



Universidade do Estado do Rio de Janeiro

Centro de Tecnologia e Ciências

Instituto de Química

Larissa Guimarães Oliveira

**Membranas de PEBAX[®] com líquidos iônicos para a separação
CO₂/CH₄**

Rio de Janeiro

2023

Larissa Guimarães Oliveira

Membranas de PEBAX® com líquidos iônicos para a separação CO₂/CH₄

Dissertação apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro.

Área de concentração: Processos Químicos, Petróleo e Meio-Ambiente.

Orientador (a): Dra. Alene Dutra Nascimento

Prof. Dr. Márcio Luis Lyra Paredes

Prof. Dr. Rodrigo Azevedo dos Reis

Rio de Janeiro

2023

CATALOGAÇÃO NA FONTE
UERJ / REDE SIRIUS / BIBLIOTECA CTC/Q

O48 Oliveira, Larissa Guimarães.

Membranas de PEBAX® com líquidos iônicos para a separação
CO₂/CH₄. – 2023.
76 f.

Orientador (a): Alene Dutra Nascimento
Márcio Luis Lyra Paredes
Rodrigo Azevedo dos Reis

Dissertação (Mestrado) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro.
Instituto de Química.

1. Soluções poliméricas – Teses. 2. Membranas – Teses. 3. Líquidos
iônicos – Teses. I. Nascimento, Alene Dutra. II. Paredes, Márcio Luis
Lyra. III. Reis, Rodrigo Azevedo dos. IV. Universidade do Estado do Rio
de Janeiro. Instituto de Química. V. Título.

CDU 541.6

Autorizo, apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou
parcial desta dissertação, desde que citada a fonte.



Documento assinado digitalmente
LARISSA GUIMARAES OLIVEIRA
Data: 08/05/2024 21:34:02-0300
Verifique em <https://validar.it.gov.br>

08/05/2024

Assinatura

Data

Larissa Guimarães Oliveira

Membranas de PEBAX® com líquidos iônicos para a separação CO₂/CH₄

Dissertação apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Processos Químicos, Petróleo e Meio-Ambiente

Aprovada em 31 de agosto de 2023.

Orientadores:

Dra. Alene Dutra Nascimento (Orientadora)

Instituto de Química – UERJ

Prof. Dr. Márcio Luis Lyra Paredes (Orientador)

Instituto de Química – UERJ

Prof. Dr. Rodrigo Azevedo dos Reis (Orientador)

Instituto de Química – UERJ

Banca Examinadora:

Documento assinado digitalmente
 ANA MARIA FURTADO DE SOUSA
Data: 12/03/2024 09:43:07-0300
Verifique em <https://validar.itl.gov.br>

Prof.^a Dra. Ana Maria Furtado de Sousa

Instituto de Química – UERJ

Documento assinado digitalmente
 CECILIA VILANI
Data: 12/03/2024 19:35:38-0300
Verifique em <https://validar.itl.gov.br>

Prof.^a Dra. Cecília Vilani

Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro

Documento assinado digitalmente
 SILVANA MATTEDI E SILVA
Data: 12/03/2024 06:23:47-0300
Verifique em <https://validar.itl.gov.br>

Prof.^a Dra. Silvana Mattedi e Silva

Universidade Federal da Bahia

Rio de Janeiro

2023

DEDICATÓRIA

Dedico esta dissertação de mestrado à minha querida avó Maria José (in memoriam), que sempre me apoiou nos meus sonhos e projetos.

AGRADECIMENTOS

À Deus, por ter me dado determinação e força para não desanimar e ultrapassar todas as dificuldades encontradas ao longo desses anos de mestrado.

Aos meus pais, Silvana e João Alex, por terem me dado todo apoio e suporte nessa jornada. Eu amo vocês.

À minha família, que me incentivou em momentos difíceis e compreendeu minha ausência enquanto eu me dedicava à realização desta dissertação.

Aos amigos, que sempre estiveram ao meu lado, pela amizade e pelo apoio ao longo de todos esses anos. Em especial, gostaria de agradecer ao meu grande amigo Djeison, obrigada por todo suporte, ajuda e incentivo.

À toda equipe do Laboratório de Materiais para Engenharia Química e aos demais técnicos do Instituto de Química da UERJ por todo o suporte.

Aos meus orientadores Alene, Márcio e Rodrigo, por todo o incentivo ao longo desses anos e por todos os conhecimentos passados a mim, os quais guiaram meu aprendizado e que permitiram que eu escrevesse esta dissertação.

A CAPES pelo apoio financeiro.

À todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para que fosse possível a realização desta dissertação de mestrado, muito obrigada.

RESUMO

OLIVEIRA, L. G. *Membranas de PEBAX® com líquidos iônicos para a separação CO₂/CH₄*. 2023. 76 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2023.

A tecnologia de separação de gases por membranas poliméricas tem sido utilizada visando separar dióxido de carbono (CO₂) de gases leves. Elastômeros termoplásticos disponíveis comercialmente de poli(éter-bloco-amida) sob o nome comercial PEBAX®, que possuem segmentos de poliéter flexível e poliamida rígido, são conhecidos por serem materiais promissores para a separação de CO₂ por membranas. Uma das estratégias para atingir maiores permeabilidade e seletividade é a adição de componentes que favoreçam tanto a sorção quanto a difusão de CO₂. Os líquidos iônicos (LIs) são sais que se encontram no estado líquido à temperatura ambiente e, quando incorporados às membranas poliméricas, podem aumentar a permeabilidade de espécies por interações específicas e seletivas com o gás de interesse, assim como alterar propriedades físicas das membranas. O objetivo desse trabalho é o preparo, caracterização e permeação em membranas de PEBAX® 1657 e PEBAX® 2533 com LIs próticos que apresentam boa seletividade de sorção para a separação CO₂/CH₄ (acetato de N-metil-2-hidroxietilamina ([m-2HEA][Ac] e propionato de N-metil-2-hidroxietilamina ([m-2HEA][Pr])), visando avaliar a influência do tipo e teor de LIs nas propriedades e no desempenho do material para a separação de CO₂. As membranas de polímero puras e com LIs foram sintetizadas e caracterizadas quanto à morfologia, resistência térmica, resistência mecânica e ao desempenho a permeação de gases. Observou-se que a adição de LIs nas matrizes poliméricas não influenciou de forma significativa a morfologia dos filmes. Para os filmes formados de PEBAX® 1657, os LIs influenciaram de forma significativa na resistência mecânica, diminuindo a rigidez do filme em 56 à 83 % em relação ao filme puro. A resistência térmica também foi afetada com a presença dos LIs, uma vez que a temperatura inicial de degradação diminuiu de 11 à 24 °C em relação ao filme puro. Já para o PEBAX® 2533 observou-se somente influência na resistência térmica, porém, uma vez que os LIs não afetaram a organização das cadeias desse polímero, a queda da temperatura inicial de degradação se deve apenas ao aumento da condutividade térmica do material pela presença do LI em sua estrutura. Estudou-se também o efeito do tipo e do teor de LI e da pressão de alimentação no desempenho das membranas na separação de CO₂ e CH₄. Para as membranas de PEBAX® 2533, a adição de LI não apresentou efeitos significativos sobre o desempenho da permeação de ambos os gases, enquanto para o PEBAX® 1657 o resultado mais promissor indicou que, a 2 bar e 35 °C, a introdução de 40% de [m-2HEA][Pr] a esse polímero elevou a permeabilidade da separação dos gases CO₂/CH₄ em aproximadamente 230 % em comparação à membrana de polímero puro.

Palavras-chave: permeação de gases; membranas; PEBAX®; líquidos iônicos próticos.

ABSTRACT

OLIVEIRA, L. G. *Membranes from PEBAX[®] with ionic liquids for separation CO₂/CH₄*. 2023. 76 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2023.

The technology of gas separation through polymeric membrane has been used to separate carbon dioxide (CO₂) from light gases. Thermoplastic elastomers commercially available as poly(ether-block-amide) under the trade name PEBAX[®], which possess flexible polyether segments and rigid polyamide segments, are known to be promising materials for CO₂ separation through membranes. One strategy to achieve higher permeability and selectivity is the addition of components that enhance both CO₂ sorption and diffusion. Ionic liquids (ILs) are salts that exist in a liquid state at room temperature and, when incorporated into polymeric membranes, can increase species permeability through specific and selective interactions with the target gas, as well as alter the physical properties of the membranes. The objective of this work is the preparation, characterization, and permeation in membranes of PEBAX[®] 1657 and PEBAX[®] 2533 with protic ILs that exhibit good sorption selectivity for CO₂/CH₄ separation ([m-2HEA][Ac] and [m-2HEA][Pr]), aiming to evaluate the influence of IL type and content on the properties and performance of the material for CO₂ separation. The pure polymer membranes and those with ILs were synthesized and characterized regarding morphology, thermal resistance, mechanical resistance, and gas permeation performance. It was observed that the addition of ILs to the polymeric matrices did not significantly influence the morphology of the films. For films formed from PEBAX[®] 1657, ILs significantly influenced mechanical resistance, reducing film rigidity by 56 to 83 % compared to pure film. Thermal resistance was also affected by the presence of ILs, as the initial degradation temperature decreased by 11 to 24 °C compared to pure film. For PEBAX[®] 2533, only thermal resistance was observed to be influenced, however, since ILs did not affect the organization of the polymer chains, the decrease in initial degradation temperature is solely due to the increase in thermal conductivity of the material due to the presence of IL in its structure. The effect of IL type and content, as well as feed pressure, on membrane performance in CO₂ and CH₄ separation was also studied. For PEBAX[®] 2533 membranes, the addition of IL did not show significant effects on the permeation performance of both gases, while for PEBAX[®] 1657, the most promising result indicated that, at 2 bar and 35 °C, the introduction of 40 % [m-2HEA][Pr] to this polymer increased the permeability of CO₂/CH₄ separation by approximately 230 % compared to the pure polymer membrane.

Keywords: gas permeation; membranes; PEBAX[®]; protic ionic liquids.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação esquemática de um sistema bifásico separado por uma membrana.	17
Figura 2 - Mecanismo de sorção-difusão.	21
Figura 3 - Limite superior para CO ₂ /CH ₄	29
Figura 4 - Estrutura geral do PEBAX®.	32
Figura 5 - Estrutura do PEBAX® 1657.	34
Figura 6 - Estrutura do PEBAX® 2533.	34
Figura 7 - Equipamento de permeação de gases puros.	45
Figura 8 - Aparência geral dos filmes puros e com LIs sob uma folha plana e escura (a) e dentro do molde de Teflon (b).	47
Figura 9 - Micrografias da superfície do P1657 (a), P1657 + Ac15% (b), P1657 + Ac40% (c), P1657 + Pr15% (d) e P1657 + Pr40% (e).	48
Figura 10 - Micrografia da seção transversal do filme P1657.	49
Figura 11 - Micrografias da seção transversal dos filmes de P1657 + Ac15% (a) e P1657 + Ac40% (b).	50
Figura 12 - Micrografias da seção transversal dos filmes de P1657 + Pr15% (a) e P1657 + Pr40% (b).	50
Figura 13 - Micrografia da seção transversal do P2533 e P2533 + Ac40%.	50
Figura 14 - Espectros de FTIR dos filmes P1657, P1657 + Ac15% e P1657 + Ac40% (a); P2533, P2533 + Pr15% e P2533 + Pr40% (b) e seus respectivos LIs. ..	53
Figura 15 - Resultados de DRX do filme de PEBAX® 1657 puro e dos filmes de PEBAX® 1657 com LIs.	54
Figura 16 - Resultados de DRX do filme de PEBAX® 2533 puro e dos filmes de PEBAX® 2533 com LIs.	55
Figura 17 - Resultados de TGA dos filmes PEBAX® 1657 puro, PEBAX® 1657 com [m-2HEA][Ac] (a) e PEBAX® 1657 com [m-2HEA][Pr] (b).	58
Figura 18 - Resultados de TGA do PEBAX® 2533 puro, PEBAX® 2533 com [m-2HEA][Ac] (a) e PEBAX® 2533 com [m-2HEA][Pr] (b).	59
Figura 19 - Comparação de desempenho de separação CO ₂ /CH ₄ dos filmes.	64
Figura 20 - Comparação de desempenho de separação CO ₂ /CH ₄ dos filmes mais	

promissores.....	65
Figura 21 - Micrografia da superfície dos filmes de PEBAX® 2533 puro e PEBAX® 2533 + LIs.	75
Figura 22 - Espectros de FTIR dos filmes P1657, P1657 + Pr15% e P1657 + Pr40% (a); P2533, P2533 + Ac15% e P2533 + Ac40% (b) e seus respectivos LIs.....	76

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Líquidos iônicos selecionados para o estudo.....	40
Tabela 2 - Nomenclatura para os filmes de PEBAX® com LIs.....	43
Tabela 3 - Resultado dos testes de tração para os filmes de PEBAX® 1657 puro e PEBAX® 1657 com LIs.	55
Tabela 4 - Resultado dos testes de tração para os filmes de PEBAX® 2533 puro e PEBAX® 2533 com LIs.	57
Tabela 5 - Dados de permeabilidade e seletividade de CO ₂ e CH ₄ dos filmes formados por PEBAX® 1657 a 2 e 4 bar e 35°C.....	60
Tabela 6 - Dados de permeabilidade e seletividade de CO ₂ e CH ₄ dos filmes formados por PEBAX® 2533 a 2 e 4 bar e 35°C.....	62

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	11
1. OBJETIVOS	16
2. REFERENCIAL TEÓRICO	17
2.1. Processo de separação por membranas	17
2.1.1. <u>Permeação de gases</u>	20
2.2. Materiais para membranas de separação de CO₂	30
2.2.1. <u>PEBAX® 1657 e PEBAX® 2533</u>	33
2.2.2. <u>Líquidos iônicos</u>	35
2.2.3. <u>PEBAX® com Líquidos iônicos</u>	38
3. METODOLOGIA	41
3.1. Materiais	41
3.2. Preparo dos filmes	42
3.2.1. <u>Membranas de PEBAX® puro</u>	42
3.2.2. <u>Preparo dos filmes contendo líquido iônico</u>	42
3.3. Caracterização das membranas	43
3.4. Teste de permeação	45
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	47
4.1. Análise morfológica dos filmes	47
4.2. Caracterização dos filmes	52
4.3. Desempenho de separação de gás	60
4.3.1. <u>Comparação dos resultados com o Diagrama de Robeson</u>	64
CONCLUSÕES	66
REFERÊNCIAS	68
ANEXO 1 – Micrografia da superfície dos filmes formados de PEBAX® 2533.	
	75

ANEXO 2 – Espectros de FTIR dos filmes de PEBAX® puros em comparação aos filmes com LIs e seus respectivos LIs.....	76
--	-----------

INTRODUÇÃO

O aumento das emissões de gases de efeito estufa devido a atividades antropogênicas se configura como uma ameaça significativa à sociedade humana. Tais emissões têm contribuído para o fenômeno do aquecimento global e para as mudanças climáticas, que são os principais desafios que se encontram entre as maiores preocupações no mundo atual. Globalmente, a captação e retenção dos gases de efeito estufa estão recebendo consideráveis destaques, devido às diversas complicações ambientais e também operacionais advindas da liberação desses gases (Busch *et al.*, 2023; Dai *et al.*, 2016a; Wang *et al.*, 2016).

Ao longo das duas primeiras décadas do século XXI, a temperatura da superfície terrestre aumentou em 1,1 °C em relação ao período de 1850 a 1900. As emissões globais de gases de efeito estufa persiste, destacando as influências históricas e contínuas de práticas insustentáveis no uso de energia, estilos de vida e padrões de consumo individuais. Essa tendência resultou em impactos negativos generalizados, afetando a segurança alimentar e hídrica, a saúde humana, a economia e a sociedade como um todo, acarretando perdas e danos significativos e, muitas vezes, irreversíveis. Em todas as regiões, o aumento de eventos extremos de calor resultou na mortalidade e morbidade humanas. As incidências de doenças relacionadas ao clima, como as de origem alimentar e hídrica, juntamente com secas, incêndios florestais e prejuízos econômicos, registraram um aumento significativo (IPCC, 2023).

Em 2015, representantes de 195 países se reuniram na Conferência do Clima (COP21) em Paris, onde aprovaram um plano histórico para combater as mudanças climáticas. O acordo apresenta um compromisso de reduzir o aquecimento global, com esforços para limitar o aumento da temperatura do planeta até o final do século a níveis seguros, tendo como principal objetivo reduzir as emissões de gases de efeito estufa para limitar o aumento médio de temperatura global abaixo dos 2 °C (Benlemlih *et al.*, 2023; Fam *et al.*, 2017a).

Atualmente, há uma expansão consistente de políticas e leis que abordam a mitigação do efeito estufa, porém apesar dos progressos, existem lacunas entre os atuais níveis de adaptação e os níveis necessários para responder aos impactos e reduzir os riscos climáticos. O financiamento insuficiente e a falta de incentivo

também são as principais causas das lacunas de implementação tanto na mitigação como na adaptação (IPCC, 2023).

Com a persistente tendência global de dependência de combustíveis fósseis, a tecnologia de captura de carbono emerge como uma solução imediata para cumprir a necessidade de redução de emissões de gases de efeito estufa (*Fam et al.*, 2017a). De fato, desde 2010, houve um acréscimo de mais de 20 ppm (partes por milhão) na concentração de dióxido de carbono (CO₂) na atmosfera. Como resultado, as tecnologias de captação e armazenamento de CO₂ passaram por significativos avanços ao longo da última década. No entanto, é imperativo um contínuo aperfeiçoamento dessas técnicas, a fim de torná-las uma alternativa economicamente viável para mitigar a concentração de CO₂ (Baena-Moreno *et al.*, 2020).

Separar eficientemente o CO₂ de misturas que contêm outros gases leves é, portanto, uma operação essencial em diversos processos, como por exemplo em plantas de purificação do gás natural. O valor energético do gás natural está diretamente relacionado a seu conteúdo de metano (CH₄) e deve apresentar concentrações limitadas de componentes potencialmente corrosivos de modo que a segurança e a integridade dos equipamentos sejam preservadas. Contudo, a presença de sulfeto de hidrogênio (H₂S), dióxido de carbono (CO₂) e de água (H₂O) causa corrosão nos tanques de armazenamento, tubulações metálicas e motores de combustão, resultando na deterioração da infraestrutura de produção, além de reduzir o valor energético do gás natural (Alcheikhhamdon; Hoorfar, 2017; Han; Yang; Winston Ho, 2020; Silva, Mezzario, 2019; Plugge, 2017).

Para aumentar a eficiência energética do gás natural, várias tecnologias de separação foram desenvolvidas (Shin *et al.*, 2019). Os métodos de remoção de CO₂ tradicionalmente usados, como destilação criogênica, adsorção e absorção com amina, apresentam desvantagens como: grande consumo de energia, altos custos de tratamento, baixa eficiência, uso de solventes químicos e grandes dimensões de equipamentos, tornando-os inviáveis para um tratamento *offshore*, por exemplo, onde a ocupação de espaço é um fato crucial (Scholz; Melin; Wessling, 2013; Yang *et al.*, 2008).

Em comparação com esses processos convencionais, a tecnologia de separação por permeação em membranas apresenta notáveis vantagens devido à sua operação de processo simples, abordagem ecológica e sem a necessidade de

produtos químicos tóxicos, menor utilização de espaço, estrutura modular, eficiente separação e baixo consumo de energia. Tais vantagens despertaram considerável interesse tanto no meio acadêmico quanto na indústria, especialmente no início dos anos 2000, quando as emissões de CO₂ provenientes do uso de combustíveis fósseis emergiram como uma urgente questão socioambiental (Valappil; Ghasem; Al-Marzouqi, 2021; Wang *et al.*, 2016).

A tecnologia de separação por permeação de gases em membranas também pode ser utilizada no tratamento do biogás, que tem atraído muito interesse por ser uma fonte de energia renovável, possuindo as mesmas aplicações que o gás natural. O biogás é gerado pela decomposição de resíduos orgânicos em condições anaeróbicas, sendo considerado mais sustentável em relação ao gás natural, pois seu uso contribui para a redução de resíduos e emissões de gases de efeito estufa. Além disso, ao coletar tais resíduos orgânicos e convertê-los em biogás por meio da digestão anaeróbica, evita-se que o gás CH₄ seja liberado na atmosfera, reduzindo as emissões prejudiciais ao meio ambiente. A origem dos resíduos orgânicos para a geração do biogás pode ser de forma industrial, animal ou doméstica, o que leva a diferentes composições específicas, que contêm principalmente CH₄ e CO₂. No entanto, dependendo da origem do biogás, pequenas quantidades de outros componentes também estão presentes, porém a quantidade desses compostos é muito baixa em comparação com CH₄ e CO₂ (Cerveira, 2016; Gkotsis *et al.*, 2023).

O princípio de separação por membranas baseia-se na separação dos componentes de uma mistura mediante a permeação de um dos componentes através de uma membrana sob efeito de uma força motriz que proporcione o transporte. O desempenho de separação de gases em membranas poliméricas é avaliado através da permeabilidade e da seletividade obtidas, onde existe um comportamento de *trade-off*, o que significa que quando a permeabilidade do gás aumenta, a seletividade diminui e vice-versa. Devido a isso, a aplicação de separação por membrana para misturas de gases tem sido limitada (Comesaña-Gándara *et al.*, 2019; Robeson, 1991, 2008).

As membranas poliméricas mais utilizadas comercialmente são feitas de materiais orgânicos como acetato de celulose, polissufona e poli-imida. Apesar da expansão dos estudos e das membranas poliméricas desenvolvidas até o presente momento, o número de polímeros com uso industrial para essa aplicação é limitado. Portanto, o caminho primordial para ampliar a aplicação da tecnologia de

membranas na separação de gases reside no aprimoramento de materiais que apresentem um melhor equilíbrio entre seletividade e permeabilidade, desempenho melhorado e estável de separação de gases de longo prazo, abordando desafios como o envelhecimento físico e fenômenos de plastificação (Adewole *et al.*, 2013; Matteucci *et al.*, 2006; Tin *et al.*, 2004).

Elastômeros termoplásticos disponíveis comercialmente de poli(éter-bloco-amida) sob o nome comercial PEBAX[®] são um dos tipos mais interessantes de polímeros em aplicações de separação de gases. Esses copolímeros possuem grupos amida e grupos éter em suas estruturas, o que resulta em duas áreas distintas em suas cadeias. Em outras palavras, os grupos amida estão subjacentes ao segmento rígido, fornecendo resistência mecânica, e os grupos éter estão subjacentes ao segmento flexível, oferecendo maior mobilidade segmental. Além disso, o poliéter possui uma interação favorável do oxigênio do éter polar com o CO₂ resultando em alta solubilidade do CO₂ (Estahbanati; Omidkhah; Amooghin, 2017).

