

PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATEIRAIS MESTRADO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

MURILO OLIVEIRA DA LUZ

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE POLI (LÍQUIDOS IÔNICOS) CATIÔNICOS E AVALIAÇÃO DO SEU POTENCIAL PARA CAPTURA DE CO2

Porto Alegre

2022

PÓS-GRADUAÇÃO - STRICTO SENSU



Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul



SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE POLI (LÍQUIDOS IÔNICOS) CATIÔNICOS E AVALIAÇÃO DO SEU POTENCIAL PARA CAPTURA DE CO₂

MURILO OLIVEIRA DA LUZ

LICENCIADO EM QUÍMICA

ORIENTADOR: PROF(a). DR(a). SANDRA MARA OLIVEIRA EINLOFT

Dissertação de Mestrado realizada no Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais (PGETEMA) da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia e Tecnologia de Materiais.

Trabalho vinculado ao Projeto Desenvolvimento de membranas de poli(líquidos iônicos) seletivas para separação do CO2 do gás natural

Porto Alegre Março, 2022

D111s da Luz, Murilo Oliveira

Síntese e caracterização de Poli (líquidos iônicos) catiônicos e avaliação do seu potencial para captura de CO2 / Murilo Oliveira da Luz. – 2022.

66 f.

Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PUCRS.

Orientadora: Profa. Dra. Sandra Mara Oliveira Einloft.

1. Líquidos iônicos. 2. Poli (líquidos iônicos). 3. Captura de CO2. 4. Membranas poliméricas. I. Einloft, Sandra Mara Oliveira. II. Título.

Elaborada pelo Sistema de Geração Automática de Ficha Catalográfica da PUCRS com os dados fornecidos pelo(a) autor(a). Bibliotecária responsável: Loiva Duarte Novak CRB-10/2079



Síntese e caracterização de Poli (líquidos iônicos) catiônicos e avaliação do seu potencial para captura de CO2

CANDIDATO: MURILO OLIVEIRA DA LUZ

Esta Dissertação de Mestrado foi julgada para obtenção do título de MESTRE EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul.

Sandia Cinla

DRA. SANDRA MARA OLIVEIRA EÍNLOFT - ORIENTADORA

BANCA EXAMINADORA

DRA. FRANCIELE LONGARAY BERNARD - ESCOLA POLITÉCNICA - PUCRS

DR. MARCUS SEFERIN - DO PGETEMA - ESCOLA POLITÉCNICA - PUCRS

PUCRS

Campus Central Av. Ipiranga, 6681 - Prédio 32 - Sala 507 - CEP: 90619-900 Telefone: (51) 3353.4059 - Fax: (51) 3320.3625 E-mail: engenharia.pg.materiais@pucrs.br www.pucrs.br/politecnica

"O começo de todas as ciências é o espanto de as coisas serem o que são" (Aristóteles)

DEDICATÓRIA

Aos meus pais Eduardo Lima da Luz e Fabiana P. Oliveira da Luz, meus exemplos maiores, estiveram sempre presentes dando auxílio, apoio, amor e compreensão, sem os quais seria impossível completar esta trajetória. Aos meu avós Nubia Mari e Pedro Miltom, sem o apoio destas figuras que me acompanham desde a infância provendo cuidado e afeto não seria possível chegar tão longe. A minha amada Gabriela, pelo incentivo, amor e compreensão, esteve sempre ao meu lado sempre trazendo alegria e ternura o que possibilitou conquistar de cabeça erguida os momentos mais difíceis. Por fim, mas não menos importante, aos amigos que sempre que necessário se fizeram presentes dando apoio e alegria.

AGRADECIMENTOS

A toda a minha família em especial ao meu pai Eduardo e minha mãe Fabiana e meus avós Nubia e Miltom por todo o apoio, confiança e principalmente o amor.

A minha amada Gabriela por estar presente sempre me dando compreensão e amor, me trazendo alegria até mesmo nos dias mais tristes.

A minha orientadora, professora Sandra pela confiança, oportunidade, dedicação e apoio ao longo deste trabalho.

Aos amigos e colegas do grupo de pesquisa Guilherme Dias, Franciele Bernard, Barbara Polesso, Evandro Duarte, Ingrid Pinto, Leonardo Moreira, Henrique Ferrari e Julia Moraes pela amizade, companheirismo e colaboração no desenvolvimento deste trabalho.

A PETROBRAS pelo financiamento do projeto.

