology. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2002**, *41* (6), 1393–1411.
- (10) Bernardo, P.; Drioli, E.; Golemme, G. Membrane gas separation: A review/state of the art. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2009**, *48* (10), 4638–4663.
- (11) Adhikari, S.; Fernando, S. Hydrogen Membrane Separation Techniques. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2006**, *45* (3), 875–881.
- (12) Prasad, R.; Notaro, F.; Thompson, D. R. Evolution of membranes in commercial air separation. *J. Memb. Sci.* **1994**, *94*, 225–248.
- (13) Figoli, A.; Sager, W. F. C.; Mulder, M. H. V. Facilitated oxygen transport in liquid membranes: review and new concepts. *J. Memb. Sci.* **2001**, *181*, 97–110.
- (14) Koros, W. J.; Mahajan, R. Pushing the limits on possibilities for large scale gas separation: which strategies? *J. Memb. Sci.* **2000**, *175*, 181–196.

- (15) Marrucho, I.; Tomé, L. Ionic liquid-based materials: a platform to design engineered CO<sub>2</sub> separation membranes. *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 2785–2824.
- (16) Park, H. B. Gas Separation Membranes. In *Encyclopedia of Membrane Science and Technology*; Hoek, E., Tarabara, V. V., Eds.; John Wiley & Sons, Inc., 2013.
- (17) Baker, R. W. Membrane Transport Theory. In *Membrane Technology and Applications*; John Wiley & Sons Ltd.: Chichester, 2004.
- (18) Rautenbach, R.; Albrecht, R. Module Design and Module Characteristics. In *Membrane Processes*; John Wiley & Sons Ltd.: Bath, 1989.
- (19) Drioli, E.; Barbieri, G. Design of Membrane Modules for Gas Separation. In *Membrane Engineering for the Treatment of Gases: Gas-Separation Problems with Membranes*; Drioli, E., Barbieri, G., Eds.; Royal Society of Chemistry: Germany, 2011.
- (20) Lu, G. Q.; Diniz, J. C.; Duke, M.; Giessler, S.; Socolow, R.; Williams, R. H.; Kreutz, T. Inorganic membranes for hydrogen production and purification: A critical review and perspective. *J. Colloid Interface Sci.* **2007**, *314*, 589–603.
- (21) Aroon, M. A.; Ismail, A. F.; Matsuura, T.; Montazer - Rahmati, M. M. Performance studies of mixed matrix membranes for gas separation: A review. *Sep. Purif. Technol.* **2010**, *75* (3), 229–242.
- (22) Souza, V. C.; Quadri, M. G. N. Organic-inorganic hybrid membranes in separation processes: a 10-year review. **2013**, *30* (4), 683–700.
- (23) Chung, T.; Ying, L.; Li, Y.; Kulprathipanja, S. Mixed matrix membranes ( MMMs ) comprising organic polymers with dispersed inorganic fillers for gas separation. *Prog. Polym. Sci.* **2007**, *32*, 483–507.
- (24) Robeson, L. M. Correlation of separation factor versus permeability for polymeric membranes. *J. Memb. Sci.* **1991**, *62*, 165–185.
- (25) Magnanelli, E.; Wilhelmsen, Ø.; Johannessen, E.; Kjelstrup, S. Enhancing the understanding of heat and mass transport through a cellulose acetate membrane for CO<sub>2</sub> separation. *J. Memb. Sci.* **2016**, *513* (1), 129–139.
- (26) Ahmad, A. L.; Jawad, Z. A.; Low, S. C.; Zein, S. H. S. A cellulose acetate/multi-walled carbon nanotube mixed matrix membrane for CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> separation. *J. Memb. Sci.* **2014**, *451*, 55–66.
- (27) Chen, G. Q.; Kanehashi, S.; Doherty, C. M.; Hill, A. J.; Kentish, S. E. Water vapor permeation through cellulose acetate membranes and its impact upon membrane