Entre os tipos de PEBAX[®] comercialmente disponíveis, PEBAX[®] 1657 contendo 40 % em peso de nylon-6 (PA-6) e 60 % em peso de poli(óxido de etileno) (PEO) e PEBAX[®] 2533, com 80 % em massa de poli(óxido de tetrametileno) (PTMO) e 20 % em massa de nylon-12 (PA-12) têm sido amplamente estudados para separação de CO₂ por membranas (Armstrong *et al.*, 2012; Bondar; Freeman; Pinnau, 1999; Isanejad; Azizi; Mohammadi, 2017; Ren *et al.*, 2012). Porém, pesquisadores têm investigado diferentes métodos para melhorar o desempenho dessas membranas, sendo uma das estratégias a mistura de polímeros com moléculas menores, investindo na adição de componentes que favoreçam a sorção de CO₂ (Dai *et al.*, 2016b; Estahbanati; Omidkhah; Amooghin, 2017).

O uso de líquidos iônicos é uma alternativa promissora para melhorar as propriedades de membranas poliméricas, o que pode levar a uma maior permeabilidade de diferentes gases, como o CO₂. Um líquido iônico pode ser definido como sais de baixa temperatura de fusão, considerada arbitrariamente como abaixo de 100 °C, e apresentam baixa pressão de vapor, reduzindo seu potencial inflamável. O uso de LIs práticos em processos de membrana tem tido destaque nos últimos anos, além de apresentarem muitas vantagens, como estabilidade térmica e facilidade de reciclagem com demanda potencialmente menor de energia na etapa de regeneração do solvente (Dai *et al.*, 2016b; Elwan; Mamlouk; Scott, 2021; Nascimento, 2020a).

Trabalhos que utilizaram PEBAX[®] e LIs para a preparação de membranas mostraram resultados promissores para separação de gases (Bernardo *et al.*, 2012; Dai *et al.*, 2016a; Fam *et al.*, 2017a; Estahbanati; Omidkhah; Amooghin, 2017; Jiang *et al.*, 2022; Li *et al.*, 2017; Mahdavi *et al.*, 2017; Yang *et al.*, 2021). Desta forma, aproveitando as vantagens de líquidos iônicos próticos com excelente seletividade ao CO₂ (Carvalho; Coutinho, 2011; Mattedi *et al.*, 2011), está sendo proposto o preparo de filmes densos de PEBAX[®] 1657 e PEBAX[®] 2533 com líquidos iônicos próticos para a utilização como membranas de separação CO₂/CH₄, avaliando a influência do tipo e do teor de LI em PEBAX[®] no desempenho de separação.

1. OBJETIVOS

O objetivo geral desse trabalho é o desenvolvimento de novos materiais a base de PEBAX® e líquidos iônicos próticos e avaliar seus desempenhos como materiais seletivos em membranas de permeação de gás para a separação CO₂/CH₄.

Para tal, o presente trabalho apresenta os seguintes objetivos específicos:

1. Preparar e caracterizar filmes a base de PEBAX® 1657 e PEBAX® 2533 puros e contendo 15 % e 40 % em massa de acetato de N-metil-2-hidroxietilamina ([m-2HEA][Ac]) ou propionato de N-metil-2-hidroxietilamina ([m-2HEA][Pr]).
2. Avaliar alterações químicas, morfológicas e térmicas dos filmes de PEBAX® 1657 e PEBAX® 2533 em função do tipo e do teor do líquido iônico selecionado.
3. Analisar o desempenho dos filmes formados na permeabilidade e na seletividade ideal dos gases CO₂ e CH₄ puros em diferentes condições de pressão transmembrana.

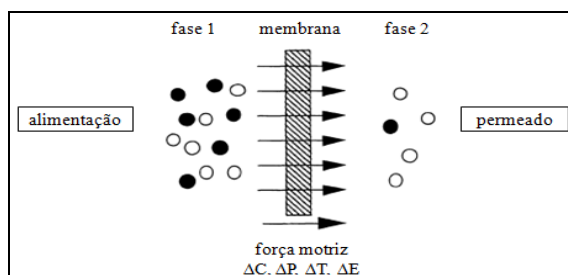
2. REFERENCIAL TEÓRICO

Neste capítulo, serão abordados de forma sucinta os processos de separação por membranas, seguidos por uma revisão sobre permeação de gases e as principais membranas utilizadas. Em seguida, serão apresentados os PEBAX® e os líquidos iônicos, bem como suas aplicações em membranas para separação dos gases CO₂/CH₄.

2.1. Processo de separação por membranas

No início da década de 1970, em adição aos processos clássicos de separação, surge uma nova classe de processos que utilizam membranas sintéticas como barreira seletiva. Os processos de separação por membranas caracterizam uma série de técnicas ou processos utilizados na separação de elementos de uma corrente de alimentação através de uma membrana semipermeável que atua como uma barreira física (Habert *et al.*, 2006). Conforme a Figura 1, uma membrana é uma barreira que separa duas fases e que restringe total ou parcialmente o transporte de uma ou várias espécies químicas presentes nas fases. A fase 1 é denominada como alimentação e a fase 2 como permeado. A separação é alcançada porque a membrana tem a capacidade de transportar um componente da mistura de alimentação mais facilmente do que qualquer outro componente ou componentes (Mulder, 1996).

Figura 1 - Representação esquemática de um sistema bifásico separado por uma membrana.



Fonte: Mulder, 1996.

Para que ocorra o transporte de uma espécie através da membrana é necessária a existência de uma força motriz para o componente ao longo da espessura da membrana. Os processos comerciais de separação por membranas utilizam como força motriz o gradiente de pressão, potencial químico e/ou o gradiente de potencial elétrico. Em função da morfologia da membrana e do tipo de força motriz empregada, o transporte das diferentes espécies através da membrana pode ocorrer tanto pelo mecanismo de convecção, quanto pelo mecanismo de difusão. A morfologia da membrana define, também, os princípios em que se baseiam a sua capacidade seletiva (Habert *et al.*, 2006).

As membranas comerciais são sintéticas e, em sua grande maioria, são preparadas a partir de materiais poliméricos com as mais variadas características físico-químicas. Em menor frequência, são também sintetizadas com materiais inorgânicos (cerâmicos ou metálicos), porém, devido ao seu alto custo, são aplicadas a processos muito específicos envolvendo produtos de alto valor agregado e/ou condições severas de operação (Baker, 2004; Habert *et al.*, 2006).

As membranas podem ser classificadas em duas categorias: densas e porosas, podendo ser molecularmente homogêneas, isto é, completamente uniforme em composição e estrutura, ou química ou fisicamente heterogêneas, contendo orifícios ou poros de dimensões finitas ou consistindo em alguma forma de estrutura em camadas (Baker, 2004). Tanto as membranas densas quanto as porosas podem ser isotrópicas ou anisotrópicas, ou seja, podem ou não apresentar as mesmas características morfológicas ao longo da sua espessura. As membranas anisotrópicas se caracterizam por uma região superior muito fina, aproximadamente 1 micrômetro (μm), denominada por pele ou camada seletiva (com poros ou não), suportada em uma estrutura porosa. Quando ambas as regiões são constituídas por um único material a membrana é do tipo anisotrópica integral. Caso materiais diferentes sejam empregados no preparo de cada região a membrana será do tipo anisotrópica composta (Habert *et al.*, 2006).

No caso de membranas densas, as características físico-químicas envolvendo o polímero utilizado e as substâncias a serem separadas, bem como a espessura do filme polimérico, são parâmetros importantes. Porém, independentemente do tipo de membrana, propriedades de transporte como permeabilidade, bem como a sua capacidade seletiva, são utilizadas como parâmetros característicos. A permeabilidade corresponde ao fluxo ou taxa de permeação de um determinado gás

que passa através da membrana e a seletividade corresponde à preferência da membrana por possibilitar a passagem de uma determinada espécie em detrimento de outras (Baker, 2004; Habert *et al.*, 2006). Essas propriedades serão discutidas em mais detalhes nas próximas seções.

Os processos de separação com membranas, de forma geral, são capazes de contornar as limitações dos processos convencionais e apresentam vantagens como: alta eficiência energética, baixo custo de capital, facilidade de operação e manutenção e alta densidade de empacotamento, com área requerida reduzida (Scholz; Melin; Wessling, 2013). Porém, os processos de separação com membranas, principalmente aqueles baseados no mecanismo de sorção/difusão, apresentam uma desvantagem: a existência de um *trade-off* entre a seletividade e a permeabilidade que será melhor discutida nas próximas sessões, assim como o tempo de vida útil da membrana que pode influenciar nos custos de manutenção (Cerveira, 2016).

Atualmente, a permeação de gases é um tipo de processo de separação por membranas bastante utilizado por ser uma área de considerável interesse em pesquisa e o número de aplicações está se expandindo rapidamente. Esse processo compete com as técnicas clássicas, sendo sua aplicação dependente de análise econômica e viabilidade técnica (Gkotsis *et al.*, 2023; Habert *et al.*, 2006; Kárászová; Sedláková; Izák, 2015).

Nesse processo, uma mistura de gases escoia paralelamente ao longo da superfície de uma membrana ao mesmo tempo que suas moléculas são seletivamente estimuladas a atravessá-la devido a um gradiente de pressão ao longo da sua espessura e da ação diferenciada imposta pelo mecanismo de sorção/difusão a cada espécie química presente na corrente alimentada (Baker, 2004). Esta operação unitária tornou-se relevante para a recuperação de gases valiosos e para a mitigação da poluição atmosférica e oferece várias vantagens sobre os métodos convencionais de separação de gases (Soto *et al.*, 2022).

2.1.1. Permeação de gases

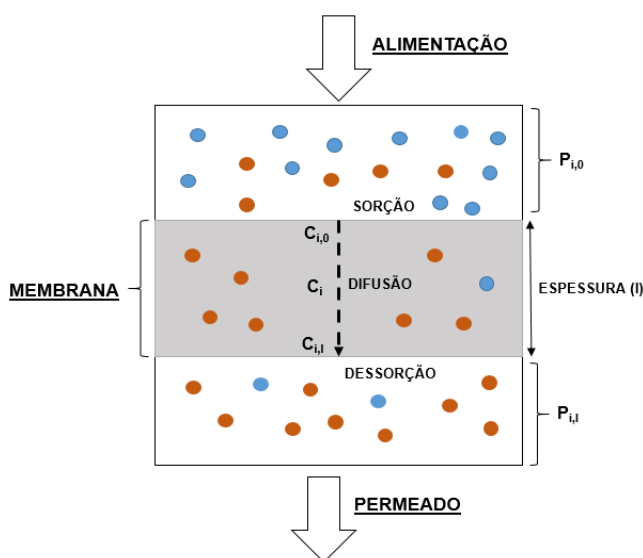
A permeação de gases é um processo de separação por membranas que consiste na separação dos componentes de uma mistura de acordo com a diferença de permeabilidade das espécies através de um filme fino seletivo. A permeabilidade de uma determinada espécie química em um material sólido denso (ex.: filme fino que compõe a pele seletiva de uma membrana anisotrópica composta ou integral) é o produto do seu coeficiente de sorção, que traduz o coeficiente de equilíbrio termodinâmico entre a pressão parcial do componente na mistura gasosa e sua concentração molar na fase sólida densa (pele densa da membrana), ambas grandezas medidas em uma das interfaces entre a pele seletiva e a mistura gasosa (corrente de concentrado ou permeado), e do seu coeficiente de difusão no material que compõe a pele seletiva da membrana, que traduz a facilidade que este meio oferece à passagem de cada componente ao longo da sua espessura. Desta forma, assumindo regime permanente e fluxo calculado pela 1ª Lei de Fick, a permeabilidade de um gás pela membrana representa o parâmetro de proporcionalidade entre o fluxo molar de cada componente através do corte transversal da membrana e seu gradiente de pressão parcial transmembrana (Baker, 2004).

Comercialmente, as membranas poliméricas densas são as mais utilizadas e a separação dos gases ocorre por um mecanismo conhecido como sorção-difusão (Figura 2). A capacidade seletiva depende da afinidade das diferentes espécies com o material da membrana e da difusão através pele densa polimérica. Primeiramente, o gás se solubiliza na matriz polimérica (etapa termodinâmica) e depois difunde-se através desta devido ao gradiente de concentração (etapa cinética), até atingir o lado do permeado, onde é dessorvido, em que se estabelece outra condição de equilíbrio termodinâmico devido as condições distintas da corrente de permeado. Devido às baixas pressões utilizadas no lado do permeado e baixa solubilidade de gases em polímeros, utiliza-se por hipótese, o mesmo valor de coeficiente de sorção para descrever as relações de equilíbrio termodinâmico em ambos os lados da pele seletiva da membrana. Em sistemas mais complexos, quando se observam fenômenos de plastificação, outras abordagens termodinâmicas são necessárias para uma modelagem mais realista. Nesses casos, os valores de permeabilidade e

seletividade ideal tornam-se apenas valores qualitativos de referência em avaliações preliminares de desempenho para fins de comparação de diferentes materiais. Ainda em uma abordagem simplificada, o coeficiente de difusão dos gases no material da pele seletiva também é assumido constante ao longo do seu corte transversal, porém, quanto mais solúvel for o gás no polímero, maior será o inchamento da pele e, conseqüentemente, mais pronunciado serão os efeitos de plastificação. Tais efeitos se traduzem tanto na relação entre os coeficientes de difusão e sorção (e na permeabilidade) e as pressões parciais dos gases na corrente de alimentação, quanto nas suas propriedades mecânicas, que traduzem a redução das restrições à mobilidade segmental devido ao aumento dos espaços intersticiais entre os segmentos da cadeia polimérica (Baker, 2004; Habert *et al.*, 2006).

Resumidamente, as principais variáveis envolvidas no mecanismo de transporte por sorção-difusão são a temperatura, as pressões das correntes de alimentação e permeado, a composição da corrente de alimentação, a massa molar, o tamanho e forma molecular das espécies permeantes, a interação polímero/gás, a cristalinidade e a mobilidade segmental do material polimérico formador da pele seletiva da membrana. A sorção está associada a aspectos termodinâmicos (incorporação da molécula no polímero), enquanto a difusão está associada a fatores cinéticos (mobilidade da molécula no polímero) (Habert *et al.*, 2006).

Figura 2 - Mecanismo de sorção-difusão.



Legenda: $p_{i,0}$ – pressão parcial do gás i no lado da alimentação; $p_{i,l}$ – pressão parcial do gás i no lado do permeado; l – espessura da membrana; $C_{i,0}$ – concentração do gás i na membrana em equilíbrio com $p_{i,0}$; $C_{i,l}$ – concentração do gás i na membrana em equilíbrio com $p_{i,l}$.

Fonte: O autor, 2023.

Analisando um volume de controle na pele seletiva da membrana, pode-se aplicar um balanço de massa para o componente gasoso assumindo regime permanente, uma vez que as condições são mantidas constantes em ambos os lados da membrana. Como o gradiente de concentração ao longo da espessura da pele é muito maior que os gradientes nas demais direções, pode-se aproximar a modelagem para uma abordagem unidirecional. Como não há reação química nesse volume de controle, tem-se que a derivada do fluxo total na direção do gradiente é nula e, portanto, o fluxo ao longo da espessura da pele é constante. Assumindo que o transporte é dominado pelo termo difusivo e que, na ausência do fenômeno de plastificação, o coeficiente de difusão pode ser assumido constante, pode-se aplicar a Lei de Fick para representar o fluxo transmembrana. Como a solubilidade de gases em polímeros é considerada baixa (pelo menos nos casos, onde não se observa os fenômenos de plastificação), podemos assumir a concentração total do meio (C) também constante. Assim, chega-se a Equação 1 (Baker, 2004; Cremasco, 2009).

$$J_{i,z} = -D_i \frac{dC_i}{dz} \quad (1)$$

Na Equação (1), $J_{i,z}$ o fluxo ($\text{g}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$) total do gás i ao longo do eixo z da espessura da membrana, D_i o coeficiente de difusão (cm^2/s) através da membrana (que mede a mobilidade das moléculas individuais), C_i a concentração do gás i na membrana (g/cm^3) e o termo dC_i/dz o gradiente de concentração do componente i . O sinal negativo mostra que mesmo que a direção da difusão o mesmo do gradiente de concentração, o sentido do transporte é contrário.

Admitindo-se uma relação linear de equilíbrio termodinâmico entre a concentração do componente no meio polimérico (pele seletiva) (C_i) e sua pressão parcial na fase vapor (p_i), define-se o coeficiente de sorção de um gás i (S_i) na membrana conforme a Equação 2:

$$S_i = \frac{C_i}{p_i} \quad (2)$$

A pressão parcial p_i é a diferença da pressão parcial no lado da alimentação $p_{i,0}$ em $z = 0$ e a pressão parcial no lado do permeado $p_{i,l}$ em $z = l$. Considerando que o coeficiente de sorção é o mesmo para ambos os lados e realizando a integração da Equação (1), chega-se a Equação (3).

$$J_i = \frac{D_i S_i (p_{i,0} - p_{i,l})}{l} \quad (3)$$

A separação dos componentes está diretamente relacionada às diferenças das taxas de transporte dos diferentes componentes através da membrana, que são funções do produto da difusividade e da solubilidade de cada gás no material da membrana. Este produto ($D_i S_i$) é denominado por coeficiente de permeabilidade (P_i) chegando à Equação 4:

$$P_i = D_i S_i \quad (4)$$

A permeabilidade é comumente expressa em Barrer, definida como:

$$1 \text{ Barrer} = 1.10^{-10} \frac{\text{cm}^3(\text{CNTP}) \cdot \text{cm}}{\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg}}$$

Substituindo a Equação 4 na Equação 3, o fluxo total passa a ser dado pela Equação 5.

$$J_i = \frac{P_i (p_{i,0} - p_{i,l})}{l} \quad (5)$$

A Equação 5, fundamental na descrição do transporte de gases através de uma matriz polimérica, mostra que o fluxo de um componente através da membrana é proporcional ao seu diferencial de pressão parcial existente entre os lados de alimentação e permeado e inversamente proporcional à espessura da membrana.

Uma medida preliminar da capacidade da membrana em separar dois gases i e j é baseada na razão de suas permeabilidades como gás puro denominada por seletividade ideal (Equação 6). A seletividade ideal ($\alpha_{i,j}^{id}$) auxilia na seleção da membrana mais promissora. A razão D_i/D_j é denominada seletividade de difusão, sendo mais influenciada pela diferença de tamanho das espécies permeantes, e a razão S_i/S_j é denominada seletividade de sorção, sendo mais influenciada pela diferença de volatilidade e afinidade química das espécies permeantes pela matriz polimérica.

$$\alpha_{i,j}^{id} \frac{P_i}{P_j} = \left(\frac{D_i}{D_j} \right) \left(\frac{S_i}{S_j} \right) \quad (6)$$

A seletividade ideal difere da seletividade real ($\alpha_{i,j}$), pois esta última é obtida em experimentos de permeação de misturas e expressa o enriquecimento da corrente de permeado em relação ao componente de interesse em relação a sua razão de composições imposta pela corrente de alimentação (Equação 7):

$$\alpha_{i,j} = \frac{y_i/y_j}{x_i/x_j} \quad (7)$$

Sendo y_i e y_j as composições molares no lado do permeado e x_i e x_j as composições molares no lado da alimentação para os componentes i e j , respectivamente. Esta seletividade, denominada por seletividade real ou apenas seletividade, mede a capacidade seletiva da membrana em condições de processo, levando em conta o efeito de plastificação gerado pelo componente mais solúvel na membrana nas condições de operação.

Quanto mais solúvel no polímero formador da pele seletiva da membrana for o componente, maior será o seu inchamento durante o processo. A separação das cadeias provocada por esse inchamento produz um efeito que pode aumentar a permeabilidade dos demais componentes envolvidos, diminuindo a seletividade da

membrana quando comparada à sua seletividade ideal. Este fenômeno é denominado como plastificação e é caracterizado pelo aumento da mobilidade das cadeias poliméricas devido ao inchamento da pele seletiva. Este fenômeno favorece a difusão de todos os gases, influenciando de forma negativa na seletividade do processo (George *et al.*, 2016; Scholz; Melin; Wessling, 2013).

A seletividade de gás puro é muito utilizada na seleção de materiais para uma dada separação, porém, para a separação de misturas CO_2/CH_4 , o fenômeno de plastificação é frequentemente observado, dificultando a análise baseada apenas nesse parâmetro. A alta pressão parcial de CO_2 causa sorção significativa de CO_2 na matriz polimérica, levando à plastificação. Assim, o transporte de massa do CH_4 através da membrana é aumentado muito acima do valor observado na sua permeação como gás puro. Como resultado, as seletividades medidas com misturas de gases são mais baixas do que aquelas calculadas a partir de dados de gás puro (Baker, 2004; George *et al.*, 2016; Scholz; Melin; Wessling, 2013).

Os polímeros podem ser elastoméricos e vítreos. Em um polímero elastomérico, os segmentos da estrutura do polímero têm energia térmica suficiente para girar livremente em torno das ligações simples da sua cadeia principal, tornando o polímero macio e elástico, pois tal grau de liberdade permite ao material se deformar quando estimulado por uma tensão. O movimento térmico desses segmentos também leva a altos coeficientes de difusão do permeante. As moléculas permeantes, motivadas por seu gradiente de potencial químico, forçam a nanoestrutura do polímero visando garantir volume livre suficientemente grande para um salto difusional. Quanto maior a mobilidade segmental das cadeias poliméricas, menor será a energia necessária para um salto no sentido contrário aos gradientes de potencial químico e, conseqüentemente, maior será o coeficiente de difusão dos gases pela pele seletiva da membrana. Por se tratar de um efeito característico do meio de transporte, polímeros elastoméricos não garantem seletividade de difusão para o processo de separação, que será governado pela seletividade de sorção (Baker, 2004; Habert *et al.*, 2006; Mulder, 1996).

Por outro lado, em um polímero vítreo, o impedimento histórico ao longo da estrutura polimérica, produzido por ligações insaturadas, segmentos cíclicos e grupos laterais volumosos e/ou envolvidos em fortes redes de interação intermolecular, restringe a rotação dos segmentos poliméricos em torno de suas ligações simples da cadeia principal. Tais restrições resultam em um polímero rígido

e resistente a tensões externas, com poucas flutuações estruturais devido ao movimento térmico. A elevada energia de ativação necessária para a flutuação do volume livre do meio de transporte se traduz em baixos valores de coeficientes de difusão. Como o caminho disponível para o transporte das moléculas penetrantes é estabelecido pela nanoestrutura rígida da pele seletiva, a separação pode ser controlada pela diferença de tamanho das espécies presentes em relação à distribuição de tamanho de volumes livres estabelecida no processo de síntese da membrana. Neste caso, ambas as seletividades de difusão e de sorção influenciam na separação. Se a temperatura de um polímero vítreo puro for elevada até o ponto em que a energia térmica é suficiente para superar as restrições impostas pelo impedimento histórico que limita a rotação dos segmentos da estrutura do polímero, tem-se uma transição de fase de segunda ordem caracterizada por essa temperatura de transição, que é denominada temperatura de transição vítrea (T_g). Quanto mais próxima a operação estiver desta condição térmica, menor será a influência da seletividade de difusão na separação dos gases pela membrana (Baker, 2004).

Para uma dada membrana, o coeficiente de difusão dos gases pela pele seletiva diminui quando o tamanho molecular aumenta, pois moléculas grandes demandam maiores volumes livres para um salto difusional. Portanto, a seletividade devida à diferença de tamanho dos componentes da mistura alimentada será mais pronunciada quanto menos flexível forem as cadeias e mais estreita for a distribuição de tamanho de volume livre do polímero. Os coeficientes de difusão em materiais vítreos decrescem muito mais rapidamente com o aumento do tamanho do permeante, quando comparados aos coeficientes de difusão em materiais elastoméricos (Baker, 2004; Silva, 2013). A abordagem de volume livre pode ser usada para descrever esse processo de difusão. Uma molécula, ao difundir, mantém-se vibrando na sua posição inicial de equilíbrio devido à sua energia cinética. Quando esta vibração, dependendo da temperatura, for suficientemente elevada, a molécula salta para uma nova posição de equilíbrio completando um salto difusional na estrutura polimérica. A plastificação reduz a barreira energética para este salto difusional. A facilidade para uma molécula permeante encontrar uma nova distribuição dependerá também da composição do sistema polimérico. Quanto maior for a solubilidade dos gases na pele seletiva da membrana, maior será seu

inchamento e mais pronunciado serão os efeitos de plastificação (Baker, 2004; Habert *et al.*, 2006).

A razão S_i/S_j , é a relação entre os coeficientes de solubilidade dos dois gases e é denominada por seletividade devida à sorção. Esta seletividade é governada principalmente pelas diferenças observadas nos valores de pressão de saturação dos gases e pela diferença de intensidade das redes de interações intermoleculares que os gases promovem com os grupos funcionais da cadeia polimérica. Os fatores que afetam a sorção de cada gás na pele seletiva da membrana são, portanto, aqueles que influenciam sua condensabilidade e suas interações físico-químicas com o polímero: tamanho e forma, que definem seu diâmetro cinético e as estruturas químicas das moléculas permeantes e do polímero (polaridade e/ou polarizabilidade, acidez/basicidade, entre outros) que definirão as redes de interação possíveis entre os componentes da mistura gasosa alimentada e o material da pele seletiva (Baker, 2004; Habert *et al.*, 2006).

Resumidamente, nos polímeros vítreos a etapa da difusão é usualmente dominante. Por isso, a permeabilidade decresce com o aumento do tamanho da molécula, permeando preferencialmente moléculas pequenas. Em polímeros elastoméricos, a sorção é dominante, logo a permeabilidade aumenta com o tamanho das moléculas (Baker, 2004).

A etapa de sorção está relacionada ao equilíbrio termodinâmico entre as fases gasosa e polimérica (pele seletiva da membrana). Do ponto de vista entálpico, a sorção depende da afinidade gás/polímero, ou seja, quanto maior a afinidade maior será a quantidade de moléculas de gás próximas aos grupos funcionais da matriz polimérica e, com isso, haverá menor agitação térmica das moléculas de gás, pois as mesmas irão interagir com o polímero e criando uma adsorção naquela região. Do ponto de vista entrópico, a sorção depende do tamanho e distribuição do volume livre do polímero, a forma e o tamanho do permeante e o tempo de relaxação do polímero (tempo que o polímero leva para reorganizar as cadeias e abrir um espaço maior para acomodar mais gás), que irá depender da mobilidade segmental, do nível de pressão e da proximidade de sua temperatura crítica em relação à temperatura de operação. Com o aumento de temperatura, ocorre um aumento na mobilidade segmental das cadeias poliméricas facilitando a

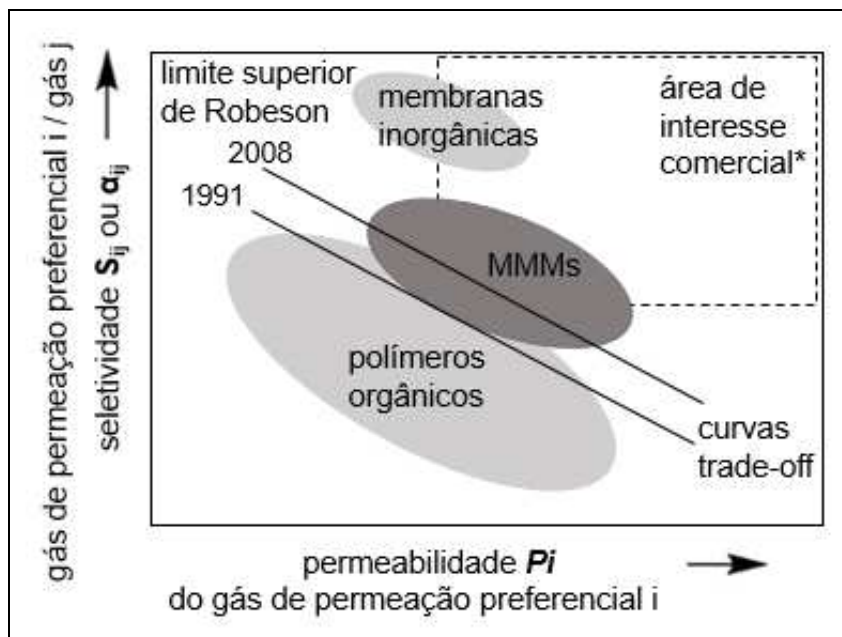
solubilização, enquanto o gás torna-se menos condensável (Habert *et al.*, 2006), assim o efeito de temperatura não é monotônico.

Analisando as correntes envolvidas na purificação (remoção de gases ácidos) do gás natural ou do biogás, o dióxido de carbono (CO_2) e o metano (CH_4) apresentam diâmetros cinéticos iguais a 3,30 e 3,82 Å, respectivamente, sendo o CO_2 o componente que apresenta o menor diâmetro cinético, e, conseqüentemente, o maior coeficiente de difusão (Baker, 2004; Habert *et al.*, 2006; Yang *et al.*, 2008). Além disso, quando comparado aos demais hidrocarbonetos leves e ao nitrogênio, o CO_2 é a única molécula nestas correntes que apresenta momento de quadrupolo. Sua polarizabilidade também pode ser explorada na etapa de sorção na pele seletiva da membrana, quando essas possuem grupos polares na sua estrutura, tais como hidroxilas, carbonilas, carboxilas e aminas (Alcheikhhamdom; Hoorfar, 2017).

Como visto, além da busca por alta permeabilidade, é essencial aplicar polímeros com alta seletividade, bem como alta resistência à plastificação. Porém, existe uma relação inversa (*trade-off*) entre permeabilidade e seletividade, ou seja, uma seletividade elevada está normalmente associada a baixa permeabilidade e vice-versa, sendo o principal obstáculo enfrentado pelas membranas poliméricas (George *et al.*, 2016; Jeon; Lee, 2015).

Robeson (1991) apresentou, pela primeira vez, diagramas de desempenho de diferentes membranas em termos de permeabilidade do CO_2 *versus* sua seletividade ideal em relação outras moléculas (tais como CH_4 e N_2) utilizando os dados disponíveis literatura. O *trade-off* se traduziu por uma linha limite quando os dados são apresentados na forma do logaritmo da seletividade *versus* o logaritmo da permeabilidade. Esta linha, denominada por *Robeson Upper Bound*, tem sido utilizado na literatura para apontar novos materiais combinando fator de separação e valores de permeabilidade promissores para uma dada separação. A linha de *upperbound* é o limite superior dos melhores desempenhos obtidos até um determinado momento histórico. Na Figura 3, é apresentado o limite superior para a separação CO_2/CH_4 , sendo os materiais mais próximos a *upperbound* os polímeros orgânicos, membranas de matriz mista (MMMs) e membranas inorgânicas.

Figura 3 - Limite superior para CO₂/CH₄.



Fonte: Adaptado de Dechnik *et al.*, 2017.

De fato, o aumento da permeabilidade sem comprometer a seletividade é normalmente considerado uma das principais rotas alvo para expandir a participação no mercado de materiais de membrana para separação de gás. Atualmente, a pesquisa está focada no desenvolvimento de novos materiais poliméricos capazes de exceder tais limites para os pares de gases mais relevantes em processos de separação. Novas membranas com permeabilidades e seletividades crescentes, desempenho melhorado e estáveis durante a separação de gases em longas campanhas de operação, envolvem também identificar, acompanhar e propor modificações capazes de mitigar os problemas de envelhecimento físico (*aging*) e plastificação (Adewole *et al.*, 2013; Soto *et al.*, 2022). O *aging* é consequência da reorganização das cadeias de polímero que encontram uma configuração termodinamicamente mais estável e compactada após ciclos de inchamento e dessorção com gases solúveis em sua estrutura. Este fenômeno se traduz pela queda da permeabilidade dos gases ao longo de operações mais longas ou pela baixa reprodutibilidade em ensaios de permeação laboratoriais.

2.2. Materiais para membranas de separação de CO₂

De acordo com a literatura, é razoável adaptar as membranas de permeação de gás aplicadas no tratamento do gás natural para o tratamento do biogás uma vez que as misturas de gases envolvidas são semelhantes e tanto materiais poliméricos quanto materiais inorgânicos podem ser usados. Porém, membranas poliméricas tem aplicabilidade mais difundida devido à facilidade de processamento, custos relativamente mais baixos e sua ampla diversidade de estruturas químicas com diferentes propriedades físicas e físico-químicas (Scholz; Melin; Wessling, 2013; Cardoso *et al.*, 2022).

As membranas poliméricas mais utilizadas comercialmente são preparadas com materiais orgânicos, tais como acetato de celulose (etanoato de celulose), polissufona (poli(éter sulfona) e poliimida, mesmo apresentando seletividade moderada para separação CO₂/CH₄ (Angelidaki *et al.*, 2018; Baker, 2001; Gkotsis *et al.*, 2023; Jeon; Lee, 2015; Scholz; Melin; Wessling, 2013; Soto *et al.*, 2022).

A membrana de acetato de celulose foi a primeira membrana polimérica a ser comercializada para tais fins, devido ao seu baixo custo, matéria-prima renovável e abundante (celulose) e à sua capacidade de separação. Por outro lado, essas membranas são sensíveis ao vapor de água e aos hidrocarbonetos mais pesados frequentemente encontrados em baixos teores em correntes de gás natural e biogás. Este problema repercute ainda mais em pressões operacionais mais elevadas, comumente encontradas no tratamento do gás natural. A polissufona é um dos polímeros mais investigados para processos de separação de gases por apresentar baixo custo, alta resistência química e boas propriedades mecânicas, porém sua permeabilidade ao CO₂ é baixa. Já a poli-imida é um material altamente cristalino com alta seletividade e altas estabilidades mecânica e térmica, porém apresenta baixa permeabilidade e custos elevados (Donohue; Minhas; Lee, 1989; Ellig; Althouse; Mccandless, 1980; Gkotsis *et al.*, 2023; Houde *et al.*, 1996; Röhr; Wimmerstedt, 1990).

Apesar da expansão dos estudos e das membranas poliméricas desenvolvidas até o presente momento, o número de polímeros com uso industrial para essa aplicação é limitado. A maioria dos campos industriais exige membranas com elevadas resistências mecânica, térmica e química, além de altas

permeabilidade, durabilidade e seletividade. Atualmente, muitas pesquisas têm focado na síntese de novos polímeros que permitam aliar altas seletividades a altas permeabilidades. Algumas das abordagens mais promissoras são: membranas de transporte facilitado, membranas de matriz mista, materiais que incorporam os efeitos sinérgicos de diferentes polímeros misturados (blendas), ou de diferentes segmentos em uma mesma cadeia polimérica (copolímeros), ou ainda de polímeros com moléculas menores (plastificantes, líquidos iônicos ou solventes eutéticos, entre outros) (Ahmad *et al.*, 2021; Cardoso *et al.*, 2022; Cerveira, 2016).

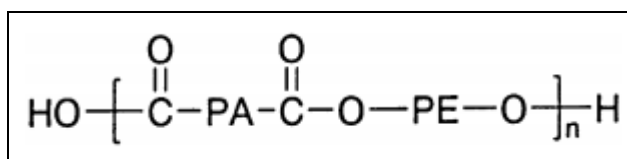
As membranas de transporte facilitado são de interesse devido ao seu potencial de atingir alta seletividade sem sacrificar a permeabilidade. Esse tipo de membrana se baseia nas reações reversíveis entre o “transportador” e o CO_2 nas membranas. Os transportadores reativos ao CO_2 incorporados à membrana criam mecanismos de difusão facilitada em adição ao mecanismo de sorção-difusão das membranas de permeação de gás. Os transportadores, que podem ser móveis ou fixos, reagem reversivelmente com o CO_2 dissolvido no lado da alimentação para formar complexos transportadores de CO_2 , que são transportados através da membrana e liberados no lado de baixa pressão (permeado), no sentido da força motriz (Cerveira, 2016; Rafiq; Deng; Hägg, 2016; Zhang *et al.*, 2013).

As membranas de matriz mista (MMMs) são membranas heterogêneas compostas de um material inorgânico sólido ou líquido orgânico na forma de partículas ou gotas, respectivamente, em nano ou microescala, encapsulados pela matriz polimérica (fase contínua). Devido aos mecanismos distintos de transporte observados nas duas fases formadas nas MMMs, membranas de matriz mista podem ser consideradas uma abordagem revolucionária para aumentar ao mesmo tempo a permeabilidade e a seletividade do CO_2 (Cerveira, 2016; Yang *et al.*, 2008; Zhang *et al.*, 2013).

Os copolímeros em bloco segmentados de poli(éter-bloco-amida) são materiais mais conhecidos sob a marca PEBAX® (Figura 4), que oferecem excelentes propriedades para membranas separadoras de CO_2 , além de serem amplamente acessíveis e baratos. São elastômeros termoplásticos que combinam cadeias lineares dos segmentos de poliamida (PA) rígidos, geralmente nylon 6 (PA6) ou nylon 12 (PA12), que conferem resistência mecânica, com segmentos de poliéter (PE) flexíveis, geralmente poli(óxido de etileno) (PEO) ou poli(óxido de tetrametileno) (PTMO), que oferecem alta permeabilidade devido à maior mobilidade da cadeia da

ligação éter. Além disso, a presença de grupos polares em polímeros aumenta a afinidade do CO₂ com a matriz polimérica, sendo uma forma eficiente de aumentar a eficiência da separação de CO₂ de gases apolares. Com isso, as ligações éter do PEBAX[®] possuem uma afinidade considerável com as moléculas de CO₂, uma vez que contém ligações polares (Bondar; Freeman; Pinnau, 1999; Jomekian *et al.*, 2016; Kim; Ha; Lee, 2001).

Figura 4 - Estrutura geral do PEBAX[®].



Fonte: Kim; Ha; Lee, 2001.

Bondar *et al.* (1999) investigaram as propriedades de sorção de diferentes gases através de uma série de copolímeros PEBAX[®], sendo eles o PEBAX[®] 2533 (80 % PTMO/PA-12), o PEBAX[®] 4011 (57 % PEO/PA-6), o PEBAX[®] 1074 (55 % PEO/PA-12) e o PEBAX[®] 4033 (53 % PTMO/PA-12). Em seus estudos, observaram que as propriedades de sorção de gases sugerem fortes interações favoráveis entre o CO₂ e as ligações polares no material, o que resulta em níveis muito altos de CO₂/gás apolar. As propriedades de solubilidade apresentam forte dependência em relação à quantidade de PE no copolímero em bloco e na polaridade dos elementos. À medida que a composição de PE aumenta, a solubilidade do gás aumenta, o que se deve à forte afinidade entre as ligações de carbonilas polares nos blocos de PE e as moléculas de gás CO₂ quadrupolares.

Kim *et al.* (2001) investigaram o efeito da composição química e da morfologia dos copolímeros da série PEBAX[®] no comportamento de permeação de misturas de gases polares/apolares. Os PEBAX[®] utilizado neste estudo são o 2533 (80 % PTMO/PA12), 3533 (60 % PTMO/PA12), 4033 (54 % PTMO/PA12) e 1657 (60 % PEO/PA6). Nesse estudo, foi possível observar que à medida que a proporção de PA no copolímero em bloco aumenta, os caminhos de fluxo para a difusão do gás se tornam mais restritos. Além disso, verificou-se que a composição do PE e a permeabilidade ao CO₂ estavam diretamente correlacionadas. Os desempenhos de separação dos três copolímeros PEBAX[®] neste estudo estão próximos da região comercialmente atrativa no diagrama de Robeson, com permeabilidade ao CO₂

acima de 100 barrer e seletividade CO_2/N_2 acima de 60. Sendo assim, pode-se afirmar que a alta permeabilidade e seletividade de gases polares através do copolímero PEBAX[®] são atribuídas à forte afinidade com o bloco PE no PEBAX[®].

O mesmo comportamento foi observado por Okamoto *et al.* (1995). Uma série de copolímeros PEBAX[®] foi preparada para investigar as propriedades de permeação para separação de gases polares/apolares. Os pesquisadores observaram que a permeação de gás ocorre através dos microdomínios do segmento de poliéter, enquanto os microdomínios dos segmentos de poliamida contribuem para as propriedades mecânicas e capacidade de formação de filme. Copolímeros à base PEO apresentaram excelente separação de CO_2 , com permeabilidades de 140 barrer e seletividades de até 70. Também foi comprovado que o alto desempenho é atribuído à alta afinidade do CO_2 com os segmentos de PEO.

Armstrong *et al.* (2012) avaliaram uma série de copolímeros PEBAX[®], concluindo que esses copolímeros são possíveis candidatos para aplicações de separação de gases devido à sua alta permeabilidade em relação aos polímeros atualmente usados comercialmente e boa seletividade para gases ácidos, como CO_2 . Dentre essa série de copolímeros estudados foi relatado que o PEBAX[®] 2533 foi o copolímero que apresentou maior permeabilidade ao CO_2 .

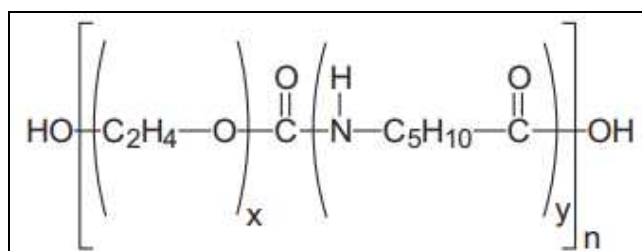
Dentre os graus de PEBAX[®] que diferem no tipo de poliéter e poliamida, o PEBAX[®] 1657 e PEBAX[®] 2533 são os mais convencionais, amplamente acessíveis e baratos, além de mostrarem resultados promissores para a separação CO_2/CH_4 (Armstrong *et al.*, 2012; Bondar; Freeman; Pinnau, 1999; Jomekian *et al.*, 2016; Kim; Ha; Lee, 2001; Okamoto *et al.*, 1995).

2.2.1. PEBAX[®] 1657 e PEBAX[®] 2533

O copolímero PEBAX[®] 1657 é composto por 40 % de poliamida (PA6) e 60 % de poli(óxido de etileno) (PEO). A Figura 5 mostra a fórmula química do copolímero PEBAX[®] 1657 (Khalilnejad, 2015). O PEBAX[®] 1657 foi selecionado como um material promissor para fabricação de membranas devido aos seus atributos desejáveis, como sua alta durabilidade, flexibilidade, resistências mecânica e

térmica, seletividade favorável para tratamento de gases ácidos e gases polares-apolares, como CO₂/CH₄ (Bondar; Freeman; Pinnau, 1999; Ghadimi *et al.*, 2014; Isanejad; Azizi; Mohammadi, 2017; Jomekian *et al.*, 2016; Kim; Ha; Lee, 2001; Ren *et al.*, 2012; Zarshenas; Raisi; Aroujalian, 2016).

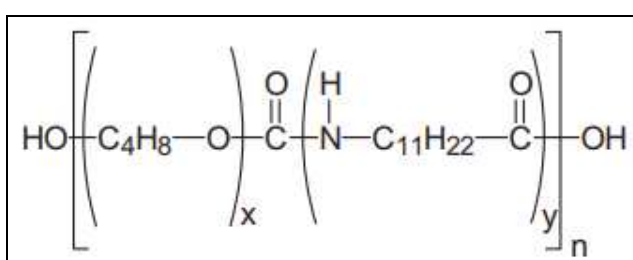
Figura 5 - Estrutura do PEBAX® 1657.



Fonte: Bernardo *et al.*, 2012.

A Figura 6 mostra a estrutura do PEBAX® 2533, que é composto por 20 % de poliamida (PA12) e 80 % de poli(óxido de tetrametileno) (PTMO), possuindo uma forte afinidade por moléculas polares e desempenho satisfatório na separação de pares de gases facilmente polarizados e aqueles sem momento de quadrípolo, tais como: CO₂/CH₄, SO₂/N₂, CO₂/H₂ e CO₂/N₂ (Casadei *et al.*, 2020; Zhang; Wang; Huang, 2022).

Figura 6 - Estrutura do PEBAX® 2533.



Fonte: Bernardo *et al.*, 2012.

Como o copolímero em bloco PEBAX® apresenta características interessantes e promissoras, como flexibilidade e processabilidade, além de sua afinidade pelo CO₂, pesquisadores vêm investigando diferentes métodos para melhorar o desempenho de separação de membranas baseadas nessa classe de polímero. A mistura desse copolímero com moléculas menores é uma dessas abordagens promissoras (Estahbanati; Omidkhah; Amooghin, 2017).