- separation performance for natural gas purification. *J. Memb. Sci.* **2015**, *487*, 249–255.
- (28) Chen, S.; Huang, S.; Yu, K.; Lai, J.; Liang, M. Effect of CO<sub>2</sub> treated polycarbonate membranes on gas transport and sorption properties. *J. Memb. Sci.* **2000**, *172* (1–2), 105–112.
- (29) López-González, M. M.; Saiz, E.; Riande, E. Experimental and simulation studies of gas sorption processes in polycarbonate films. *Polymer.* **2005**, *46* (12), 4322–4329.
- (30) Hellums, M. W.; Koros, W. J.; Husk, G. R.; Paul, D. R. Fluorinated polycarbonates for gas separation applications. *J. Memb. Sci.* **1989**, *46* (1), 93–112.
- (31) Chua, M. L.; Xiao, Y. C.; Chung, T. S. Effects of thermally labile saccharide units on the gas separation performance of highly permeable polyimide membranes. *J. Memb. Sci.* **2012**, *415–416*, 375–382.
- (32) Xiao, Y. C.; Chung, T. S. Grafting thermally labile molecules on cross-linkable polyimide to design membrane materials for natural gas purification and CO<sub>2</sub> capture. *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4* (1), 201–208.
- (33) Chen, Y.; Zhang, Q.; Sun, W.; Lei, X.; Yao, P. Synthesis and gas permeation properties of hyperbranched polyimides membranes from a novel (A<sub>2</sub>+B<sub>2</sub>B'+B<sub>2</sub>)-type method. *J. Memb. Sci.* **2014**, *450*, 138–146.
- (34) Lee, S.; Lee, J. S.; Lee, M.; Choi, J. W.; Kim, S.; Lee, S. Separation of sulfur hexafluoride (SF<sub>6</sub>) from ternary gas mixtures using commercial polysulfone (PSf) hollow fiber membranes. *J. Memb. Sci.* **2014**, *452*, 311–318.
- (35) Wang, X.; Chen, H.; Zhang, L.; Yu, R.; Qu, R.; Yang, L. Effects of coexistent gaseous components and fine particles in the flue gas on CO<sub>2</sub> separation by flat-sheet polysulfone membranes. *J. Memb. Sci.* **2014**, *470*, 237–245.
- (36) Lu, S. C.; Khan, A. L.; Vankelecom, I. F. J. Polysulfone-ionic liquid based membranes for CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> separation with tunable porous surface features. *J. Memb. Sci.* **2016**, *518*, 10–20.
- (37) Khulbe, K. C.; Matsuura, T.; Lamarche, G.; Kim, H. J. The morphology characterisation and performance of dense PPO membranes for gas separation. *J. Memb. Sci.* **1997**, *135* (2), 211–223.
- (38) Lee, H. J.; Yoshimune, M.; Suda, H.; Haraya, K. Gas permeation properties of poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide) (PPO) derived carbon membranes prepared on a tubular ceramic support. *J. Memb. Sci.* **2006**, *279* (1–2), 372–379.
- (39) Tseng, H. H.; Chang, S. H.; Wey, M. Y. A carbon gutter layer-modified  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

- substrate for PPO membrane fabrication and CO<sub>2</sub> separation. *J. Memb. Sci.* **2014**, *454*, 51–61.
- (40) Hägg, M.-B. Membrane purification of Cl<sub>2</sub> gas I. Permeabilities as a function of temperature for Cl<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> in two types of PDMS membranes. *J. Memb. Sci.* **2000**, *170* (2), 173–190.
- (41) Firpo, G.; Angeli, E.; Repetto, L.; Valbusa, U. Permeability thickness dependence of polydimethylsiloxane (PDMS) membranes. *J. Memb. Sci.* **2015**, *481*, 1–8.
- (42) Rao, H. X.; Liu, F. N.; Zhang, Z. Y. Preparation and oxygen/nitrogen permeability of PDMS crosslinked membrane and PDMS/tetraethoxysilicone hybrid membrane. *J. Memb. Sci.* **2007**, *303* (1–2), 132–139.
- (43) Lue, S. J.; Lee, D. T.; Chen, J. Y.; Chiu, C. H.; Hu, C. C.; Jean, Y. C.; Lai, J. Y. Diffusivity enhancement of water vapor in poly(vinyl alcohol)-fumed silica nanocomposite membranes: Correlation with polymer crystallinity and free-volume properties. *J. Memb. Sci.* **2008**, *325* (2), 831–839.
- (44) Deng, L.; Hägg, M. B. Swelling behavior and gas permeation performance of PVAm/PVA blend FSC membrane. *J. Memb. Sci.* **2010**, *363* (1–2), 295–301.
- (45) Matsuyama, H.; Terada, A.; Nakagawara, T.; Kitamura, Y.; Teramoto, M. Facilitated transport of CO<sub>2</sub> through polyethylenimine/poly(vinyl alcohol) blend membrane. *J. Memb. Sci.* **1999**, *163* (2), 221–227.
- (46) Bai, H.; Ho, W. S. W. Carbon dioxide-selective membranes for high-pressure synthesis gas purification. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2011**, *50* (21), 12152–12161.
- (47) Mondal, A.; Mandal, B. Novel CO<sub>2</sub>-selective cross-linked poly(vinyl alcohol)/polyvinylpyrrolidone blend membrane containing amine carrier for CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> separation: Synthesis, characterization, and gas permeation study. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2014**, *53* (51), 19736–19746.
- (48) Zamani Pedram, M.; Omidkhah, M.; Amooghin, A. Synthesis and characterization of diethanolamine-impregnated cross-linked polyvinylalcohol/glutaraldehyde membranes for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation. *J. Ind. Eng. Chem.* **2014**, *20* (1), 74–82.
- (49) Patachia, S.; Valente, A. J. M.; Lobo, A. P.; Lobo, V. M. M. Other Domains of Membranes Application. In *Poly (Vinyl Alcohol)[Pva]- Based Polymer Membranes*; Nova Science Publishers: New York, 2009.
- (50) Yuan, H.; Yu, B.; Cong, H.; Peng, Q.; Yang, R.; Yang, S. Modification progress of polymer membranes for gas separation. *Rev. Adv. Mater. Sci.* **2016**, *44*, 207–220.