2.2.2. Líquidos iônicos

O uso de líquidos iônicos é uma alternativa promissora para melhorar as propriedades das membranas poliméricas, podendo levar a uma maior permeabilidade de diferentes gases, como o CO₂. O transporte de massa é geralmente muito mais rápido em líquidos iônicos do que em materiais poliméricos, permitindo assim fluxos mais altos através da membrana e uma separação mais rápida e eficaz (Bernardo *et al.*, 2012; Estahbanati; Omidkhah; Amooghin, 2017).

Um líquido iônico (LI) é definido como um sal, com um cátion orgânico e um ânion orgânico ou inorgânico, que se encontra no estado líquido à temperatura ambiente ou abaixo de 100 °C, devido às fracas interações intermoleculares e ao impedimento estérico ao empacotamento de seus íons (Mattedi *et al.*, 2011). A combinação de diferentes tipos de cátions e ânions oferece um grande número de alternativas de compostos que permitem o projeto de solventes para aplicações específicas de tarefas levando a processos e produtos mais eficientes e sustentáveis (Wojnarowska; Paluch, 2015).

Os LIs têm uma combinação única de propriedades físico-químicas, como alta solubilidade de CO₂, alta seletividade, baixa volatilidade, viscosidade e estrutura projetável para ajustar as propriedades químicas e físicas. A combinação desses recursos pode trazer novas oportunidades no uso de membranas baseadas em LIs em aplicações de separação de CO₂, que são mais eficientes em termos de energia e ecologicamente corretos em comparação com as tecnologias de separação comerciais atuais, apresentando destaque nos últimos anos, pois apresenta muitas vantagens, tais como: pressão de vapor desprezível, deixando-os menos inflamável e diminuindo os riscos de incêndio, o que significa que nenhuma poluição orgânica volátil é criada durante sua manipulação em operações industriais; maior estabilidade térmica; facilidade de reciclagem com demanda potencialmente menor de energia na etapa de regeneração do solvente e alto caráter de biodegradação (Ahmad *et al.*, 2021; Dai *et al.*, 2016b; Elwan; Mamlouk; Scott, 2021; Mattedi *et al.*, 2011; Nascimento, 2020b).

Líquidos iônicos podem ser de natureza prótica ou aprótica. Os líquidos iônicos próticos são formados pela transferência de prótons entre uma base e um ácido de Brønsted, enquanto os apróticos são formados pela transferência de um

grupo alquil, ou outro grupo de complexidade comparável, para a posição ocupada pelo próton em líquidos iônicos próticos (NASCIMENTO, 2020b). Os líquidos iônicos próticos são capazes de transportar prótons devido ao seu caráter ácido-base e à sua capacidade de formar ligações de hidrogênio e, além de serem baratos e de fácil obtenção, apresentam boa estabilidade térmica a longo prazo e mobilidade iônica. Com tais propriedades e baixo custo, os líquidos iônicos próticos mostram-se apropriados para o uso em membranas de permeação de gases (Hooshyari; Javanbakht; Adibi, 2016; Hunag *et al.*, 2014).

Com o objetivo de projetar líquidos iônicos para a purificação de gás natural, a solubilidade do CH₄ em diferentes líquidos iônicos e a seletividade CO₂/CH₄ e H₂S/CH₄ foram investigadas por Carvalho; Coutinho, 2011. Todos os LIs estudados apresentaram uma ampla faixa de seletividades CO₂/CH₄ e H₂S/CH₄, com destaque para o líquido iônico prótico propionato de N-metil-2-hidroxietilamina ([m-2HEA][Pr]) apresentando uma excelente seletividade CO₂/CH₄ de 45.

A solubilidade do CO₂ em LIs próticos foi avaliada por Mattedi *et al.* (2011), tendo sido relatado que a inclusão de um grupo metil no cátion leva a um aumento da solubilidade do CO₂. Além disso, o LI acetato de N-metil-2-hidroxietilamina ([m-2HEA][Ac]) se destacou pelo maior aumento da solubilidade do CO₂, indicando que este LI pode ser usado para separar seletivamente CO₂/CH₄. Além disso, Ahmad *et al.* (2021) também relataram que LIs à base de acetato são promissores, por possuírem baixa corrosividade, baixa toxicidade e biodegradabilidade favorável juntamente à sua alta solubilidade ao CO₂.

Líquidos iônicos têm sido citados em diversos estudos como aditivos de membrana para separação (Fam *et al.*, 2017; Gao *et al.*, 2018; Lim *et al.*, 2019; Mustafa *et al.*, 2020; Nikolaeva *et al.*, 2018; Vroulias *et al.*, 2023). Uma nova membrana polimérica líquida iônica composta por polietersulfona (PES) e tetrafluoroborato de 1-etil-3-metilimidazólio [Emim][BF₄] foi sintetizada por Mustafa *et al.* (2020). Duas porcentagens em peso (10 e 20 %) do líquido iônico foram adicionadas à solução de PES. A morfologia das membranas não mostrou qualquer separação de fases, poros, vazios ou defeitos, apresentando boa compatibilidade do LI. No estudo de permeabilidade dos gases CO₂ e CH₄, a permeabilidade ao CO₂ para o filme de PES puro é 2,9 barrer, enquanto para os filmes de PES/[Emim][BF₄] 10 e 20 % é 51,12 e 115 barrer, respectivamente. Os pesquisadores concluíram que o uso de LI tem um impacto significativo na permeabilidade do CO₂, em que este se

difunde com maior facilidade no líquido iônico do que no polímero, pois o LI diminuiu a rigidez da matriz polimérica o que permitiu fácil difusão de CO₂.

Vroulias *et al.* (2023) incorporaram três LIs diferentes, tiocianato de 1-etil-3-metil-imidazólio [Emim][C(CN)₃], bis(trifluorometilsulfonil)imida de 1-hexil-3-metil-imidazólio [Hmim][TFSI] e bis(trifluorometilsulfonil)imida de 1-etil-3-metil-imidazólio [Emim][TFSI] em membranas de poli(óxido de etileno) (PEO) a fim de produzir membranas compostas para separação de CO₂. Todas as membranas fabricadas com 30 e 40 % de LI eram flexíveis e autoportantes. De acordo com o estudo da análise termogravimétrica dos filmes, foi possível verificar que as interações eletrostáticas mais fortes entre o copolímero e o líquido iônico contendo cátions imidazólio com menor comprimento de cadeia alquímica ([Emim]) retarda a decomposição do filme. O efeito da natureza aniônica também foi investigado. Entre as membranas compostas contendo 30 % de LI, a que contém o ânion [TFSI] apresenta maior estabilidade térmica. Na morfologia, todas as membranas apresentaram-se lisas, densas e sem separação de fases, sugerindo que os LIs foram uniformemente distribuídos na matriz polimérica, obtendo estruturas homogêneas e não porosas. As propriedades de separação de gases (CO₂, CH₄ e H₂) também foram estudadas. O incremento de permeabilidade é mais significativo para o CO₂ devido à sua alta difusividade e solubilidade na matriz polimérica e no LI, respectivamente. Por esta razão, as seletividades ideais CO₂/CH₄ e CO₂/H₂ também são aumentadas com a adição de LIs, variando na faixa de 39 a 64. O efeito do teor de LI nas propriedades de separação de gases também foi estudado. A permeabilidade de todos os gases é significativamente aumentada pelo aumento da carga de LI na matriz polimérica. A membrana composta com 40 % do [Hmim][TFSI] atingiu a maior permeabilidade ao CO₂ de 46,1 barrer com correspondentes valores de seletividade ideal de 39 e 5,6 para CO₂/CH₄ e CO₂/H₂, respectivamente.

Membranas de polissulfona contendo o líquido iônico 1-etil-3-metilimidazólio tetrafluoroborato [Emim][BF₄] são fabricadas por Farrokhara; Darosti (2020). Com base na análise morfológica dos filmes, a adição do líquido iônico, que atua como plastificante, interrompe a integridade da membrana e leva a uma maior porosidade. Também foi verificado que, com o aumento do conteúdo de líquido iônico, a estabilidade térmica e a temperatura de degradação dos filmes de mistura diminuem. A adição de 10 a 40 % em peso do líquido iônico à membrana de polissulfona melhora a permeação do CO₂ de 30,4 a 98,3 % em comparação com a

membrana polimérica pura. Essa melhora se deve a maior afinidade de CO₂ ao LI e devido a formação de poros uniformes na estrutura da membrana. A seletividade também mostra a mesma tendência, com cerca de 300 % de aumento na membrana com 30 % de LI. Os desempenhos de membranas contendo 20, 30 e 40 % de líquido iônico superam o limite superior de Robeson e demonstram boa seletividade e permeabilidade ao CO₂.

Aproveitando as vantagens de líquidos iônicos com excelente seletividade ao CO₂, a incorporação desses LIs nas membranas de PEBAX[®] 1657 e PEBAX[®] 2533 é uma abordagem com potencial para a separação de CO₂. As estruturas dos LIs têm grande influência no desempenho da separação, afetando a solubilidade e difusividade do CO₂, que determinam diretamente a permeabilidade e a seletividade, sendo estes dois parâmetros críticos para avaliar o desempenho da separação de CO₂ das membranas (Gao *et al.*, 2018).

2.2.3. PEBAX[®] com líquidos iônicos

A influência de dois LIs próticos com diferentes ânions fenolato de tetrametilguanidina ([TMGH][PhO]) e imidazol de tetrametilguanidina ([TMGH][Im]) foi avaliada no desempenho da separação de CO₂ quando misturadas com PEBAX[®] 2533 (Jiang *et al.*, 2022). A permeabilidade ao CO₂ mostrou uma tendência crescente de 0 a 20 % em massa de conteúdo de LI devido a boa interação da molécula de CO₂ com o átomo de nitrogênio no anel imidazólico que promove o seu transporte. Resultados de caracterização mostraram que a incorporação de LIs afetou o comportamento de transição de fase e a cristalinidade dos segmentos de PE, o que influenciou na permeabilidade do CO₂.

Fam *et al.* (2017) estudaram o desempenho e a estabilidade operacional de membranas densas de PEBAX[®] 1657 com o LI tetrafluoroborato de 1-etil-3-metilimidazólio ([Emim][BF₄]) com até 80 % em massa de LI. A incorporação de ([Emim][BF₄]) na matriz PEBAX[®] 1657 foi inicialmente pensada para formar domínios PEO inchados de LI. O aumento nas permeabilidades ao gás das membranas em comparação com as membranas PEBAX[®] puras foi o resultado da diminuição na cristalinidade do polímero, confirmada por análise de DRX.

Li *et al.* (2017) investigaram os efeitos dos ânions dos LIs para fornecer melhorias sinérgicas no desempenho da separação de gás. Os LIs eram formados pelo cátion 1-butil-3-metil imidazólio ([Bmim]) e por diferentes ânions: bis(trifluorometilsulfonyl)imida ([NTf₂]), dicianamida ([DCA]) e tetrafluoroborato ([BF₄]). As propriedades de transporte de gás de todas as membranas preparadas foram investigadas a 23 °C e 1 bar. Os resultados mostraram que o ânion do LI foi um fator chave para definir a permeabilidade ao CO₂ das membranas. Foi observado que o [Bmim][NTf₂] atua como um aditivo de baixo peso molecular, levando a uma estrutura mais amorfa e um maior volume livre nas membranas, melhorando a difusão de gás. Além disso, este estudo mostrou que adição de LI pode melhorar a compatibilidade entre as partículas inorgânicas e a matriz polimérica, o que leva a uma maior seletividade CO₂/N₂.

Ghasemi *et al.* (2017) avaliaram a incorporação do líquido iônico tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio ([Bmim][BF₄]) ao copolímero PEBAX[®] 1657, que possui alta resistência mecânica e alta permeabilidade a gases, especialmente gases polares, com afinidade para a separação do CO₂. Os resultados mostraram que a adição de LI ao polímero torna as membranas mais amorfas e menos cristalinas, o que leva ao aumento da permeabilidade para todos os gases testados. Além disso, devido à alta afinidade do CO₂ tanto ao polímero quanto ao LI, a permeabilidade e a seletividade do CO₂ aumentaram simultaneamente com o aumento do teor de líquido iônico. A permeabilidade ao CO₂ aumentou de 110 barrer para o PEBAX[®] puro para 190 barrer na membrana contendo 50% em peso de LI. As seletividades CO₂/CH₄ e CO₂/N₂ aumentaram, respectivamente, de 20,8 para 24,4 e de 78,6 para 105,6.

Bernardo *et al.* (2012) avaliaram a possibilidade de adequar as propriedades de separação de gases das membranas elastoméricas de PEBAX[®] 1657 e PEBAX[®] 2533 por meio de um líquido iônico. Testes de tração foram realizados em ambos os PEBAX[®] e a adição de LI levou a uma redução do módulo elástico. A diminuição relativa do módulo foi mais forte para o PEBAX[®] 1657, por ser o polímero mais rígido devido a uma maior concentração dos blocos de PA, porém seu módulo elástico é mais alto que o das amostras correspondentes feitas com PEBAX[®] 2533, em toda a faixa de composição. Medições de permeabilidade de gás mostram que a permeabilidade e seletividade de PEBAX[®] 2533 não são notavelmente afetadas pela adição de LI, enquanto o PEBAX[®] 1657 mostra um aumento significativo na sua

permeabilidade aos gases e ligeira diminuição de sua seletividade para a maioria dos pares, de acordo com o típico comportamento de *trade-off*.

Com essa perspectiva, desenvolver novas membranas a partir de PEBAX® 1657 e PEBAX® 2533 com a incorporação de líquidos iônicos mostra-se uma proposta de pesquisa interessante visando avaliar a influência do tipo e teor de LIs nas propriedades e no desempenho do material para a separação CO₂/CH₄.

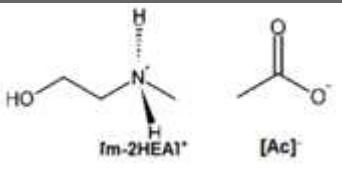
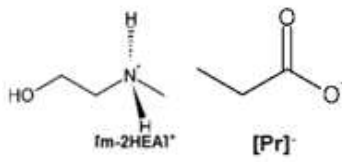
3. METODOLOGIA

3.1. Materiais

PEBAX® 2533 e PEBAX® 1657 foram fornecidos pela Arkema (Brasil). Isopropanol (99,5 % de pureza) foi adquirido da VETEC e n-butanol (99,4 % de pureza) foi adquirido da LABSYNTH. Os gases CO₂ e CH₄ com pureza de 99,99 % foram adquiridos da Linde do Brasil.

Na Tabela 1 são apresentados os líquidos iônicos que foram selecionados nessa dissertação. Tais LIs foram escolhidos por serem promissores para uso em membranas de permeação de gases. (Carvalho; Coutinho, 2011; Mattedi *et al.*, 2011). Além disso, os LIs apresentam variação no tamanho de suas cadeias alquil do ânion, de forma a possibilitar a observação dos efeitos causados por essa variação. Os LIs foram sintetizados de acordo com a metodologia proposta em Álvarez *et al.* (2010) e Santos *et al.* (2016), no Laboratório de Termodinâmica Aplicada da Universidade Federal da Bahia e gentilmente cedidos para essa dissertação. As estruturas químicas foram confirmadas através de análises de RMN ¹H e ¹³C, que se encontram em Santos (2018).

Tabela 1 - Líquidos iônicos selecionados para o estudo.

Nome	Sigla	Estrutura
Acetato de N-metil-2-hidroxietilamina	[m-2HEA][Ac]	
Propionato de N-metil-2-hidroxietilamina	[m-2HEA][Pr]	

Fonte: Nascimento, 2020.

3.2. Preparo dos filmes

3.2.1. Membranas de PEBAX® puro

A metodologia para o preparo dos filmes foi adaptada de fontes da literatura que trabalharam com membranas de PEBAX® e de mistura com LIs (Bernato; Drioli; Golemme, 2009; Ehsani; Pakizeh, 2016; Ghasemi *et al.*, 2017; Hosseinzadeh *et al.*, 2016; Jomekian *et al.*, 2016; Yang *et al.*, 2016). Para a fabricação das membranas puras, foi feita uma solução de PEBAX® (10 % m/m) solubilizando o PEBAX® em solvente apropriado: etanol/água (70/30 % m/m) para o PEBAX® 1657 e isopropanol/n-butanol (50/50 m/m) para o PEBAX® 2533, com agitação e aquecimento sob refluxo por 3 horas a 80 °C. Em seguida, o aquecimento foi desligado e a agitação foi mantida por 20 horas para garantir a solubilização total do polímero. Em seguida, a solução foi deixada em repouso para eliminação de possíveis bolhas. Por fim, a solução foi espalhada em um molde de Teflon nivelado e submetida ao processo de secagem em uma estufa com convecção natural à 40 °C. Após a evaporação do solvente durante 24 horas, a estufa foi reajustada para 80 °C por mais 24 horas para remoção do solvente residual. As membranas foram então retiradas do molde de Teflon e foram armazenadas em estufa a vácuo a 40 °C e posteriormente, as membranas foram pesadas até peso constante durante a secagem. A nomenclatura para os filmes puros para o PEBAX® 1657 e PEBAX® 2533 foram identificados por P1657 e P2533, respectivamente.

3.2.2. Preparo dos filmes contendo líquido iônico

Para a síntese dos filmes de PEBAX® com líquidos iônicos, a literatura apresenta estudos que variam teores entre 10 e 80 % de LI. Porém, Bernardo *et al.* (2012) mostraram que em teores elevados de LI, pequenas gotículas ou até mesmo uma película fina de LI apareceram na superfície das membranas preparadas. Com isso, os teores de LI escolhidos para esse trabalho são de 15 e 40 % m/m.

Além das soluções de PEBAX[®] puro descritas no item anterior (3.2.1), foram feitas soluções de LIs (2% m/m) solubilizando o respectivo LI em etanol/água (70/30 % m/m) para PEBAX[®] 1657 e isopropanol/n-butanol (50/50 m/m) para PEBAX[®] 2533 em agitação e aquecimento a 50 °C por 30 minutos. Posteriormente, as respectivas massas das soluções de PEBAX[®] (síntese descrita anteriormente) foram vertidas nas respectivas soluções de LI, de modo a garantir os teores de LI no filme seco, e mantidas em agitação e aquecimento a 50 °C por 1 hora. Em seguida, a solução foi mantida em repouso até o desaparecimento de bolhas e, por fim, as soluções foram espalhadas em um molde de Teflon e submetidas ao mesmo processo de secagem descrito no item 3.2.1. A Tabela 2 contém a nomenclatura dos filmes.

Tabela 2 - Nomenclatura para os filmes de PEBAX[®] com LIs.

Polímero	LI	Teor de LI	Identificação
P1657	[m-2HEA][Ac]	15 %	P1657 + Ac15%
		40 %	P1657 + Ac40%
	[m-2HEA][Pr]	15 %	P1657 + Pr15%
		40 %	P1657 + Pr40%
P2533	[m-2HEA][Ac]	15 %	P2533 + Ac15%
		40 %	P2533 + Ac40%
	[m-2HEA][Pr]	15 %	P2533 + Pr15%
		40 %	P2533 + Pr40%

Fonte: O autor, 2023.

3.3. Caracterização das membranas

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi utilizada para avaliar a estrutura morfológica dos filmes, assim como avaliar a influência do tipo e do teor de LI e a sua distribuição na matriz polimérica. As micrografias da superfície e da seção transversal das membranas foram obtidas através do equipamento JEOL modelo JSM-IT200 com feixe eletrônico por emissão de campo (FEG - acrônimo de *field emission gun*), detector de elétrons secundários, aceleração de feixe de elétrons a 5 Kv realizadas após recobrimento com metal.

A espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foi realizada para identificar os principais grupos funcionais do polímero envolvidos nas interações com os líquidos iônicos, assim como as alterações na rede de ligações de hidrogênio no PEBAX® como função do tipo e da composição do filme de matriz mista. As amostras foram realizadas em um espectrômetro da marca Perkin Elmer, modelo Frontier, com acessório de reflectância total atenuada (ATR). Os espectros foram coletados na faixa de 4000 a 600 cm^{-1} , com resolução de 1 cm^{-1} .

O difratômetro de raios X (Rigaku Miniflex) foi utilizado para analisar as estruturas cristalinas das membranas preparadas. As amostras foram coletadas na faixa de 2θ de 5 ° a 40 ° a uma taxa de varredura de 0,05° s^{-1} usando radiação K α do cobre ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$).

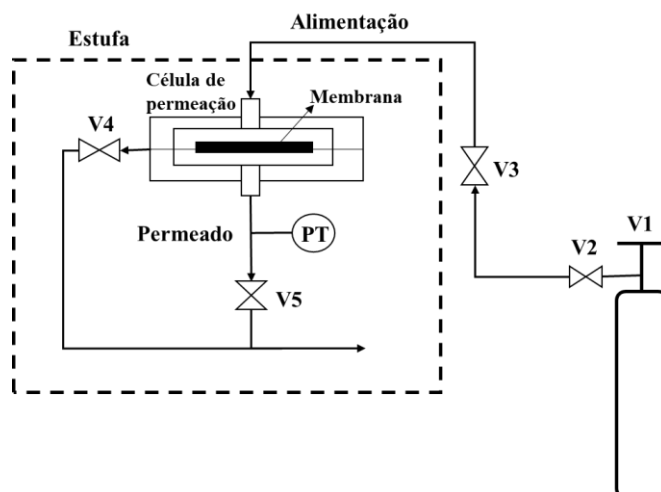
Análises mecânicas foram realizadas para avaliar as propriedades mecânicas das membranas preparadas. Os testes foram conduzidos de acordo com o padrão ASTM D882-12 usando uma máquina de teste EMIC Modelo DL2000, com célula de carga de 20 kN, usando um corpo de prova de 20 mm de largura e 50 mm entre as garras. Os testes foram realizados utilizando pelo menos três espécimes de cada material com uma velocidade de deformação de 500 mm.min^{-1} .

Análises termogravimétricas (TGA) foram utilizadas para analisar a influência do tipo e do teor de LI na estabilidade térmica dos filmes produzidos neste trabalho. Os experimentos foram conduzidos em um equipamento TA Instruments SDT Q600. As amostras foram colocadas em um cadinho de alumina, a partir da temperatura ambiente até 600 °C com rampa de aquecimento de 10 °C. min^{-1} , sob atmosfera de N₂, com fluxo de 50 mL.min^{-1} . A temperatura inicial de degradação (T_{onset}) foi obtida pela projeção dos segmentos horizontal e vertical do ponto de deflexão das curvas de TGA, traçando-se uma tangente nos pontos iniciais do pico significativo das curvas de TGA. O ponto no qual a tangente traçada cruza o eixo da temperatura é registrado como T_{onset} da amostra analisada (Scatolino *et al.*, 2018).

3.4. Teste de permeação

A permeabilidade da membrana ao gás puro será determinada por um método de volume constante e pressão variável, que permitirá seu cálculo a partir de dados de variação de pressão no compartimento do permeado ao longo do tempo usando um transdutor de pressão (modelo 07356-83 – Coler Parme). O equipamento está esquematizado na Figura 7.

Figura 7 - Equipamento de permeação de gases puros.



Legenda: V1 – válvula do cilindro; V2 – válvula reguladora do cilindro; V3 – válvula de entrada da alimentação; V4 – válvula do by-pass; V5 – válvula de saída do permeado; PT – transdutor de pressão.

Fonte: Benevides, 2018.

Com todas as válvulas fechadas, o primeiro passo é posicionar a membrana na célula de permeação e fechá-la apertando os parafusos presentes. A célula é selada por dois o-rings (um para delimitar a área de permeação e outro para assegurar a estanqueidade do sistema). Em seguida é realizado a limpeza do sistema conectando uma bomba a vácuo. A válvula V5 é aberta aos poucos para evitar danos ao transdutor de pressão e o nível de vácuo mais baixo oferecido pela bomba é mantido por aproximadamente 15 minutos. Posteriormente, V3 e V4 são abertas sobre vácuo por mais 5 minutos. Ao final deste período, as válvulas são fechadas e a bomba desligada. Após a estabilização da temperatura estabelecida no controle da estufa, a pressão de alimentação é ajustada abrindo V1, V2 e V3 e observando o indicador de pressão. Com a pressão de alimentação ajustada, a

válvula V4 e V5 são abertas, sendo esta última lentamente para evitar danos ao transdutor. Ao alcançar a pressão de 76 cmHg no permeado com o gás de interesse, fecham-se as válvulas V4 e V5 e inicia-se a coleta automática de dados de pressão no permeado em função do tempo.

A permeabilidade foi calculada a partir da Equação 8, sendo, dp_p/dt (cmHg.s⁻¹) a inclinação inicial da curva da pressão do permeado em função do tempo; V_p , o volume da câmara de permeado que corresponde a 7 cm³; T (K) a temperatura do experimento; A_m a área de permeação que corresponde a 4,9 cm²; δ (cm) a espessura do filme em cm (a espessura foi obtida através da média de oito regiões diferentes do filme) e Δp (cmHg) a diferença de pressão parcial através do filme no início do experimento. Cada teste foi realizado em triplicata para verificar a confiabilidade do valor da permeabilidade.

$$P_{(barrer)} = \frac{273.15 K}{76 \text{ cmHg}} \cdot \frac{dp_p}{dt} \cdot \frac{V_p \cdot \delta}{T \cdot A_m \cdot \Delta p} \quad (8)$$

Visando a comparação com dados disponíveis na literatura para permeabilidade de CO₂ e CH₄ em filmes formados por PEBAX® 1657 e PEBAX® 2533 puros, optou-se desenvolver este estudo fixando a temperatura de operação em 35 °C e o diferencial de pressão parcial através do filme (pressão transmembrana) foi variado entre 2 e 4 bar (Bondar; Freeman; Pinnau, 1999; Jiang *et al.*, 2022; Kim; Ha; Lee, 2001; Ren *et al.*, 2012; Wang *et al.*, 2016).

A espessura dos filmes foi medida utilizando um micrômetro digital (Marca: Mitutoyo) em pelo menos cinco pontos diferentes, para obtenção do valor médio, utilizado no cálculo da permeabilidade.

A seletividade ideal α foi calculada através da razão entre as permeabilidades CO₂/CH₄ na membrana, conforme a Equação (9).

$$\alpha = \frac{P_{CO_2}}{P_{CH_4}} \quad (9)$$

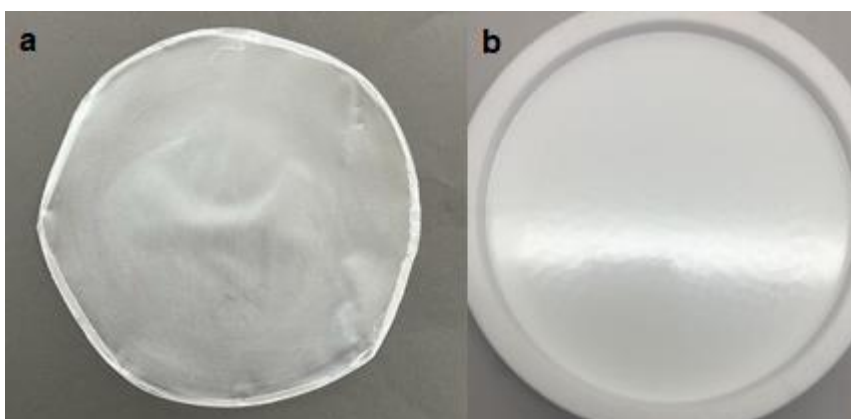
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo, serão apresentados e discutidos os resultados observados para os filmes a base de PEBAX[®] 1657 ou 2533 preparados ao longo dessa dissertação. Esta análise visa identificar a influência do teor de líquidos iônicos próticos com cátion [m2HEA]⁺ sobre as propriedades químicas, morfológicas, térmicas e mecânicas de cada filme, assim como do seu desempenho em testes de permeação de gases puros envolvendo CO₂ e CH₄. Dois líquidos iônicos próticos foram testados para avaliar a influência do tamanho de cadeia do ânion.

4.1. Análise morfológica dos filmes

Todos os filmes preparados são planos, levemente esbranquiçados, com um aspecto semitransparente e com boa rigidez (Figura 8). Os filmes de PEBAX[®] 2533 apresentaram-se mais flexíveis em relação os filmes de PEBAX[®] 1657, por ser o polímero com maior proporção de segmentos de poliéter. Os filmes preparados de PEBAX[®] não apresentaram mudança no aspecto após a adição de LI e, independentemente do teor adotado, mostraram-se inteiriços e não foi observado vazamento de LI para a superfície.

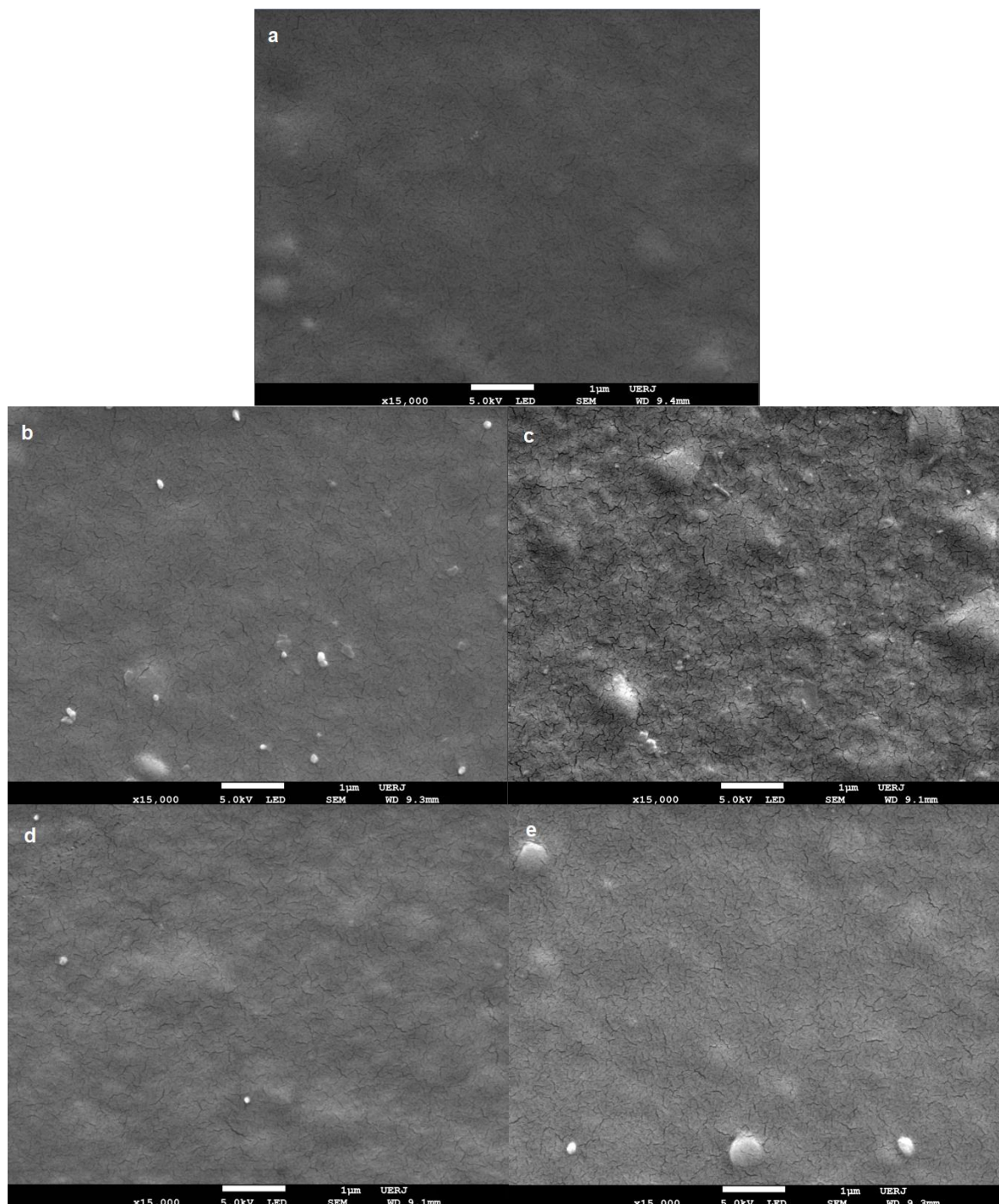
Figura 8 - Aparência geral dos filmes puros e com LIs sob uma folha plana e escura (a) e dentro do molde de Teflon (b).



Fonte: O autor, 2023.

As micrografias da superfície de alguns filmes, obtidas por MEV-FEG, são apresentadas na Figura 9.

Figura 9 - Micrografias da superfície do P1657 (a), P1657 + Ac15% (b), P1657 + Ac40% (c), P1657 + Pr15% (d) e P1657 + Pr40% (e).



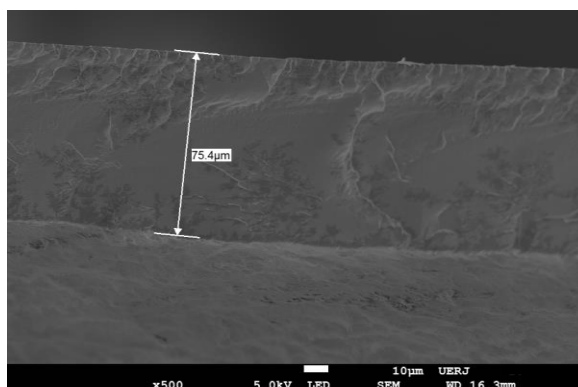
Fonte: O autor, 2023.

Como é possível observar na Figura 9, o aspecto da superfície do filme de PEBAX® pura (Figura 9a) é denso e uniforme, com suaves ondulações, provavelmente formadas durante a evaporação dos solventes. Também é possível observar morfologia de superfície mais homogênea em relação às membranas de PEBAX® com LIs (Figuras 9b-e), que por sua vez, apresentaram uma superfície mais irregular, como foi também observado por Estahbanati; Omidkhah; Amooghin (2017) e Li *et al.* (2017). Esse aumento da irregularidade é mais pronunciado com o aumento do teor de LI da membrana dopada com 40 % do LI [m-2HEA][Ac], porém esse resultado pode ser afetado pelo brilho e o contraste da imagem.

As micrografias da superfície dos filmes formados de PEBAX® 2533 são apresentadas no Anexo 1. São observados resultados similares para a morfologia superficial dos filmes formados de PEBAX® 1657 (Figura 9). Todas as micrografias obtidas da superfície dos filmes preparados estão de acordo com a literatura (Estahbanati; Omidkhah; Amooghin, 2017; Li *et al.*, 2017; Yang *et al.*, 2021).

As micrografias da seção transversal dos filmes, obtidas também por MEV-FEG, são apresentadas nas Figura 10 a 13. Ao longo de cada imagem, foram medidas 5 espessuras cuja média é indicada pela seta branca de duas pontas. Houve grande dificuldade para quebrar os filmes com nitrogênio líquido, principalmente aqueles a base de PEBAX® 2533. Ao tempo em que congelavam em contato com o nitrogênio líquido, ainda assim continuavam flexíveis dificultando a fratura. Devido a isso, a integridade da morfologia do corte da seção transversal não foi totalmente garantida, dificultando as análises dos filmes, principalmente os filmes a base de PEBAX® 2533.

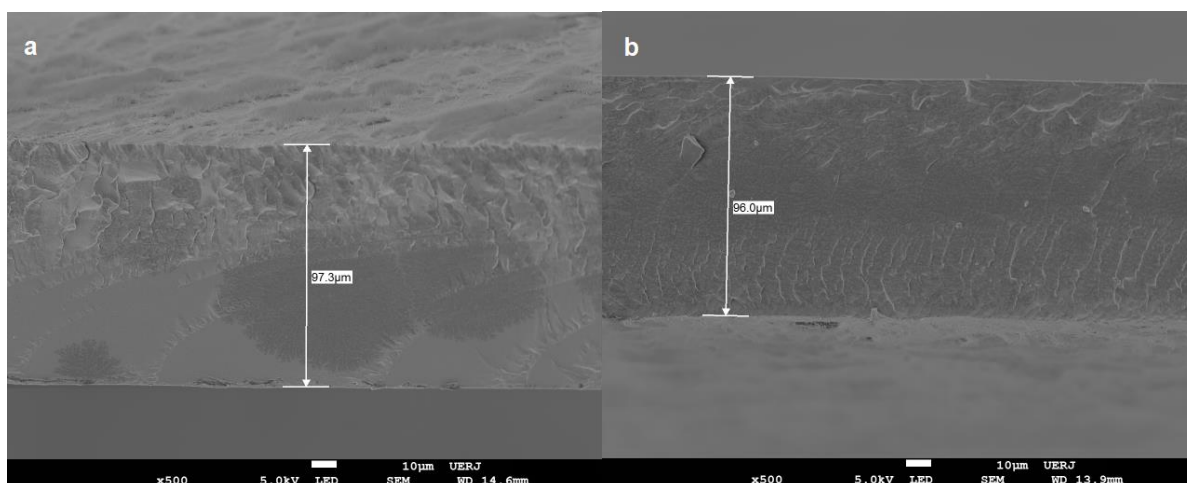
Figura 10 - Micrografia da seção transversal do filme P1657.



Fonte: O autor, 2023.

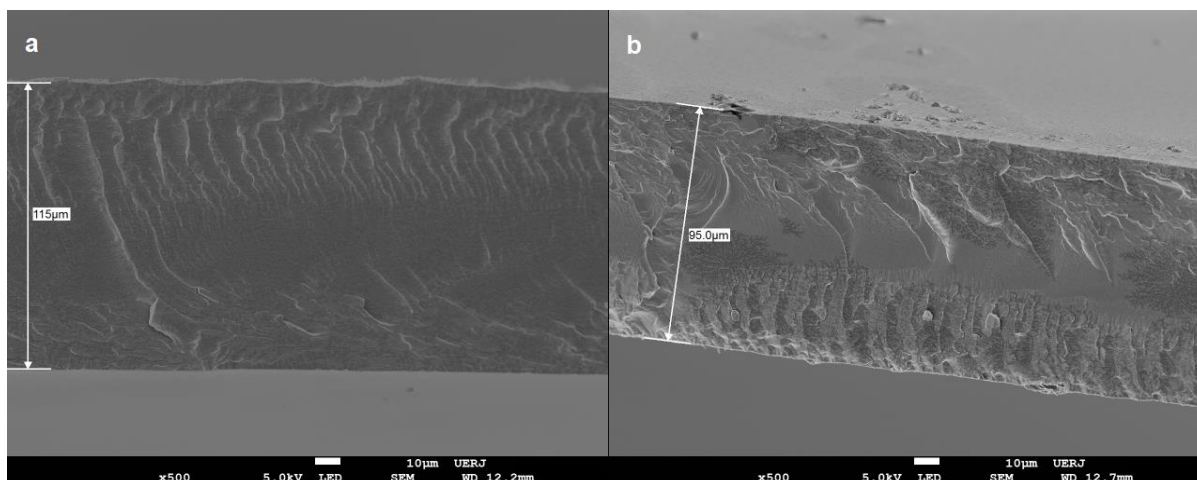
Assim como observado na morfologia superficial dos filmes, o corte transversal do filme formado por PEBAX® 1657 puro se mostrou denso, homogêneo, sem trincas, canais ou poros. As imperfeições observadas principalmente nas extremidades do corte devem-se provavelmente às dificuldades enfrentadas durante o procedimento de fratura. Algumas manchas mais escuras na forma de dentritos são também observadas. A espessura é indicada pela seta branca de duas pontas com desvio padrão relativo de $1,3\ \mu\text{m}$. O baixo desvio padrão confirma que os filmes apresentaram espessura uniforme.

Figura 11 - Micrografias da seção transversal dos filmes de P1657 + Ac15% (a) e P1657 + Ac40% (b).



Fonte: O autor, 2023.

Figura 12 - Micrografias da seção transversal dos filmes de P1657 + Pr15% (a) e P1657 + Pr40% (b).

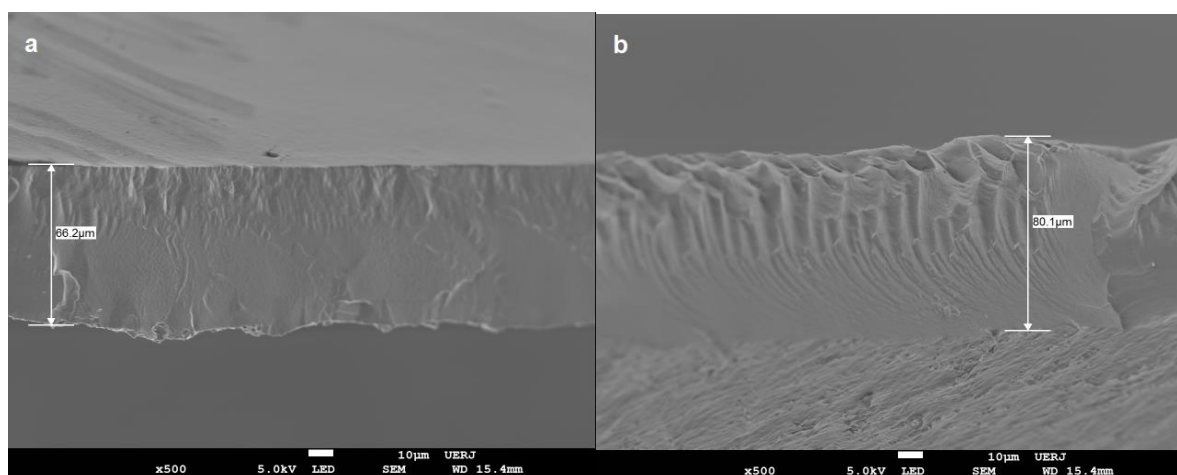


Fonte: O autor, 2023.

Assim como o PEBAX® 1657 puro, as estruturas apresentadas nas micrografias da seção transversal dos filmes de PEBAX® 1657 com LIs (Figuras 11 e 12) são densas, homogêneas, sem trincas, canais ou poros. Também é possível observar imperfeições nas extremidades do corte devido às dificuldades durante o procedimento de fratura, assim como algumas manchas mais escuras na forma de dentritos, conforme visto também na micrografia do PEBAX® 1657 puro. As espessuras são indicadas pela seta branca de duas pontas com desvio padrão relativo de 0,5 μm para P1657 + Ac15% e 0,4 μm para P1657 + Ac40% (Figura 11) e 1,6 μm para P1657 + Pr15% e 1,1 μm para P1657 + Pr40% (Figura 12). O baixo desvio padrão também confirma que os filmes de PEBAX® 1657 com LIs apresentaram espessura uniforme.

Na Figura 13 são apresentadas as micrografias da sessão transversal do PEBAX® 2533 puro (Figura 13a) e PEBAX® 2533 com [m-2HEA][Ac] 40% (Figura 13b). Foi possível observar uma estrutura densa, homogênea, sem trincas, canais ou poros. A dificuldade para quebrar os filmes com nitrogênio líquido não impossibilitou garantir as análises dos filmes de PEBAX® 2533 com [m-2HEA][Ac] 40% e foi possível calcular as espessuras médias indicadas pela seta branca de duas pontas com desvio padrão relativo de 1,7 μm para P2533 e 1,4 μm para P2533 + Ac40%.

Figura 13 - Micrografia da seção transversal do P2533 e P2533 + Ac40%.



Fonte: O autor, 2023.

4.2. Caracterização dos filmes

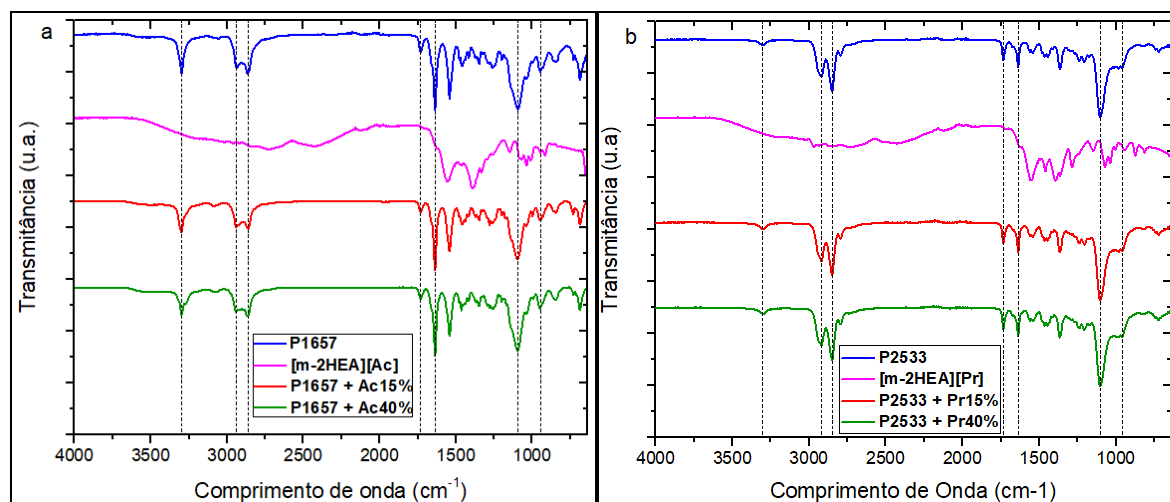
Na Figura 14, são apresentados os espectros de FTIR dos PEBAX® e dos LIs puros, assim como dos filmes formados pelas misturas envolvendo esses materiais em diferentes teores dos dois LIs estudados nesse trabalho.