- (51) Cong, H.; Radosz, M.; Towler, B. F.; Shen, Y. Polymer – inorganic nanocomposite membranes for gas separation. **2007**, *55*, 281–291.
- (52) Fellows, C. M. Mechanism and Kinetics. In *Polymer grafting and crosslinking*; Bhattacharya, A., Rawlins, J. W., Ray, P., Eds.; John Wiley & Sons, Inc.: New Jersey, 2009.
- (53) Bernardo, P.; Drioli, E. Membrane Gas Separation Progresses for Process Intensification Strategy in the Petrochemical Industry. *Pet. Chem.* **2010**, *50* (4), 271–282.
- (54) Isfahani, A. P.; Ghalei, B.; Wakimoto, K.; Bagheri, R.; Sivaniah, E.; Sadeghi, M. Plasticization resistant crosslinked polyurethane gas separation membranes. *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4*, 17431–17439.
- (55) Liu, Y.; Wang, R.; Chung, T. Chemical cross-linking modification of polyimide membranes for gas separation. *J. Membra* **2001**, *189*, 231–239.
- (56) Tin, P. S.; Chung, T. S.; Liu, Y.; Wang, R.; Liu, S. L.; Pramoda, K. P. Effects of cross-linking modification on gas separation performance of Matrimid membranes. *J. Memb. Sci.* **2003**, *225*, 77–90.
- (57) Staudt-bickel, C.; Koros, W. J. Improvement of CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation characteristics of polyimides by chemical crosslinking. *J. Memb. Sci.* **1999**, *155*, 145–154.
- (58) Song, Q.; Cao, S.; Pritchard, R. H.; Ghalei, B.; Al-muhtaseb, S. A.; Terentjev, E. M.; Cheetham, A. K.; Sivaniah, E. Controlled thermal oxidative crosslinking of polymers of intrinsic microporosity towards tunable molecular sieve membranes. *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 1–12.
- (59) Li, F. Y.; Xiao, Y.; Chung, T.; Kawi, S. High-Performance Thermally Self-Cross-Linked Polymer of Intrinsic Microporosity (PIM-1) Membranes for Energy Development. *Macromolecules* **2012**, *45*, 1427–1437.
- (60) Rezac, M. E.; Scho, B. Transport and thermal properties of poly(ether imide)/acetylene-terminated monomer blends. *J. Memb. Sci.* **1999**, *156*, 211–222.
- (61) Dudley, C. N.; Schöberl, B.; Sturgill, G. K.; Beckham, H. W.; Rezac, M. E. Influence of crosslinking technique on the physical and transport properties of ethynyl-terminated monomer/polyetherimide asymmetric membranes. *J. Memb. Sci.* **2001**, *191*, 1–11.
- (62) Mccaig, M. S.; Paul, D. R. Effect of UV crosslinking and physical aging on the gas permeability of thin glassy polyarylate films. *Polymer.* **1999**, *40*, 7209–7225.
- (63) Songolzadeh, M.; Soleimani, M.; Ravanchi, M. T.; Songolzadeh, R. Carbon Dioxide

Separation from Flue Gases : A Technological Review Emphasizing Reduction in Greenhouse Gas Emissions. *Sci. World J.* **2014**, 2014, 1–34.