Como pode ser observado na Figura 14a, as bandas de absorção para o PEBAX® 1657 puro apresentam picos característicos em torno de 948 cm^{-1} (estiramento $-\text{CH}_2$), 1093 cm^{-1} (estiramento $\text{C}-\text{O}$), 1541 cm^{-1} (estiramento $\text{N}-\text{H}$), 1636 cm^{-1} (estiramento $\text{H}-\text{N}-\text{C}=\text{O}$), 1731 cm^{-1} (estiramento $-\text{C}=\text{O}$), 2864 cm^{-1} (estiramento $-\text{CH}$), 2935 cm^{-1} (estiramento $-\text{CH}_3$) e 3296 cm^{-1} (estiramento $-\text{NH}$), o que está de acordo com a literatura (Fam *et al.*, 2017b; Farashi *et al.*, 2019; Estahbanati; Omidkhah; Amooghin, 2017).

As bandas de absorção para o PEBAX® 2533 puro (Figura 14b) apresentam picos característicos em torno de 959 cm^{-1} (estiramento $-\text{CH}_2$), 1103 cm^{-1} (estiramento $-\text{C}-\text{O}$), 1541 (estiramento $\text{N}-\text{H}$), 1638 cm^{-1} (estiramento $\text{H}-\text{N}-\text{C}=\text{O}$), 1735 cm^{-1} (estiramento $-\text{C}=\text{O}$), 2849 cm^{-1} (estiramento $-\text{CH}$), 2920 cm^{-1} (estiramento $-\text{CH}_3$) e 3300 cm^{-1} (estiramento $-\text{NH}$), o que também está de acordo com a literatura (Armstrong *et al.*, 2012; Ehsani; Pakizeh, 2016; Jiang *et al.*, 2022).

As bandas de absorção para os LIs [m-2HEA][Ac] (Figura 14a) e [m-2HEA][Pr] (Figura 14b) foram muito semelhantes e apresentam, respectivamente, picos característicos em torno de 1038 e 1071 cm^{-1} (estiramento $\text{C}-\text{O}$), 1388 e 1395 cm^{-1} (estiramento simétrico $-\text{COOH}$), 1466 e 1459 cm^{-1} (Deformações do $\text{N}-\text{H}$ como uma pequena banda de absorção), 1552 e 1550 cm^{-1} (estiramento assimétrico $-\text{COOH}$), 2728 e 2726 cm^{-1} (estiramento do íon amônio) e provavelmente o estiramento $\text{O}-\text{H}$ está sobreposto nesta mesma região, o que está de acordo com a literatura (Álvarez *et al.*, 2010; Muñoz, 2018).

Figura 14 - Espectros de FTIR dos filmes P1657, P1657 + Ac15% e P1657 + Ac40% (a); P2533, P2533 + Pr15% e P2533 + Pr40% (b) e seus respectivos LIs.



Fonte: O autor, 2023.

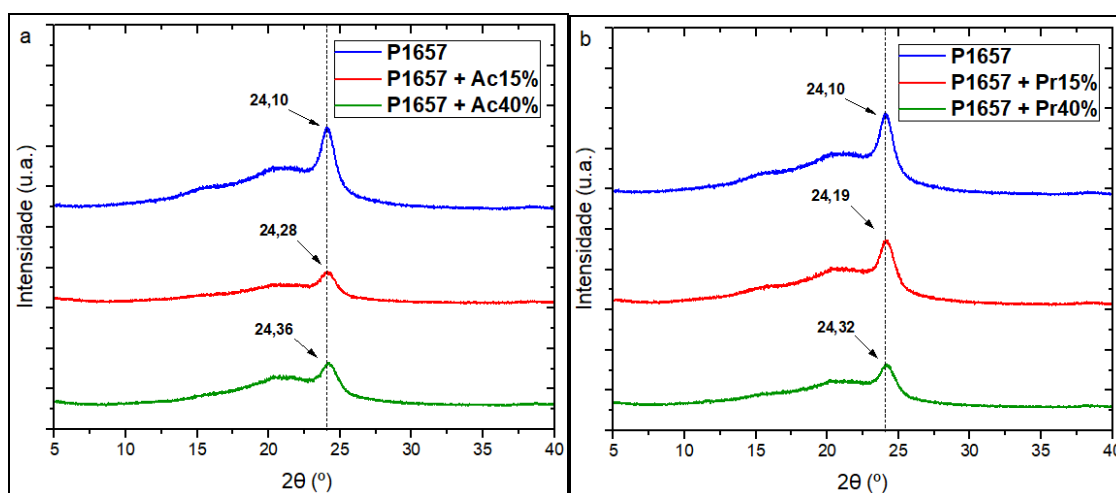
Geralmente, em espectros FTIR/ATR, qualquer mudança na intensidade e localização de uma banda é devido às interações físicas e químicas envolvendo os grupos funcionais correspondentes (Mahdavi *et al.*, 2017). De acordo com a Figura 14, não foram observadas modificações significativas nas bandas características após a adição de LI tanto para os filmes de PEBAX[®] 1657 quanto para os filmes de PEBAX[®] 2533. Também não houve mudança na intensidade da banda quando comparamos os filmes de PEBAX[®] com [m-2HEA][Ac] e [m-2HEA][Pr]. Essas observações indicam a ausência de fortes interações físicas e/ou químicas significativas entre os PEBAX[®] e os Líquidos iônicos, o que também foi observado por outros autores (Jiang *et al.*, 2022; Li *et al.*, 2017; Yang *et al.*, 2021). Os demais espectros de FTIR encontram-se no Anexo 2.

Os resultados de DRX do filme de PEBAX[®] 1657 puro e dos filmes de PEBAX[®] 1657 com LIs são mostrados na Figura 15. A intensidade do halo de difração e sua posição dependem da natureza mista (amorfa e cristalina) do polímero. O filme de PEBAX[®] 1657 puro apresentou um halo em torno de 2θ igual a 24° , que é relativo à região cristalina dos segmentos de poliamida. O halo de difração com menor intensidade em 2θ igual a 20° está relacionado à região amorfa do material referente ao segmento de PEO (Farashi *et al.*, 2019; Yang *et al.*, 2021).

Todos os filmes de PEBAX[®] 1657 com LIs contêm os mesmos halos observados no filme de polímero puro, mas nota-se que a intensidade dos halos de

difração em 2θ igual a 24° diminui com a adição de LIs, provavelmente devido ao enfraquecimento da rede de ligações de hidrogênio formada entre os segmentos de poliamida, levando à redução da sua cristalinidade. A redução da cristalinidade, além de tornar o filme mais flexível, facilita o transporte de moléculas dos gases permeantes, podendo se traduzir em maiores valores de permeabilidade (Jiang *et al.*, 2022; Yang *et al.*, 2021).

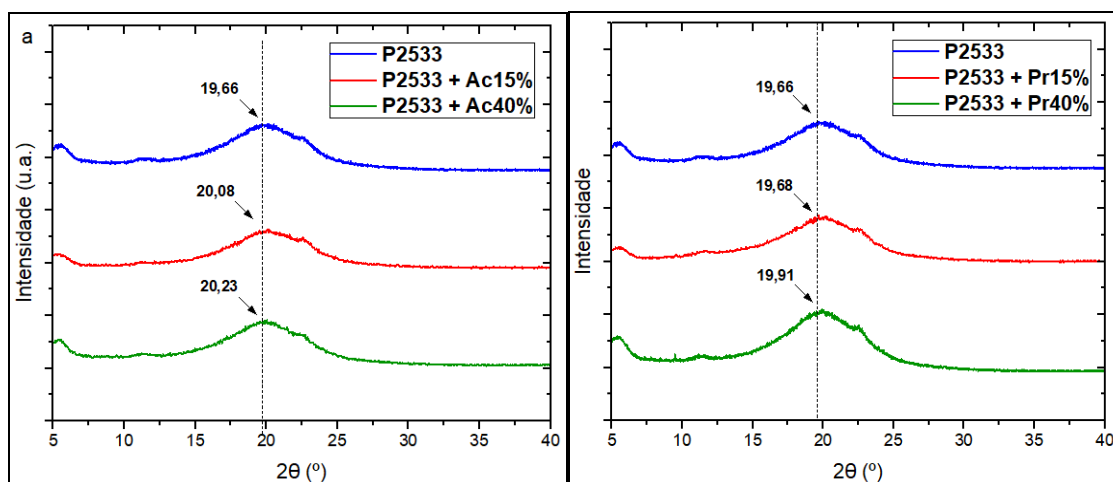
Figura 15 - Resultados de DRX do filme de PEBAX® 1657 puro e dos filmes de PEBAX® 1657 com LIs.



Fonte: O autor, 2023.

Os resultados de DRX do filme de PEBAX® 2533 puro e dos filmes de PEBAX® 2533 com LIs são mostrados na Figura 16. É possível observar no difratograma que o halo típico em torno de 2θ igual a 20° sugere uma estrutura amorfa. Todos os filmes de PEBAX® 2533 com LIs contêm os mesmos halos observados no filme puro, sem grandes diferenças de intensidade, pois o PEBAX® 2533 é um polímero amorfo, cuja organização das cadeias não sofre grandes influências da presença de um plastificante, como é o caso dos LIs neste trabalho.

Figura 16 - Resultados de DRX do filme de PEBAX® 2533 puro e dos filmes de PEBAX® 2533 com LIs.



Fonte: O autor, 2023.

A mesma conclusão pode ser observada através da análise mecânica dos filmes preparados. Na Tabela 3, é possível observar a variação nas propriedades mecânicas analisadas por testes de tração do filme formado pelo PEBAX® 1657 puro e daqueles formados pela sua mistura com LIs em diferentes teores.

Tabela 3 - Resultado dos testes de tração para os filmes de PEBAX® 1657 puro e PEBAX® 1657 com LIs.

Filme	Módulo Elástico (MPa)	Tensão na Ruptura (MPa)	Deformação na Ruptura(%)
P1657	141,97 ± 1,95	18,87 ± 1,61	692 ± 48
P1657 + Ac15%	118,60 ± 7,76	12,17 ± 0,79	396 ± 75
P1657 + Ac40%	80,52 ± 5,22	9,15 ± 0,48	174 ± 64
P1657 + Pr15%	128,30 ± 4,35	11,04 ± 0,76	263 ± 47
P1657 + Pr40%	79,41 ± 6,26	8,95 ± 0,22	187 ± 59

Fonte: O autor, 2023.

O módulo elástico representa a rigidez do filme, enquanto a tensão na ruptura é a tensão máxima a ser aplicada para que um filme se rompa. A deformação na ruptura é a razão entre a diferença do comprimento inicial do filme na direção da tensão e aquele observado no instante que antecede a sua ruptura pelo seu comprimento inicial.

De acordo com a Tabela 3, o módulo elástico diminuiu significativamente com a adição de LI, assim como observado em outros estudos similares na literatura (Fam *et al.*, 2017b). Não foram observadas diferenças significativas nos valores de módulo elástico quando se alterou o ânion do LI incorporado no filme, porém houve um decréscimo de aproximadamente 16 % e 43 % para os filmes formados com teores de 15 % e 40 % de [m-2HEA][Ac], respectivamente, e de 10 % e 44 % para os filmes formados com teores de 15 % e 40 % de [m2HEA][Pr], respectivamente. A queda do módulo elástico confirma não somente a redução da cristalinidade do material com o aumento o teor de líquido iônico, observada nos difratogramas (Figuras 16a-b), mas também o aumento da sua mobilidade segmental, devido a plastificação das cadeiras poliméricas produzidas pela presença do LI, restringindo a intensidade da rede de ligações de hidrogênio entre os segmentos da poliamida (Rabiee; Ghadimi; Mohammadi, 2015; Yang *et al.*, 2021).

O enfraquecimento das interações intermoleculares entre as cadeias de polímero levou também à redução da resistência mecânica dos filmes, traduzida pela queda tanto da tensão quanto da deformação na ruptura a medida que se aumentou o teor de LI. A plastificação produzida pela presença do plastificante entre as cadeias do PEBAX[®] reduziu o entrelaçamento das cadeias de polímero, levando a queda da resistência mecânica oferecida por esse efeito cooperativo.

É possível concluir que a medida que o teor de LI aumenta, a cristalinidade dos filmes diminui tornando-os mais amorfos e macios. É provável que a cristalinidade dos filmes diminui devido às interações entre o PEBAX[®] e o LI, o que impede a formação de ligações de hidrogênio no segmento de PA. As forças de ligação de hidrogênio são responsáveis pelas forças de ligação intermoleculares em polímeros, onde a cristalinidade depende da magnitude dessas forças intermoleculares (Estahbanati; Omidkhah; Amooghin, 2017).

A Tabela 4 apresenta a variação nas propriedades mecânicas analisadas por testes de tração dos filmes com PEBAX[®] 2533.

Tabela 4 - Resultado dos testes de tração para os filmes de PEBAX® 2533 puro e PEBAX® 2533 com LIs.

Filmes	Módulo Elástico (MPa)	Tensão na Ruptura (MPa)	Deformação na Ruptura (%)
P2533	19,04 ± 2,02	19,76 ± 1,14	1066 ± 22
P2533 + Ac15%	18,12 ± 1,1	18,13 ± 1,2	1068 ± 75
P2533 + Ac40%	16,01 ± 3,01	20,3 ± 1,02	1076 ± 80
P2533 + Pr15%	18,01 ± 2,12	17,85 ± 1,99	1114 ± 47
P2533 + Pr40%	14,33 ± 1,3	20,15 ± 1,21	1142 ± 79

Fonte: O autor, 2023.

Os resultados dos testes de tração para os filmes com PEBAX® 2533 não apresentaram mudanças significativas. Como mencionado anteriormente, 80 % da estrutura do copolímero PEBAX® 2533 é formada por segmentos de PE amorfos. Por possuir uma estrutura tão flexível, não houve influência significativa no comportamento mecânico dos filmes com presença do LI.

Em ambos os PEBAX®, a adição de LI levou a uma tendência de redução do módulo elástico e da resistência mecânica, porém com efeitos mais pronunciados para o PEBAX® 1657 por ser um polímero mais rígido em relação ao PEBAX® 2533. Devido a maior concentração de blocos de PA na matriz polimérica do PEBAX® 1657, os filmes tiveram um módulo elástico mais alto do que as amostras correspondentes com PEBAX® 2533. Por outro lado, tanto a tensão quanto a deformação na ruptura são maiores no PEBAX® 2533, por ser o polímero mais flexível podendo suportar maiores deformações e altas tensões (Bernardo *et al.*, 2012).

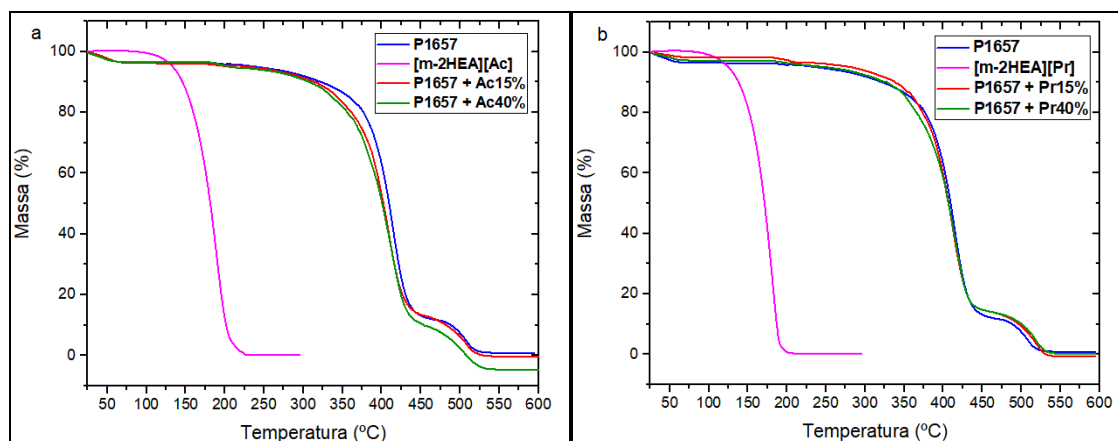
A estabilidade térmica dos filmes preparados e a temperatura inicial de degradação (T_{onset}) foram estudadas através da análise termogravimétrica (TGA). As curvas de TGA para os filmes a base de PEBAX® 1657 são apresentadas na Figura 17. Por ser um polímero altamente hidrofílico, os termogramas apresentam uma perda de massa inicial até aproximadamente 80°C associada à dessorção de

umidade absorvida do ambiente pelo polímero. A leve perda de massa até 350 °C representa a remoção completa de solventes dos filmes preparados. A temperatura inicial de degradação do filme de PEBAX® 1657 puro ocorre em torno de 380 °C e está associada à principal degradação térmica das cadeias de PEBAX®. A segunda etapa de degradação começa em torno de 450 °C associada à carbonização degradada das cadeias de PEBAX® (Farashi *et al.*, 2019; Jiang *et al.*, 2022; Moreth, 2022).

Os LIs apresentam um valor relativamente menor de estabilidade térmica. As temperaturas de degradação do [m-2HEA][Ac] e [m-2HEA][Pr] possuem valores próximos e começam a se decompor por volta 135 °C e 137 °C, respectivamente. Isso confirma que a variação do tamanho da cadeia aquil dos ânions tem pouco impacto no T_{onset} do LI (Nascimento, 2020b).

É possível observar na Figura 17a que a temperatura inicial de degradação para os filmes de PEBAX® 1657 com [m-2HEA][Ac] em teores de 15 % e 40 % apresentaram valores de 367 °C e 356 °C, respectivamente. Na Figura 17b, observa-se que a T_{onset} dos filmes de PEBAX® 1657 com [m-2HEA][Pr] em teores de 15 % e 40 % apresentaram valores de 369 °C e 359 °C, respectivamente. Os filmes com LIs possuem um comportamento de decomposição semelhante ao observado para os filmes de PEBAX® puro, porém as T_{onset} diminuem. Esta leve redução de resistência térmica se deve enfraquecimento das ligações de hidrogênio do PEBAX® 1657, levando a uma diminuição do empacotamento da cadeia, e o aumento da condutividade térmica do material devido a presença do LI (Jiang *et al.*, 2022).

Figura 17 - Resultados de TGA dos filmes PEBAX® 1657 puro, PEBAX® 1657 com [m-2HEA][Ac] (a) e PEBAX® 1657 com [m-2HEA][Pr] (b).

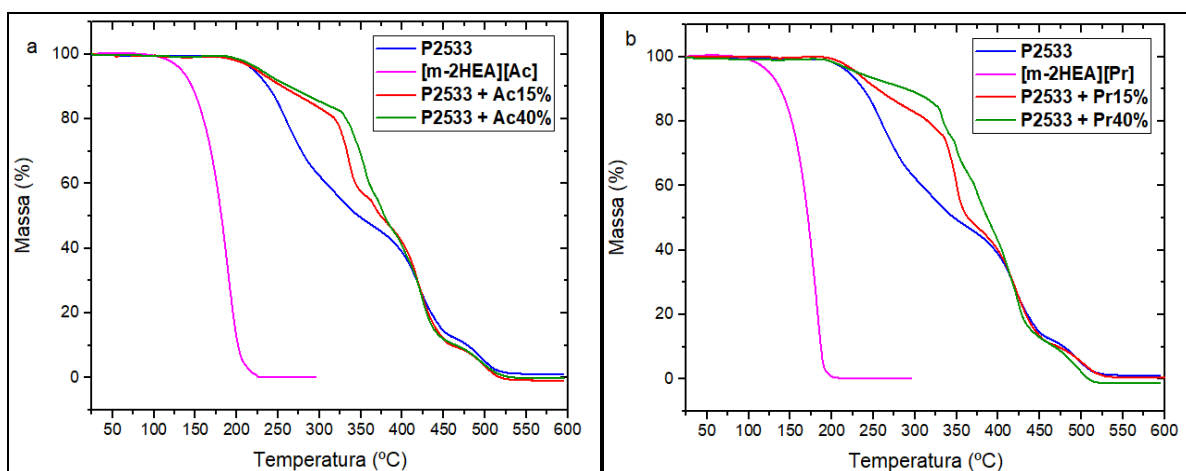


Fonte: O autor, 2023.

As curvas de TGA dos filmes de PEBAX® 2533 puro, dos LIs puros e dos filmes de PEBAX® 2533 com LIs são apresentadas na Figura 18. Ao contrário do PEBAX® 1657, o PEBAX® 2533 é um polímero hidrofóbico e por isso não observamos a mesma perda de massa em torno de 80 °C (Figura 17). A temperatura inicial de degradação da matriz polimérica ocorre a partir de 220 °C, que está de acordo com a literatura (Bernardo *et al.*, 2012; Moreth, 2022).

Na Figura 18a, a temperatura inicial de degradação para os filmes de PEBAX® 2533 com [m-2HEA][Ac] em teores de 15 % e 40 % apresentaram valores de 196 °C e 185 °C, respectivamente. Na Figura 18b, para os filmes de PEBAX® 2533 com [m-2HEA][Pr] em teores de 15 % e 40 %, as T_{onset} apresentaram valores de 206 °C e 179 °C, respectivamente. Por não afetar a organização das cadeias, esta queda se deve apenas ao aumento da condutividade térmica do material pela presença do LI na sua estrutura.

Figura 18 - Resultados de TGA do PEBAX® 2533 puro, PEBAX® 2533 com [m-2HEA][Ac] (a) e PEBAX® 2533 com [m-2HEA][Pr] (b).



Fonte: O autor, 2023.

Como era esperado, quanto maior o teor de LI menor é a estabilidade térmica dos filmes, devido à intensificação dos efeitos de plastificação e ao aumento da condutividade térmica do filme (Nascimento, 2020b).

4.3. Desempenho de separação de gás

Os testes de permeação foram realizados para investigar a influência e o efeito que a adição de LIs nos filmes de PEBAX® pode trazer nas propriedades de transporte dos gases CO₂ e CH₄.

A Tabela 5 mostra o desempenho de separação dos gases com os filmes PEBAX® 1657 puro e PEBAX® 1657 com LIs.

Tabela 5 - Dados de permeabilidade e seletividade de CO₂ e CH₄ dos filmes formados por PEBAX® 1657 a 2 e 4 bar e 35°C.

Pressão	2 bar			4 bar		
Filmes	<i>PCO₂</i>	<i>PCH₄</i>	<i>PCO₂/PCH₄</i>	<i>PCO₂</i>	<i>PCH₄</i>	<i>PCO₂/PCH₄</i>
P1657	84,4 ± 3,0	3,7 ± 0,1	18,1 ± 1,1	67,9 ± 2,5	4,0 ± 0,1	16,8 ± 0,6
P1657 + Ac15%	136,4 ± 8,7	12,3 ± 1,5	11,1 ± 1,9	104,4 ± 7,9	11,0 ± 0,3	9,5 ± 1,1
P1657 + Ac40%	187,2 ± 5,1	12,8 ± 1,2	14,6 ± 0,9	158,4 ± 2,4	10,9 ± 0,3	14,5 ± 0,7
P1657 + Pr15%	150,4 ± 2,0	11,1 ± 0,7	13,5 ± 0,9	124,4 ± 3,2	11,0 ± 0,6	11,0 ± 0,8
P1657 + Pr40%	194,3 ± 3,9	14,9 ± 0,6	13,0 ± 0,7	156,6 ± 2,4	15,5 ± 0,9	10,1 ± 0,5

Fonte: O autor, 2023.

Os dados de desempenho obtidos para o filme de PEBAX® 1657 puro estão entre os valores relatados na literatura (Bernardo *et al.*, 2012; Estahbanati; Omidkhah; Amooghin, 2017; Moreth, 2022). A alta permeabilidade ao CO₂ quando comparada ao CH₄ confirma a alta condensabilidade do gás e as fortes interações entre as moléculas do gás polar CO₂ na fase poliéter (Bernardo *et al.*, 2012; Dai *et al.*, 2016a; FAM *et al.*, 2017a; Estahbanati; Omidkhah; Amooghin, 2017; Jiang *et al.*, 2022).

Os filmes de PEBAX® 1657 apresentaram um aumento na permeabilidade dos gases com a adição de LIs, porém a seletividade diminuiu em relação ao polímero puro. Esse resultado confirma os efeitos de plastificação e redução de cristalinidade observados nos resultados de análise mecânica e DRX, respectivamente. Além disso, a morfologia densa e uniforme observada nas micrografias dos filmes confirmam que não houve separação de fases (boa compatibilidade entre o polímero e os LIs) e, portanto, que as moléculas de LI encontram-se localizadas entre as cadeias poliméricas reduzindo sua cristalinidade e seus graus de liberdade de torção. O favorecimento da flutuação do volume livre do meio de transporte, resultado de uma estrutura mais amorfa e mais flexível, leva a maiores valores de coeficiente de difusão para os gases testados, justificando os maiores valores de permeabilidade observados em teores mais altos de LI no filme.

A permeabilidade ao CO₂ no filme de PEBAX® 1657 com [m-2HEA][Ac] mostrou certa diferença em relação aos valores observados para o filme de PEBAX® 1657 com [m-2HEA][Pr]. Esta diferença provavelmente está associada à sorção dos gases nos LIs. As variações observadas para as permeabilidades do CH₄ seguem a do módulo elástico, isto é, quanto maior a flexibilidade do filme, maior a sua permeabilidade para o metano. Por outro lado, a permeabilidade do CO₂ é também influenciada pelos efeitos de sorção e, portanto, apresentará valores mais altos para filmes formados com líquidos iônicos que interagem mais favoravelmente com este gás, como é o caso do [m-2HEA][Pr] (Carvalho; Coutinho, 2011; Estahbanati; Omidkhah; Amooghin, 2017; Jiang *et al.*, 2022; Mattedi *et al.*, 2011).

Com o aumento do teor de LI, a permeabilidade do CO₂ apresenta uma tendência crescente. Já a seletividade para os filmes com [m-2HEA][Ac] aumentou, porém para os filmes com [m-2HEA][Pr] não apresentou grandes variações. Com esse resultado é possível concluir que, uma vez o filme plastificado, aumentar o teor de [m-2HEA][Ac] de 15 para 40% promove um ganho maior em sorção do que em difusão e a seletividade pôde ser recuperada.

Entre os filmes de PEBAX® 1657 preparados, a maior permeabilidade de CO₂ é de aproximadamente 194,3 barrer para o filme de P1657 + Pr40%, o que é um incremento de aproximadamente 230 % em comparação à permeabilidade do filme formado pelo polímero puro.

De acordo com as análises de DRX, mecânicas e das micrografias de MEV dos filmes preparados, foi possível concluir o domínio da plastificação nos filmes

com LIs. A adição de LI levou ao aumento dos segmentos amorfos ocasionando maior mobilidade entre as cadeias. Consequentemente, a cristalinidade do filme foi reduzida e o volume livre entre as cadeias do polímero aumentou, com isso a difusão dos gases CO₂ e CH₄ aumentaria, o que se pode confirmar através da Tabela 5. Além disso, Jiang *et al.* (2022) relatou que a molécula de CO₂ pode interagir com o átomo de nitrogênio do anel alquil do cátion do LI, consequentemente melhorando a afinidade do CO₂ em relação ao filme, promovendo seu transporte. Portanto, o aumento da permeabilidade do CO₂ pode ser descrito tanto por seus incrementos de difusividade quanto de solubilidade, enquanto o aumento da permeabilidade do CH₄ é atribuído apenas ao aumento e sua difusividade, também relatado por Mahdavi *et al.* (2017).

A Tabela 6 mostra o desempenho de separação dos gases nos filmes de PEBAX[®] 2533 puro e PEBAX[®] 2533 com LIs.

Tabela 6 - Dados de permeabilidade e seletividade de CO₂ e CH₄ dos filmes formados por PEBAX[®] 2533 a 2 e 4 bar e 35°C.

Pressão	2 bar			4 bar		
Filmes	<i>PCO₂</i>	<i>PCH₄</i>	<i>PCO₂/PCH₄</i>	<i>PCO₂</i>	<i>PCH₄</i>	<i>PCO₂/PCH₄</i>
P2533	377,2 ± 8,1	67,1 ± 2,0	5,7 ± 0,3	364,6 ± 8,3	63,8 ± 2,8	5,7 ± 0,3
P2533 + Ac15%	402,7 ± 4,6	61,8 ± 1,1	6,5 ± 0,1	369,8 ± 3,9	56,4 ± 0,8	6,6 ± 0,1
P2533 + Ac40%	425,7 ± 1,6	63,5 ± 1,6	6,7 ± 0,2	393,5 ± 2,3	56,0 ± 2,6	7,1 ± 0,3
P2533 + Pr15%	446,8 ± 3,2	65,3 ± 2,6	6,8 ± 0,3	423,2 ± 8,2	58,8 ± 3,0	6,5 ± 0,8
P2533 + Pr40%	426,5 ± 6,5	56,5 ± 1,4	6,8 ± 0,3	401,9 ± 6,2	56,3 ± 1,4	7,1 ± 0,2

Fonte: O autor, 2023.

Os dados de desempenho obtidos para o filme formado pelo polímero puro estão entre os valores relatados na literatura (Casadei *et al.*, 2020; Ehsani; Pakizeh, 2016). A alta permeabilidade ao CO₂ em relação ao CH₄ também se refere às boas

interações entre as moléculas de CO₂ na fase poliéter (Bernardo *et al.*, 2012; Dai *et al.*, 2016a; Fam *et al.*, 2017a; Estahbanati; Omidkhah; Amooghin, 2017; Jiang *et al.*, 2022).

De acordo com sua natureza mais rígida observada nas análises mecânicas, o PEBAX® 1657 é menos permeável e mais seletivo que o PEBAX® 2533. Tanto a solubilidade do gás como os coeficientes de difusão dos gases e, como resultado, também os seus coeficientes de permeabilidade, são mais baixos em PEBAX® 1657 do que em PEBAX® 2533.

Os filmes de PEBAX® 2533 também mostraram um aumento relativo na permeabilidade dos gases com a adição de LIs pelo mesmo motivo mencionado anteriormente para os filmes de PEBAX® 1657 com LIs. É observada maior permeabilidade do CO₂ para os filmes com [m-2HEA][Pr] devido à sua alta afinidade pelo CO₂ (Carvalho; Coutinho, 2011).

Porém, a adição do LI nos filmes a base de PEBAX® 2533 não apresentou efeitos significativos sobre o desempenho da permeação de ambos os gases. Bernardo *et al.* (2012) mostra que a solubilidade dos gases no PEBAX® 2533 é semelhante à do LI e que a mobilidade segmental na matriz amorfa do filme puro já é tão alta que não muda significativamente com a presença de LI (também confirmado nesse trabalho pelos resultados de análise mecânica), provando que nem o coeficiente de difusão, nem a solubilidade geral do gás são afetados pelo LI nos filmes de PEBAX® 2533.

O efeito da pressão nas propriedades de permeação de gás dos filmes preparados foi investigado em ensaios operados a 2 e 4 bar a 35 °C conforme apresentado nas Tabelas 5 e 6. É possível observar que o aumento da pressão de 2 para 4 bar ocasionou considerável diminuição de permeabilidade ao CO₂ em praticamente todos os filmes. Contudo, a diminuição da permeabilidade foi menos severa ao CH₄, com exceção do PEBAX® 1657 puro, onde houve pequeno aumento da permeabilidade a CH₄, e do PEBAX® 1657 com o [m-2HEA][Pr], onde houve manutenção da permeabilidade ao CH₄ dentro do intervalo de confiança.

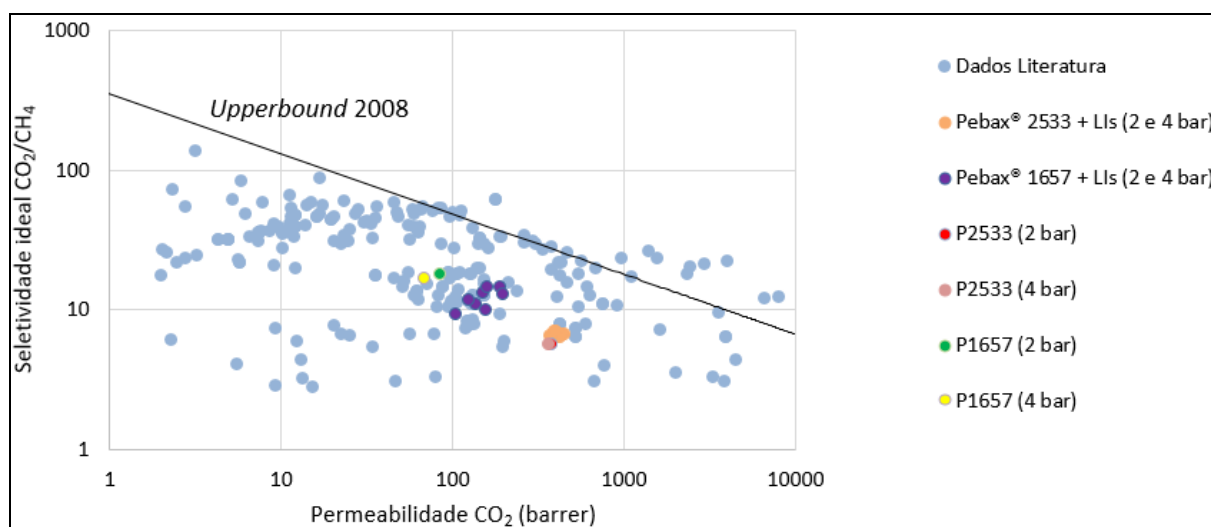
A pressão operacional pode afetar as propriedades de transporte de gás nos filmes, compactando as cadeias poliméricas e, portanto, o volume livre do filme será reduzido, o que resulta na redução do coeficiente de difusão dos gases (Estahbanati; Omidkhah; Amooghin, 2017). Nesse trabalho, a diminuição da permeabilidade sugere que os efeitos da queda da difusão devido ao

empacotamento das cadeias poliméricas dominaram o efeito do aumento da pressão.

4.3.1. Comparação dos resultados com o Diagrama de Robeson

Para comparar o desempenho dos filmes preparados, foram consideradas as posições dos seus pontos de dados no gráfico de permeabilidade *versus* seletividade do Diagrama de Robeson. A Figura 19 mostra a comparação geral de desempenho entre o PEBAX® 1657 e o PEBAX® 2533 puros e com LIs, nas pressões escolhidas para este trabalho.

Figura 19 - Comparação de desempenho de separação CO₂/CH₄ dos filmes.



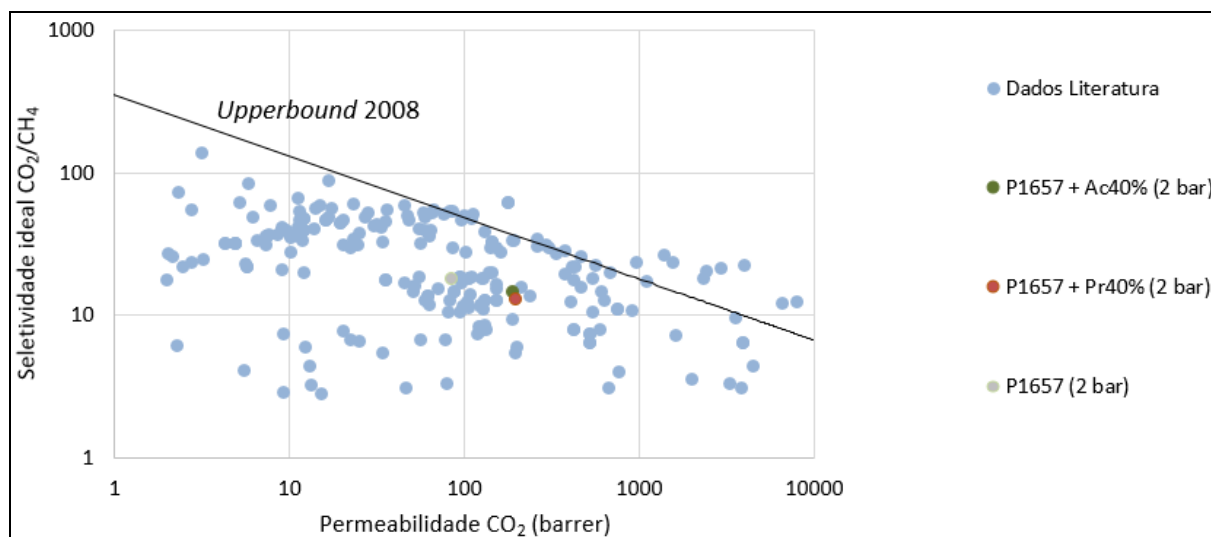
Fonte: O autor, 2023.

Como visto anteriormente, o efeito do teor de LI não foi significativo sobre o desempenho da permeação de ambos os gases para os filmes de PEBAX® 2533 com LIs. Também é possível observar a maior permeabilidade dos filmes de PEBAX® 2533 com LIs em relação aos filmes de PEBAX® 1657 com LIs, sendo este último menos permeável e mais seletivo.

A Figura 20 mostra a comparação de desempenhos das membranas mais promissoras desse trabalho. Apesar da queda da seletividade, a adição de 40 % em teor dos LIs utilizados nesse trabalho aumentou a permeabilidade ao CO₂ em 230 %

para o filme de PEBAX[®] 1657 + [m-2HEA][Pr] e 221% para o PEBAX[®] 1657 + [m-2HEA][Ac].

Figura 20 - Comparação de desempenho de separação CO₂/CH₄ dos filmes mais promissores.



Fonte: O autor, 2023.

CONCLUSÕES

As imagens de MEV da superfície das membranas puras demonstraram aspecto denso, uniforme e com suaves ondulações. Já para as membranas com LIs, as imagens da superfície apresentaram uma morfologia irregular. As imagens de MEV do corte transversal das membranas preparadas apresentaram morfologia densa, homogênea, sem trincas, canais ou poros. Imperfeições observadas nas extremidades do corte e algumas manchas mais escuras na forma de dentritos também foram observadas.

As análises de FTIR confirmam os principais grupos funcionais dos materiais utilizados e sugerem ausência de interações físicas e/ou químicas significativas entre os PEBAX® e os líquidos iônicos. O DRX mostrou que a adição de LIs na matriz da membrana de PEBAX® 1657 levou a redução da cristalinidade do polímero, o que tornou o filme mais flexível. Porém, para as membranas de PEBAX® 2533, não houve alterações significativas, indicando que a organização das cadeias não sofre grandes influências com a presença de LI. Da mesma forma, as análises mecânicas mostraram que o módulo elástico das membranas de PEBAX® 1657 diminuiu significativamente com a adição e com o teor de LI, o que confirma a redução da cristalinidade vista nas análises de DRX e consequentemente o aumento da mobilidade segmental, devido a plastificação das cadeias poliméricas. Além disso, a plastificação produzida pela presença do LI entre as cadeias do PEBAX® reduziu a intensidade da rede de ligações de hidrogênio entre os segmentos da poliamida, levando a queda da resistência mecânica. Os resultados dos testes de tração para os filmes com PEBAX® 2533 não apresentaram mudanças significativas, porém, por ser o polímero mais flexível, tanto a tensão quanto a deformação na ruptura são maiores em relação ao PEBAX® 1657. Os resultados de TGA sugeriram uma ligeira diminuição na estabilidade térmica das membranas com LIs para as membranas de PEBAX® 1657, isso se deve ao enfraquecimento das ligações de hidrogênio do polímero e ao aumento da condutividade térmica do material devido a presença do LI. Já para o PEBAX® 2533, pelo LI não afetar a organização das cadeias, se deve apenas ao aumento da condutividade térmica do material pela presença do LI.

Nos testes de permeação, a permeabilidade para os gases testados aumentou com o aumento do teor de LI nas membranas de PEBAX® 1657, confirmando os efeitos de plastificação e redução de cristalinidade observados nos resultados de análise mecânica e DRX, que por sua vez levaram a maiores valores de coeficiente de difusão. Esse efeito foi mais pronunciado para o CO₂ devido também ao seu incremento de solubilidade. Os filmes de PEBAX® 2533 também mostraram um aumento relativo na permeabilidade dos gases com a adição de LIs, porém não houve efeitos significativos sobre o desempenho dos filmes em ambos os gases. Os testes de permeabilidade também indicaram que à medida que a pressão de alimentação aumenta, as cadeias poliméricas são mais compactadas, reduzindo o volume livre dos filmes e levando à diminuição da permeabilidade ao CO₂ em todos os filmes e ao CH₄, de maneira relativamente menos severa, em quase todos os filmes.

Por fim, o melhor resultado foi visto para a membrana de PEBAX® 1657 com [m-2HEA][Pr] 40 % que apresentou um ganho de 230 % em comparação à permeabilidade ao CO₂ do filme formado pelo polímero puro, ficando à frente da membrana de PEBAX® 1657 com [m-2HEA][Ac] 40% que por sua vez apresentou um ganho de 221 %.

REFERÊNCIAS

ADEWOLE, J. K.; AHMAD, A. L.; ISMAIL, S.; LEO, C. P. Current challenges in membrane separation of CO₂ from natural gas: A review. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 17, p. 46–65, 2013.

AHMAD, N. N. R.; LEO, C. P.; MOHAMMAD, A. W.; SHAARI, N. ANG, W. L. Recent progress in the development of ionic liquid-based mixed matrix membrane for CO₂ separation: A review. **International Journal of Energy Research**, p.1-31, 2021.

ALCHEIKHHAMDON, Y.; HOORFAR, M. Process Intensification Natural gas purification from acid gases using membranes: A review of the history, features, techno-commercial challenges, and process intensification of commercial membranes. **Chemical Engineering & Processing: Process Intensification** v. 120, p. 105–113, 2017.

ÁLVAREZ, V. H.; DOSIL, N.; GONZALEZ-CABALEIRO, R.; MATTEDI, S.; MARTIN-PASTOR, M.; IGLESIAS, M.; NAVAZA, J. M. Brønsted ionic liquids for sustainable processes: Synthesis and physical properties. **Journal of Chemical and Engineering**, v. 55, p. 625–632, 2010.

ANGELIDAKI, I.; TREU, L.; TSAPEKOS P.; LUO, G.; CAMPANARO S.; WENZEL H.; KOUGIAS P. G. Biogas upgrading and utilization: Current status and perspectives. **Biotechnology Advances**, v. 36, p. 452–466, 2018.

ARMSTRONG, S.; FREEMAN B.; HILTNER, A.; BAER, E. Gas permeability of melt-processed poly(ether block amide) copolymers and the effects of orientation. **Polymer**, v. 53, p. 1383–1392, 2012.

BAENA-MORENO, F. M.; LE SACHÉ, E.; PASTOR-PÉREZ, L.; REINA, T. R. Membrane-based technologies for biogas upgrading: a review. **Environmental Chemistry Letters**, v. 18, p. 1649–1658, 2020.

BAKER, R. W. Future directions of membrane gas-separation technology. **Membrane Technology**, v. 2001, n. 138, p. 5–10, 2001.

BAKER, R. W.; LOKHANDWALA, K. Natural Gas Processing with Membranes: An Overview. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 47, p. 2109–2121, 2008.

BENLEMLIH, M.; ARIF, M.; NADEEM, M. Institutional Ownership and Greenhouse Gas Emissions: A Comparative Study of the UK and the USA. **British Journal of Management**, v. 34, 623-647, 2023.

BENEVIDES, A. P. **Membranas de alginato com adição de poliéteres para a permeação de gases**. 94 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2018.

BERNARDO, P.; JANSEN, J. C.; BAZZARELLI, F.; TASSELI, F.; FUOCO, A.; FRIESS, K.; IZÁK, P.; JARMAROVÁ, V.; KACIRKOVÁ, M.; CLARIZIA, G. Gas transport properties of Pebax®/room temperature ionic liquid gel membranes. **Separation and Purification Technology**, v.97, p.73-82, 2012.

BONDAR, V. I.; FREEMAN, B. D.; PINNAU, I. Gas sorption and characterization of poly(ether-b-amide) segmented block copolymers. **Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics**, v. 37, n. 17, p. 2463–2475, 1999.

BUSCH, T.; CHO, C. H.; HOEPNER, A. G. F.; MICHELON, G.; ROGELJ, J. Corporate Greenhouse Gas Emissions' Data and the Urgent Need for a Science-Led Just Transition: Introduction to a Thematic Symposium. **Journal of Business Ethics**, v. 182, p. 897–901, 2023.

CARDOSO, A. R. T.; AMBROSI, A.; LUCCIO, M. D.; HOTZA, D. Membranes for separation of CO₂/CH₄ at harsh conditions. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, v. 98, 2022.

CARVALHO, P. J.; COUTINHO, J. A. P. The polarity effect upon the methane solubility in ionic liquids: A contribution for the design of ionic liquids for enhanced CO₂/CH₄ and H₂S/CH₄ selectivities. **Energy and Environmental Science**, v. 4, p. 4614–4619, 2011.