- (64) Dai, Z.; Ansaloni, L.; Deng, L. Recent advances in multi-layer composite polymeric membranes for CO<sub>2</sub> separation: A review. *Green Energy Environ.* **2016**, 1 (2), 102–128.
- (65) Madaeni, S. S.; Nooripour, R. M.; Vatanpour, V. Preparation and characterization of polyimide and polyethersulfone blend membrane for gas separation. *Asia-Pacific J. Chem. Eng.* **2011**, 7 (5), 745–754.
- (66) Car, A.; Stropnik, C.; Yave, W.; Peinemann, K. Pebax®/polyethylene glycol blend thin film composite membranes for CO<sub>2</sub> separation: Performance with mixed gases. *Sep. Purif. Technol.* **2008**, 62, 110–117.
- (67) Hyum, S.; Kim, D.; Sung, D. Gas permeation behavior of PS/PPO blends. *J. Memb. Sci.* **1997**, 127, 9–15.
- (68) Hashemifard, S. A.; Ismail, A. F.; Matsuura, T. Co-casting technique for fabricating dual-layer flat sheet membranes for gas separation. *J. Memb. Sci.* **2011**, 375, 258–267.
- (69) Li, P.; Wang, Z.; Li, W.; Liu, Y.; Wang, J.; Wang, S. High-Performance Multilayer Composite Membranes with Mussel-Inspired Polydopamine as a Versatile Molecular Bridge for CO<sub>2</sub> Separation High-Performance Multilayer Composite Membranes with Mussel-Inspired Polydopamine as a Versatile Molecular Bridge for CO<sub>2</sub>. *Appl. Mater. Interfaces* **2015**, 7 (28), 15481–15493.
- (70) Cong, H.; Hu, X.; Radosz, M.; Shen, Y. Brominated Poly (2,6-diphenyl-1,4-phenylene oxide) and Its Silica Nanocomposite Membranes for Gas Separation. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2007**, 46, 2567–2575.
- (71) Ahn, J.; Chung, W.; Pinnau, I.; Guiver, M. D. Polysulfone/silica nanoparticle mixed-matrix membranes for gas separation. *J. Memb. Sci.* **2008**, 314, 123–133.
- (72) Cho, J. W.; Sul, K. II. Characterization and properties of hybrid composites prepared from poly (vinylidene fluoride – tetrafluoroethylene) and SiO<sub>2</sub>. *Polymer.* **2001**, 42, 727–736.
- (73) Cao, X.; Ma, J.; Shi, X.; Ren, Z. Effect of TiO<sub>2</sub> nanoparticle size on the performance of PVDF membrane. *Appl. Surf. Sci.* **2006**, 253 (4), 2003–2010.
- (74) Matteucci, S.; Kusuma, V. A.; Sanders, D.; Swinnea, S.; Freeman, B. D. Gas transport in TiO<sub>2</sub> nanoparticle-filled poly(1-trimethylsilyl-1-propyne). *J. Memb. Sci.* **2008**, 307 (2), 196–217.

- (75) Dong, G.; Li, H.; Chen, V. Challenges and opportunities for mixed-matrix membranes for gas separation. *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 4610–4630.
- (76) Merkel, T. C.; Freeman, B. D.; Spontak, R. J.; He, Z.; Pinnau, I.; Meakin, P.; Hill, A. J. Ultrapervious, Reverse-Selective Nanocomposite Membranes. *Science*. **2002**, *296*, 519–522.
- (77) Joly, C.; Smaïhi, M.; Porcar, L.; Noble, R. D. Polyimide - Silica Composite Materials: How Does Silica Influence Their Microstructure and Gas Permeation Properties? *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 2331–2338.
- (78) Moaddeb, M.; Koros, W. J. Gas transport properties of thin polymeric membranes in the presence of silicon dioxide particles. *J. Memb. Sci.* **1997**, *125*, 143–163.
- (79) Hibshman, C.; Cornelius, C. J.; Marand, E. The gas separation effects of annealing polyimide – organosilicate hybrid membranes. *J. Memb. Sci.* **2003**, *211*, 25–40.
- (80) Kim, J. H.; Lee, Y. M. Gas permeation properties of poly (amide-6-b-ethylene oxide) – silica hybrid membranes. *J. Memb. Sci.* **2001**, *193*, 209–225.
- (81) Wang, S.; Li, X.; Wu, H.; Tian, Z.; Xin, Q.; He, G.; Peng, D.; Chen, S.; Yin, Y.; Guiver, M. D. Advances in high permeability polymer-based membrane materials for CO<sub>2</sub> separations. *Energy Environ. Sci.* **2016**, *9*, 1863–1890.
- (82) Luis, P.; Gerven, T. Van; Bruggen, B. Van Der. Recent developments in membrane-based technologies for CO<sub>2</sub> capture. *Prog. Energy Combust. Sci.* **2012**, *38* (3), 419–448.
- (83) Lozano, L. J.; Godínez, C.; Ríos, A. P. D. L.; Hernández-fernández, F. J. Recent advances in supported ionic liquid membrane technology. *J. Memb. Sci.* **2011**, *376* (1–2), 1–14.
- (84) Bates, E. D.; Mayton, R. D.; Ntai, I.; Davis, J. H. CO<sub>2</sub> Capture by a Task-Specific Ionic Liquid. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124* (6), 927–926.
- (85) Moghadam, F.; Kamio, E.; Yoshizumi, A.; Matsuyama, H. An amino acid ionic liquid-based tough ion gel membrane for CO<sub>2</sub> capture. *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 13658–13661.
- (86) Moghadam, F.; Kamio, E.; Matsuyama, H. High CO<sub>2</sub> separation performance of amino acid ionic liquid-based double network ion gel membranes in low CO<sub>2</sub> concentration gas mixtures under humid conditions. *J. Memb. Sci.* **2016**, *525* (2017), 290–297.
- (87) Congmin Wang; Guo, Y.; Zhu, X.; Cui, G.; Lia, H.; Dai, S. Highly efficient CO<sub>2</sub> capture by tunable alkanolamine-based ionic liquids with multidentate cation