CASADEI, R.; BASCHETTI, M. G.; YOO, M. J.; PARK, H. B.; GIORGINI, L. Pebax® 2533/graphene oxide nanocomposite membranes for carbon capture. **Membranes**, v. 10, p. 1–20, 2020.

CERVEIRA, G. S. **Remoção de CO₂ do biogás por permeação em membranas**. 136 f. Dissertação (Mestrado em Ciências em Engenharia Química) - Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-graduação e Pesquisa de Engenharia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2016.

COMESAÑA-GÁNDARA, B.; CHEN, J.; BEZZU, G.; CARTA, M.; ROSE, I.; FERRARI, M. C.; ESPOSITO, E.; FUOCO, A.; JANSEN, J. C.; MCKEOWN, N. B. Redefining the Robeson upper bounds for CO₂/CH₄ and CO₂/N₂ separations using a series of ultrapermeable benzotriptycene-based polymers of intrinsic microporosity. **Energy and Environmental Science**, v. 12, p. 2733–2740, 2019.

CREMASCO, M. A. **Fundamentos de transferência de massa**. Campinas: Editora da UNICAMP, 2009.

DAI, Z.; BAI, L.; HVAL, K. N.; ZHANG, X. ZHANG, S.; DENG, L. Pebax®/TSIL blend thin film composite membranes for CO₂ separation. **Science China Chemistry**, v. 59, p. 538–546, 2016a.

DAI, Z.; NOBLE, R. D.; GIN, D. L.; ZHANG, X. DENG, L. Combination of ionic liquids with membrane technology: A new approach for CO₂ separation. **Journal of Membrane Science**, v. 497, p. 1–20, 2016b.

DECHNIK, J.; GASCON, J.; DOONAN, C. J.; JANIÁK, C.; SUMBY, C. J. Mixed-Matrix Membranes. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 56, p. 9292–9310, 2017.

DONOHUE, M. D.; MINHAS, B. S.; LEE, S. Y. Permeation behavior of carbon dioxide-methane mixtures in cellulose acetate membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 42, p. 197–214, 1989.

EHSANI, A.; PAKIZEH, M. Synthesis, characterization and gas permeation study of ZIF-11/Pebax® 2533 mixed matrix membranes. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 66, p. 414–423, 2016.

ELLIG, D. L.; ALTHOUSE, J. B.; MCCANDLESS, F. P. Concentration of methane from mixtures with carbon dioxide by permeation through polymeric films. **Journal of Membrane Science**, v. 6, p. 259–263, 1980.

ELWAN, H. A.; MAMLOUK, M.; SCOTT, K. A review of proton exchange membranes based on protic ionic liquid/polymer blends for polymer electrolyte membrane fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 484, p. 229197, 2021.

ESTAHBANATI, E.; OMIDKHAH, M.; AMOOGHIN, A. Preparation and characterization of novel ionic liquid/Pebax membranes for efficient CO₂/light gases separation. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 51, p. 14–26, 2017.

FAM, W.; MANSOURI, J.; LI, H.; CHEN, V. Improving CO₂ separation performance of thin film composite hollow fiber with Pebax®1657/ionic liquid gel membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 537, p. 54–68, 2017a.

FAM, W.; MANSOURI, J.; LI, H.; CHEN, V. Improving CO₂ separation performance of thin film composite hollow fiber with Pebax®1657/ionic liquid gel membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 537, p. 54–68, 2017b.

FARASHI, Z.; AZIZI, S.; ARZHANDI, M. R. D.; NOROOZI, Z.; AZZI, N. Improving CO₂/CH₄ separation efficiency of Pebax-1657 membrane by adding Al₂O₃ nanoparticles in its matrix. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, v. 72, 2019.

FARROKHARA, M.; DOROSTI, F. New high permeable polysulfone/ionic liquid membrane for gas separation. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 28, p. 2301-2311, 2020.

GAO, H.; BAI, L.; HAN, J.; YANG, B.; ZHANG, S.; ZHANG, X. Functionalized ionic liquid membranes for CO₂ separation. **Chemical Communications**, v. 54, p. 12671–12685, 2018.

GEORGE, G.; BHORIA, N.; ALHALLAQ, S.; ABDALA, A.; MITTAL, V. Polymer membranes for acid gas removal from natural gas. **Separation and Purification Technology**, v. 158, p. 333–356, 2016.

GHADIMI, A.; AMIRILARGANI, M.; MOHAMMADI, T.; KASIRI, N.; SADATNIA, B. Preparation of alloyed poly(ether block amide)/poly(ethylene glycol diacrylate) membranes for separation of CO₂/H₂ (syngas application). **Journal of Membrane Science**, v. 458, p. 14–26, 2014.

GKOTSIS, P.; KOUGIAS, P.; MITRAKAS, M., ZOUBOULIS, A. Biogas upgrading technologies – Recent advances in membrane-based processes. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 48, p. 3965–3993, 2023.

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

HAN, Y.; YANG, Y.; HO, W. S. W. Recent progress in the engineering of polymeric membranes for co₂ capture from flue gas. **Membranes**, v. 10, p. 1–35, 2020.

HOOSHYARI, K.; JAVANBAKHT, M.; ADIBI, M. Novel composite membranes based on PBI and dicationic ionic liquids for high temperature polymer electrolyte membrane fuel cells. **Electrochimica Acta**, v. 205, p. 142–152, 2016.

HOUDE, A. Y.; KRISHNAKUMAR, B. CHARATI, S. G.; STERN, S. A. Permeability of dense (homogeneous) cellulose acetate membranes to methane, carbon dioxide, and their mixtures at elevated pressures. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 62, p. 2181–2192, 1996.

HUANG, K.; ZHANG, X.; XU, Y.; WU, Y. HU, X. Protic Ionic Liquids for the Selective Absorption of H₂S from CO₂: Thermodynamic Analysis. **AIChE Journal**, v.60, p. 4132-4240, 2014.

IPCC, 2023: Sections. In: Climate Change 2023: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Core Writing Team, H. Lee and J. Romero (eds.)]. **IPCC**, Geneva, Switzerland, pp. 35-115.

ISANEJAD, M.; AZIZI, N.; MOHAMMADI, T. Pebax membrane for CO₂/CH₄ separation: Effects of various solvents on morphology and performance. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 134, n. 9, p. 1–9, 2017.

JANSEN, J. C.; FRIESS, K.; CLARIZA, G.; SCHAUER, J.; IZÁC, P. High Ionic Liquid Content Polymeric Gel Membranes: Preparation and Performance. **Macromolecules** 2011, 44, 39–45.

JEON, Y. W.; LEE, D. H. Gas membranes for CO₂/CH₄ (biogas) separation: A review. **Environmental Engineering Science**, v. 32, p. 71–85, 2015.

JIANG, H.; BAI, L.; YANG, B.; ZENG, S.; DONG, H.; ZHANG, X. The effect of protic ionic liquids incorporation on CO₂ separation performance of Pebax-based membranes. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 43, p. 169–176, 2022.

JOMEKIAN, A; BEHBAHANI, R. M.; MOHAMMADI, T. KARGARI, A. Utilization of Pebax 1657 as structure directing agent in fabrication of ultra-porous ZIF-8. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 235, p. 212–216, 2016.

KÁRÁSZOVÁ, M.; SEDLÁKOVÁ, Z.; IZÁK, P. Gas permeation processes in biogas upgrading: A short review. **Chemical Papers**, v. 69, p. 1277–1283, 2015.

KIM, J. H.; HA, S. Y.; LEE, Y. M. Gas permeation of poly(amide-6-b-ethylene oxide) copolymer. **Journal of Membrane Science**, v. 190, n. 2, p. 179–193, 2001.

LI, M.; ZHANG, X.; ZENG, S.; BAI, L.; GAO, H.; DENG, J.; YANG, Q.; ZHANG, S. Pebax-based composite membranes with high gas transport properties enhanced by ionic liquids for CO₂ separation. **RSC Advances**, v. 7, n. 11, p. 6422–6431, 2017.

LIM, J.Y.; LEE, J.H.; PARK, M.S.; KIM, J.-H.; KIM, J.H. Hybrid membranes based on ionic-liquid-functionalized poly(vinyl benzene chloride) beads for CO₂ capture. **J. Membr. Sci.** 2019, 572, 365–373.

MAHDAVI, H. R.; AZIZI, N.; ARZANI, M.; MOHAMMADI, T. Improved CO₂/CH₄ separation using a nanocomposite ionic liquid gel membrane. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, v. 46, p. 275–288, 2017.

MATTEDI, S. et al. High pressure CO₂ solubility in N-methyl-2-hydroxyethylammonium protic ionic liquids. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 56, n. 3, p. 224–230, 2011.

MATTEUCCI, S.; YAMPOLSKII, Y.; FREEMAN, B. D.; PINNAU, I. Transport of Gases and Vapors in Glassy and Rubbery Polymers. **Materials Science of Membranes for Gas and Vapor Separation**, p. 1-47, 2006.

MORETH, D. R. **Membranas de matriz mista preparadas a partir de PEBAX® e compostos tipo hidrotalcita**. 2022. 122 f. Dissertação. (Mestrado em Engenharia Química) Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2022.

MULDER, M. Basic Principles of Membrane Technology. In: **Dordrecht**: Springer Netherlands, 1996.

MUÑOZ, G. R. **Desenvolvimento de bioânodos para oxidação de peróxido de hidrogênio com potencial para aplicação em biocélulas a combustível**. 2018. 159 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Escola politécnica, Universidade Federal da Bahia, Bahia, 2018.

MUSTAFA, M. Z.; MUKHTAR, H.; NORDIN, N. A. H; MD.; MANNAN, H. A. Effect of [emim][BF₄] ionic liquid concentration on ionic liquid-polymeric membrane (ILPM) for CO₂/CH₄ separation. IOP Conf. Series: **Materials Science and Engineering** 736 (2020).

NASCIMENTO, A. D. **Membranas Condutoras de Prótons a Base de Alginato de Sódio e Líquidos Iônicos Próticos**. 2020. 175 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2020.

NIKOLAEVA, D.; AZCUNE, I.; TANCZYK, M.; WARMUZINSKI, K.; JASCHIK, M.; SANDRU, M.; DAHL, P.I.; GENUA, A.; LOIS, S.; SHERIDAN, E. The performance of affordable and stable cellulose-based poly-ionic membranes in CO₂/N₂ and CO₂/CH₄ gas separation. **J. Membr. Sci.** 2018, 564, 552–561.

OKAMOTO, K.; FUJII, M.; OKAMYO, S.; SUZIKI, H.; TANAKA, K.; KITA, H. Gas permeation properties of poly(ether imide) segmented copolymers. **Macromolecules**, v. 28, n. 20, p. 6950–6956, set. 1995.

- PLUGGE, C. M. Biogas. **Microbial Biotechnology**, v. 10, n. 5, p. 1128–1130, 2017.
- RABIEE, H.; GHADIMI, A.; MOHAMMADI, T. Gas transport properties of reverse-selective poly(ether-b-amide6)/[Emim][BF₄] gel membranes for CO₂/light gases separation. **Journal of Membrane Science**, v. 476, p. 286–302, 2015.
- RAFIQ, S.; DENG, L.; HÄGG, M. B. Role of facilitated transport membranes and composite membranes for efficient CO₂ capture – A review. **ChemBioEng Reviews**, v. 3, n. 2, p. 68–85, 2016.
- REN, X.; REN, J.; LI, H.; FENG, S.; DENG, M. Poly (amide-6-b-ethylene oxide) multilayer composite membrane for carbon dioxide separation. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 8, p. 111–120, 2012.
- ROBESON, L. M. Correlation of separation factor versus permeability for polymeric membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 62, n. 2, p. 165–185, 1991.
- ROBESON, L. M. The upper bound revisited. **Journal of Membrane Science**, v. 320, n. 1–2, p. 390–400, 2008.
- RÖHR, M.; WIMMERSTEDT, R. A comparison of two commercial membranes used for biogas upgrading. **Desalination**, v. 77, n. C, p. 331–345, 1990.
- SANTOS, D.; EVERTON, L.; SANTOS, M. F. C.; FRANCESCHI, E. Volumetric properties of binary aqueous solutions of protic ionic liquids based on bis (2-hydroxyethyl) ammonium. **Journal of Molecular Liquids** v. 222, p. 867– 872, 2016.
- SANTOS, J. P. S. **Estudo de propriedades termofísicas de líquidos iônicos próticos**. Bahia: Universidade Federal da Bahia, 2018, p. 264.
- SCATOLINO, M. V.; FONSECA, C. S.; GOMES, M. S.; ROMPA, V. D.; MARTINS, M. A.; TONOLI, G. H. D.; MENDES, L. M. How the surface wettability and modulus of elasticity of the Amazonian paricá nanofibrils films are affected by the chemical changes of the natural fibers. **European Journal of Wood and Wood Products**, v. 76, n. 6, p. 1581–1594, 2018.
- SCHOLZ, M.; MELIN, T.; WESSLING, M. Transforming biogas into biomethane using membrane technology. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 17, p. 199–212, 2013.
- SHIN, M. S.; JUNG, K.; KWAG, J.; JEON, Y. Biogas separation using a membrane gas separator: Focus on CO₂ upgrading without CH₄ loss. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 129, p. 348–358, 2019.
- SILVA, M. L. B.; MEZZARIO, M. P. Fundamentos da digestão anaeróbia, purificação do biogás, uso e tratamento do digestato. **ResearchGate**, p. 69-93, 2019.
- SILVA, R. **Difusão de gases em membranas densas via simulação molecular**. 2013. 62 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2013.

SOTO, C.; PALACIO, L.; MUÑOZ, R.; PRÁDANOS, P.; HERNANDEZ, A. Recent Advances in Membrane-Based Biogas and Biohydrogen Upgrading. **Processes**, v. 10, n. 10, 2022.

TIN, P. S.; CHUNG, T. S.; LIU, Y.; WANG, R. Separation of CO₂/CH₄ through carbon molecular sieve membranes derived from P84 polyimide. **Carbon**, v. 42, n. 15, p. 3123–3131, 2004.

VALAPPIL, R.; GHASEM, N.; AL-MARZOUQI, M. Current and future trends in polymer membrane-based gas separation technology: A comprehensive review. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 98, p. 103–129, 2021.

YROULIAS, D.; STAURIANOU, E.; LOANNIDES, T.; DEIMEDE, V. Poly(ethylene oxide)-Based Copolymer-IL Composite Membranes for CO₂ Separation. **Membranes** 2023, 13, 26.

WANG, S.; LI, X.; WU, H.; TIAN, Z.; XIN, Q.; HE, G.; PENG, S.; CHEN, S.; YIN, Y.; JIANG, Z.; GUIVER, M. D. Advances in high permeability polymer-based membrane materials for CO₂ separations. **Energy and Environmental Science**, v. 9, n. 6, p. 1863–1890, 2016.

WOJNAROWSKA, Z.; PALUCH, M. Recent progress on dielectric properties of protic ionic liquids. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 27, n. 7, p. 1–20, 2015.

YANG, B.; BAI, L.; WANG, Z.; JIANG, H. ZENG, S.; ZHANG, X.; ZHANG, X. Exploring NH₃Transport Properties by Tailoring Ionic Liquids in Pebax-Based Hybrid Membranes. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 60, n. 26, p. 9570–9577, 2021.

YANG, H.; XU, Z.; FAN, M.; GUPTA, R.; SLIMANE, R. B.; BLAND, A. E.; WRIGHT, I. Progress in carbon dioxide separation and capture: A review. **Journal of Environmental Sciences**, v. 20, n. 1, p. 14–27, 2008.

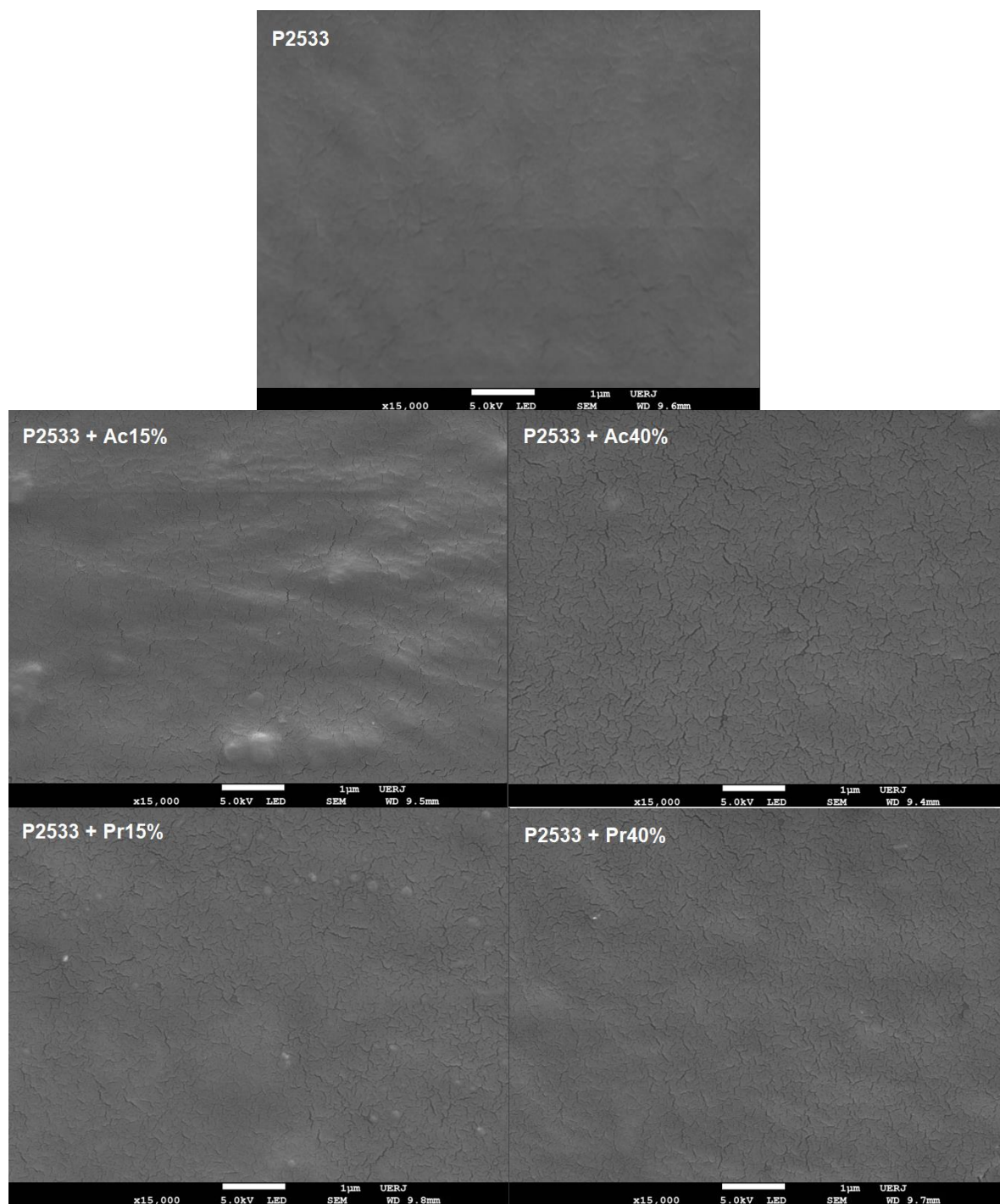
ZARSHENAS, K.; RAISI, A.; AROUJALIAN, A. Mixed matrix membrane of nano-zeolite NaX/poly (ether-block-amide) for gas separation applications. **Journal of Membrane Science**, v. 510, p. 270–283, 2016.

ZHANG, X.; WANG, X.; HUANG, W. Separation of a C₃H₆/C₂H₄ mixture using Pebax® 2533/PEG600 blend membranes. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, 2022.

ZHANG, Y.; SUNARSO, J.; LIU, S.; WANG, R. Current status and development of membranes for CO₂/CH₄ separation: A review. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 12, p. 84–107, 2013.

ANEXO 1 – Micrografia da superfície dos filmes formados de PEBAX® 2533

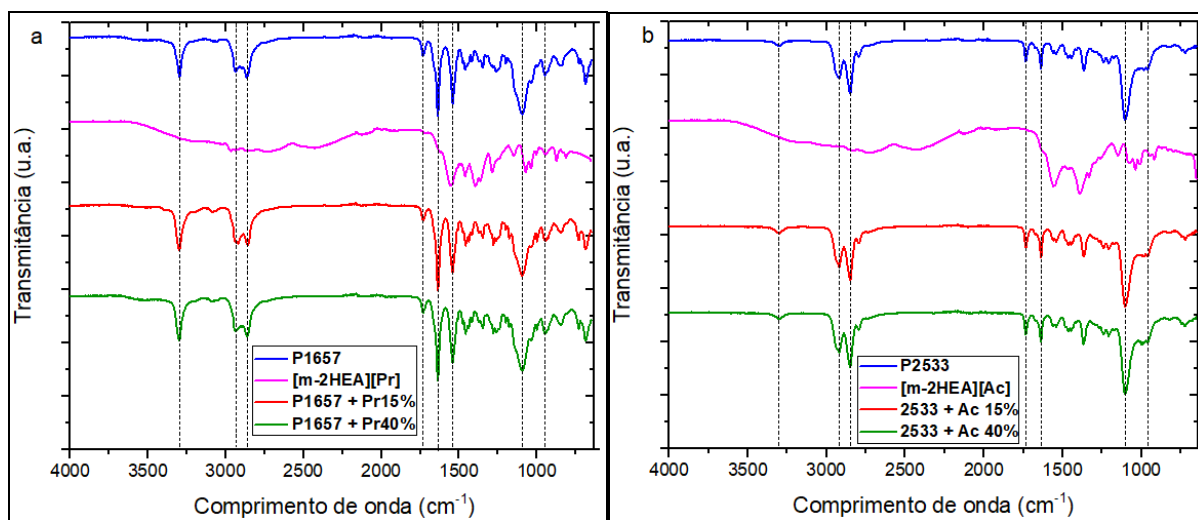
Figura 21 - Micrografia da superfície dos filmes de PEBAX® 2533 puro e PEBAX® 2533 + LIs.



Fonte: O autor, 2023.

ANEXO 2 – Espectros de FTIR dos filmes de PEBAX® puros em comparação aos filmes com LIs e seus respectivos LIs

Figura 22 - Espectros de FTIR dos filmes P1657, P1657 + Pr15% e P1657 + Pr40% (a); P2533, P2533 + Ac15% e P2533 + Ac40% (b) e seus respectivos LIs.



Fonte: O autor, 2023.