coordination. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 6526–6528.

- (88) Ren, S.; Hou, Y.; Wu, W.; Liu, W. CO<sub>2</sub> capture from flue gas at high temperatures by new ionic liquids with high capacity. *R. Soc. Chem. Adv.* **2012**, *2*, 2504–2507.
- (89) Hollingsworth, N.; Taylor, S. F. R.; Galante, M. T.; Jacquemin, J.; Longo, C.; Holt, K. B.; Leeuw, N. H. De; Hardacre, C. Reduction of Carbon Dioxide to Formate at Low Overpotential Using a Superbase Ionic Liquid. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2015**, *54*, 14164–14168.
- (90) Wang, C.; Luo, H.; Jiang, D.; Li, H.; Dai, S. Carbon Dioxide Capture by Superbase-Derived Protic Ionic Liquids. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2010**, *49*, 5978–5981.
- (91) Mahurin, S. M.; Lee, J. S.; Baker, G. A.; Luo, H.; Dai, S. Performance of nitrile-containing anions in task-specific ionic liquids for improved CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> separation. *J. Memb. Sci.* **2010**, *353* (1–2), 177–183.
- (92) Cserjési, P.; Nemestóthy, N.; Bélafi-bakó, K. Gas separation properties of supported liquid membranes prepared with unconventional ionic liquids. *J. Memb. Sci.* **2010**, *349* (1–2), 6–11.
- (93) Close, J. J.; Farmer, K.; Moganty, S. S.; Baltus, R. E. CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> separations using nanoporous alumina-supported ionic liquid membranes: Effect of the support on separation performance. *J. Memb. Sci.* **2012**, *390–391*, 201–210.
- (94) Bara, J. E.; Gabriel, C. J.; Carlisle, T. K.; Camper, D. E.; Finotello, A.; Gin, D. L.; Noble, R. D. Gas separations in fluoroalkyl-functionalized room-temperature ionic liquids using supported liquid membranes. *Chem. Eng. J.* **2009**, *147* (1), 43–50.
- (95) Jansen, J. C.; Clarizia, G.; Bernardo, P.; Bazzarelli, F.; Friess, K.; Randová, A.; Schauer, J.; Kubicka, D.; Kacirková, M.; Izak, P. Gas transport properties and pervaporation performance of fluoropolymer gel membranes based on pure and mixed ionic liquids. *Sep. Purif. Technol.* **2013**, *109*, 87–97.
- (96) Bernardo, P.; Carolus, J.; Bazzarelli, F.; Tasselli, F.; Fuoco, A.; Friess, K.; Izák, P.; Jarmarová, V.; Kac, M. Gas transport properties of Pebax®/room temperature ionic liquid gel membranes. *Sep. Purif. Technol.* **2012**, *97*, 73–82.
- (97) Fujii, K.; Makino, T.; Hashimoto, K.; Sakai, T.; Kanakubo, M.; Shibayama, M. Carbon Dioxide Separation Using a High-toughness Ion Gel with a Tetra-armed Polymer Network. *Chem. Lett.* **2015**, *44* (1), 17–19.
- (98) Hudiono, Y. C.; Carlisle, T. K.; Lafrate, A. L.; Gin, D. L.; Noble, R. D. Novel mixed matrix membranes based on polymerizable room-temperature ionic liquids and SAPO-

- 34 particles to improve CO<sub>2</sub> separation. *J. Memb. Sci.* **2011**, *370* (1–2), 141–148.
- (99) Hao, L.; Li, P.; Yang, T.; Chung, T. Room temperature ionic liquid/ZIF-8 mixed-matrix membranes for natural gas sweetening and post-combustion CO<sub>2</sub> capture. *J. Memb. Sci.* **2013**, *436*, 221–231.
- (100) Mohshim, D. F.; Mukhtar, H.; Man, Z. The effect of incorporating ionic liquid into polyethersulfone-SAPO34 based mixed matrix membrane on CO<sub>2</sub> gas separation performance. *Sep. Purif. Technol.* **2014**, *135*, 252–258.
- (101) Seok, W.; Uk, S.; Jung, B.; Wook, S. Synthesis, structure and gas permeation of polymerized ionic liquid graft copolymer membranes. *J. Memb. Sci.* **2013**, *443*, 54–61.
- (102) Tomé, L. C.; Aboudzadeh, M. A.; Rebelo, L. P. N.; Freire, C. S. R.; Mecerreyes, D.; Marrucho, I. M. Polymeric ionic liquids with mixtures of counter-anions: pyrrolidinium-based CO<sub>2</sub> separation membranes. *J. Mater. Chem. A* **2013**, *35* (1), 10403–10411.
- (103) Sakaguchi, T.; Ito, H.; Masuda, T.; Hashimoto, T. Highly CO<sub>2</sub> permeable and permselective poly (diphenylacetylene)s having imidazolium salts: Synthesis, characterization, gas permeation properties, and effects of counter anion. *Polymer*. **2013**, *54* (25), 6709–6715.
- (104) Bara, J. E.; Hatakeyama, E. S.; Gabriel, C. J.; Zeng, X.; Lessmann, S.; Gin, D. L.; Noble, R. D. Synthesis and light gas separations in cross-linked gemini room temperature ionic liquid polymer membranes. *J. Memb. Sci.* **2008**, *316* (1–2), 186–191.
- (105) Brazinha, C.; Fonseca, A. P.; Pereira, H.; Teodoro, O. M. N. D.; Crespo, J. G. Gas transport through cork: Modelling gas permeation based on the morphology of a natural polymer material. *J. Memb. Sci.* **2013**, *428*, 52–62.
- (106) Mukerjee, P.; Mysels, K. J. *Critical micelles concentrations of aqueous surfactant systems*; National Standard Reference Data System: Washington, D.C, 1971.
- (107) Lin, S.; Lin, Y.; Chen, E.; Hsu, C.; Kwan, C. A study of the equilibrium surface tension and the critical micelle concentration of mixed surfactant solutions. *Langmuir* **1999**, *15* (13), 4370–4376.
- (108) Kovalchuk, N. M.; Trybala, A.; Starov, V.; Matar, O.; Ivanova, N. Fluoro- Vs hydrocarbon surfactants: Why do they differ in wetting performance? *Adv. Colloid Interface Sci.* **2014**, *210*, 65–71.
- (109) Figueiredo, K.; Alves, T.; Borges, C. Poly(vinyl alcohol) Films Crosslinked by Glutaraldehyde Under Mild Conditions. *J. Appl. Polym. Sci.* **2009**, *111*, 3074–3080.

- (110) Colthup, N. B. Spectra-Structure Correlations in the Infra-Red Region. *J. Opt. Soc. Am.* **1950**, *40* (6), 397.
- (111) McNeill, I. C. Thermal degradation mechanisms of some addition polymers and copolymers. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **1997**, *40–41*, 21–41.
- (112) Yim, A.; Chahal, R. S.; Pierre, L. E. S. The effect of polymer-filler interaction energy on the Tg of filled polymers. *J. Colloid Interface Sci.* **1973**, *43* (3), 583–590.
- (113) Iisaka, K.; Yama, K. S. Mechanical  $\alpha$ -dispersion and interaction in filled polystyrene and polymethylmethacrylate. *J. Appl. Polym. Sci.* **1978**, *22* (11), 3135–3143.
- (114) Lei, Z.; Zhang, B.; Zhu, J.; Gong, W.; Lü, J.; Li, Y. Solubility of CO<sub>2</sub> in methanol, 1-octyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide, and their mixtures. *Chinese J. Chem. Eng.* **2013**, *21* (3), 310–317.

# Anexos

## Anexo A – Concentração micelar crítica para vários sistemas de surfatantes

**Tabela A 1** Resultados experimentais dos ensaios de tensão superficial ( $\gamma$ , mN/m) em função da concentração total de surfatantes (C, mM) para todos os sistemas estudados.

Sistema	C (mM)	$\gamma$ (mN/m)	CMC (mM)		Concentração (mM)
			A	B	C
<b>S<sub>1,1</sub>:S<sub>2,1</sub>:S<sub>3,1</sub></b>	6.000	35.35			
	5.000	35.31			
	4.000	35.40			
	3.000	35.45			
	2.000	35.44			
	1.000	35.44	0.15	0.14	1.00
	0.500	35.33			
	0.250	35.63			
	0.150	35.73			
	0.075	42.54			
	0.010	52.09			
<b>S<sub>1,2</sub>:S<sub>2,2</sub>:S<sub>3,2</sub></b>	6.000	34.22 ± 0.32			
	5.000	33.97 ± 0.02			
	4.000	33.87 ± 0.22			
	3.000	33.87 ± 0.39			
	2.000	34.79 ± 0.34			
	1.000	35.33 ± 0.57	0.21	0.22	0.25
	0.500	34.44 ± 0.02			
	0.250	32.11 ± 0.34			
	0.010	48.73 ± 2.52			
	0.005	51.54 ± 2.77			
	<b>S<sub>1,3</sub>:S<sub>2,3</sub>:S<sub>3,3</sub></b>	6.000	34.53		
5.000		33.92			
4.000		33.42			
3.000		33.09			
2.000		34.11			
1.000		34.20	0,23	0,23	1,00
0.500		34.48			
0.250		32.79			
0.010		43.69			
0.005		46.00			
<b>S<sub>1,4</sub>:S<sub>2,4</sub>:S<sub>3,4</sub>*</b>		6.000	26.81 ± 0.56		
	5.000	27.37 ± 1.13			
	4.000	27.51 ± 0.83			
	3.000	28.07 ± 1.32			
	2.000	28.97 ± 1.85	0.55	0.25	1.00
	1.000	29.34 ± 0.08			
	0.500	31.12 ± 3.02			
	0.250	33.74 ± 1.76			
0.070	39.87 ± 2.78				

Sistema	C (mM)	$\gamma$ (mN/m)	CMC (mM)		Concentração (mM)
			A	B	C
<b>S<sub>1,5</sub>:S<sub>2,5</sub>:S<sub>3,5</sub></b>	6.000	25.01			
	5.000	25.36			
	4.000	25.85			
	3.000	27.32			
	2.000	28.70			
	1.000	30.35	0.22	0.18	1.00
	0.500	36.99			
	0.250	39.88			
	0.150	40.88			
	0.075	42.05			
	0.010	56.80			
<b>S<sub>1,6</sub>:S<sub>2,6</sub>:S<sub>3,6</sub>**</b>	6.000	22.27 ± 0.21			
	5.000	22.20 ± 0.71			
	4.000	21.55 ± 1.34			
	3.000	20.69 ± 0.01			
	2.000	21.56 ± 0.37	1.01	0.54	2.00
	1.000	24.96 ± 0.10			
	0.500	27.91 ± 0.90			
	0.250	36.69 ± 1.78			
	0.070	40.94 ± 1.22			
<b>S<sub>1,7</sub>:S<sub>2,7</sub>:S<sub>3,7</sub></b>	6.000	24.83			
	5.000	23.94			
	4.000	24.05			
	3.000	23.61			
	2.000	24.40			
	1.000	26.66	0.33	0.30	2.00
	0.500	33.14			
	0.250	36.50			
	0.150	42.24			
	0.075	48.00			
	0.010	64.06			
<b>S<sub>1,8</sub>:S<sub>2,8</sub>:S<sub>3,8</sub></b>	6.000	23.99			
	5.000	23.70			
	4.000	23.09			
	3.000	19.01			
	2.000	18.50			
	1.000	21.31	0.53	0.42	4.00
	0.530	33.37			
	0.247	40.36			
	0.114	47.21			
	0.052	53.13			
	0.023	57.68			

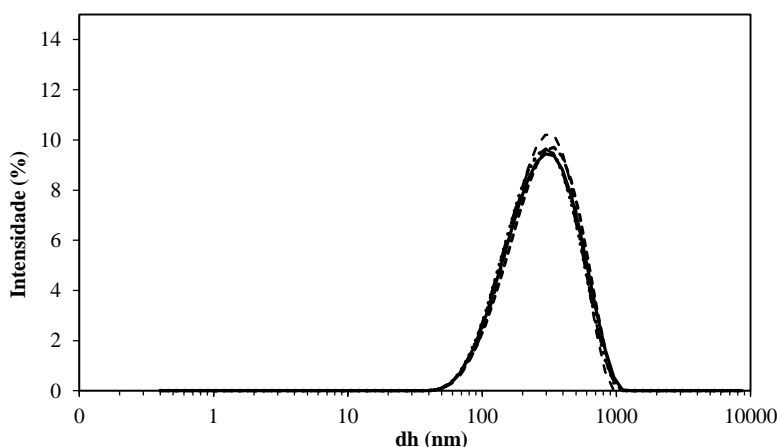
\*Dados obtidos por Gustavo Marques, “Instrumentos biomédicos com capacidade de oxigenação aumentada”, dissertação do MIEB, 2017 – presente; \*\*Dados obtidos por Cláudia Buga, “Novos métodos para formulação de nanocapsulas para terapia fotodinâmica”, dissertação do MIEB, 2017 – presente.



No critério A, a CMC foi calculada a partir da interseção das duas retas. Esta é a metodologia mais comum reportada na literatura. No entanto, a maioria dos autores trabalha com um intervalo de concentrações muito largado, isto é, a tensão superficial é determinada para pelo menos cinco concentrações a baixo do ponto de transição, permitindo-lhes traçar retas de regressão com um valor de  $R^2$  (quadrado do coeficiente de correlação) elevado. Como na realização deste trabalho não se reuniram as condições para determinar o número de pontos suficiente, abaixo do ponto de transição, decidiu-se usar o valor da tensão superficial medido para a água bi-destilada (critério B). Por fim, dada a incerteza na escolha entre estes dois critérios de cálculo, optou-se por estipular um valor de concentração total de surfatantes mais elevado (critério C), fora da zona de transição e a partir do qual se garante a formação de micelas.

Uma vez que as concentrações relativas de surfatantes não podem ser reveladas, no sentido de possibilitar a comparação entre cada sistema são apresentadas os seguintes critérios:  $S_{1,1} > S_{1,2} > S_{1,4} > S_{1,6}$ ;  $S_{1,2} = S_{1,3}$ ;  $S_{1,4} = S_{1,5}$ ;  $S_{1,6} = S_{1,7}$ ;  $S_{1,8} = 0$ ;  $S_{2,1} = S_{2,3} = S_{2,5} = S_{2,7} = S_{2,8} = 0$ ;  $S_{2,2} = S_{2,4} = S_{2,6}$ ;  $S_{3,1} = S_{3,2} = 0$ ;  $S_{3,3} = S_{3,4}$ ;  $S_{3,5} = S_{3,6}$ ;  $S_{3,3} < S_{3,5} < S_{3,7} < S_{3,8}$ .

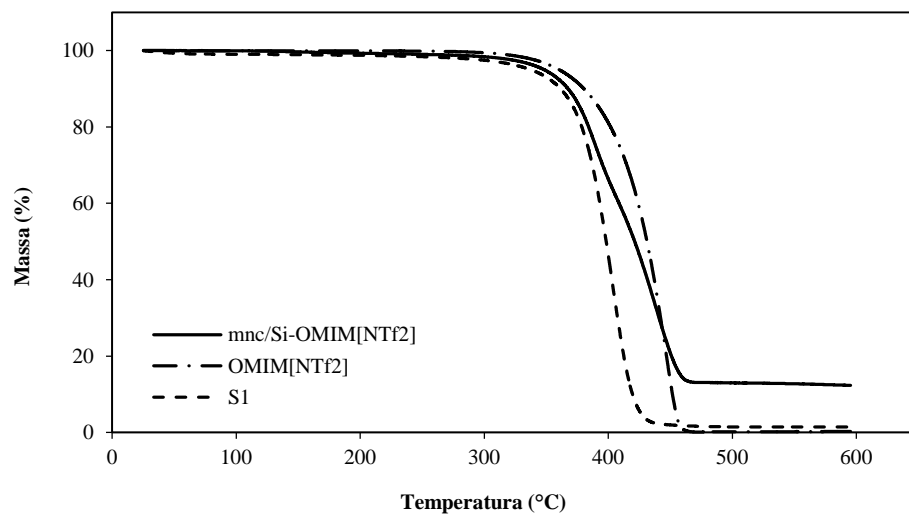
**Anexo B** – Cinética de formação e de degradação de emulsões LI-em-água usando dois sistemas de surfatantes



**Figura B 1** Curva de distribuição do diâmetro hidrodinâmico obtido por DLS para as micelas preparadas usando o sistema de surfatantes  $S_{1,2}:S_{2,2}:S_{3,2}$ , para um tempo de sonicação de 25 minutos.

Este perfil é comum a todas as amostras (com diferentes tempos de sonicação) dos dois sistemas estudados:  $S_{1,2}:S_{2,2}:S_{3,2}$  e  $S_{1,4}:S_{2,4}:S_{3,4}$ . Em consequência da polidispersividade da amostra, o valor do pico que resulta da aplicação de um modelo de distribuição de tamanhos, é diferente do valor que resulta da análise de cumulantes (*Z-average*). No tratamento dos dados utilizou-se o valor do pico como sendo representativo do diâmetro hidrodinâmico das micelas em cada amostra.

**Anexo C** – Micro/nano cápsulas de sílica (*shell*)/líquido iónico(*core*) usando o método sol-gel em meio aquoso



**Figura C 1** Perfis termogravimétricos das mnc/Si-OMIM[NTf<sub>2</sub>], do OMIM[NTf<sub>2</sub>] puro e do surfatante presente em maior quantidade (S<sub>1</sub>).