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

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA	6
Agradecimentos	7
SUMÁRIO	8
LISTA DE FIGURAS	10
LISTA DE TABELAS	12
LISTA DE SÍMBOLOS	13
RESUMO	14
ABSTRACT	15
1. INTRODUÇÃO	16
2. oBJETIVOS	18
2.1. Objetivos Específicos	18
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
3.1. Mitigação de emissão de CO2	19
3.2. Líquidos lônicos	22
3.3. Poli (líquidos iônicos)	24
3.4. Poli (líquidos iônicos) para a captura de CO2	26
4. MATERIAIS E MÉTODOS	35
4.1. Materiais	35
4.2. Métodos	35
4.2.1. Obtenção dos líquidos iônicos	35
4.2.2. Síntese dos poli (líquidos iônicos)	37
4.2.3. Caracterizações	38
4.2.4. Captura de CO ₂	38
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	41
5.1. Caracterização dos líquidos iônicos	41
5.1.1. Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	41
5.1.2. Ressonância magnética nuclear (RMN)	42

5.2. Caracterização dos Poli (líquidos iônicos)	44
5.2.1. Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	44
5.2.2. Termogravimetria (TGA)	47
5.2.3. Termogravimentria diferencial por varredura (DSC)	
5.2.4. Análise dinâmico mecânica (DMA)	
5.2.5. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	51
5.3. Ensaios de captura de CO ₂	53
6. CONCLUSÕES	55
7. PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS	57
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1.1: Aumento da concentração de CO ₂ e as mudanças climáticas. A linha vermelha tracejada representa os valores médios mensais e a linha preta representa o mesmo, após correção para a média do ciclo sazonal. Fonte: (NOAA – NATIONAL ORGANIC & ATMOSPHERIC ADMINISTRATION, 2020)	
Figura3.1.2: Esquema do processo para a captura de CO2 utilizando soluções aquosas de aminas. Adaptado de[20]21	
Figura 3.2.1: Exemplo de estruturas típicas de cátions comumente empregados em sínteses de líquidos iônicos. Baseado em[1], [33]23	
Figura 3.2.2: Exemplo de estruturas típicas de ânions comumente empregados em sínteses de líquidos iônicos. Baseado em[1], [33]24	
Figura 3.4.1: Esquema reacional simplificado para obtenção do LI VBIT. Adaptado de Tang 2004[49]28	
Figura 3.4.2: Estruturas de PLIs obtidas a partir de diferentes LIs. Retirado de Tang 2009 [55]	
Figura 3.4.3: cátion e ânions utilizados. Adaptado de [15]	
Figura 3.4.4: Estruturas dos PLIs sintetizados e os contra-cátions utilizados. Retirado de referência[21]31	
Figura 3.4.5: Estruturas PLIs (A) PLIs aniônicos (B) PLI catiônico. Adaptado de [55].31	
Figura 3.4.6: Estruturas dos PLIs obtidos. Adaptado de [63]32	
Figura 3.4.7: comparação de diferentes resultados de seletividade e permeabilidade. Resultados retirados de 1- [53], 2- [76], 3- [77] e 4- [78]Erro! Indicador não defin	nido
Figura 4.2.1: Esquema reacional para a formação do cloreto de N-gliceril-N- metilimidazol	
Figura 4.2.2: Estruturas dos LIs obtidos	
Figura 4.2.1: Estruturas dos PLIs cationicos obtídos	

Figura 4.2.4.1: Esquema do processo de captura de CO2 utilizando uma célula de sorção de gás com duas câmaras através do método de decaimento de pressão
Figura 5.1.1.1: Sobreposição dos espectros de infravermelho para os líquidos iônicos sintetizados42
Figura 5.1.2.1: Espectro de RMN referente a estrutura catiônica do LI
Figura 5.1.2.2: Espectro de RMN referente aos corbonos da estrutura catiônica do LI e do contra-ânion NT ₂ F43
Figura 5.2.1.1: Espectro de infravermelho dos PLIs45
Figura 5.2.1.2: Ampliação do espectro de infravermelho dos PLIs referente ás bandas da estrutura polimerica; A: ampliação entre entre 2000 e 4000 cm- ¹ ; B: Ampliação entre 600 e 2000 cm ⁻¹ 46
Figura 5.2.1.3: Ampliação do espectro de infravermelho dos PLIs refente ás bandas dos contra-ânions47
Figura 5.2.2.1: Termograma de TGA das amostras de PLIs de cadeia catiônica 48
Figura 5.2.3.1: Termograma de DSC das amostras de PLIs de cadeia catiônica 50
Figura 5.2.4.1: Curvas de tensão X deformação das membranas de PLIs51
Figura 5.2.5.1 : Imagens de MEV das superfícies dos PLIs sendo elas: A PU-Puro; B PLI-PC-CI; C PLI-PC-NT ₂ F; D PLI-PC-BF ₄ ; E PLI-PC-PF ₆ 53
Figura 5.3.1: Resultados de sorção para PU e PLIs a 1 e 10 bar com temperatura de 303,15 K54

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.4.1: Comparação dos valores de captura de CO2 em diferentes condições.34

LISTA DE SÍMBOLOS

Lls	Líquidos iônicos
PLIs	Poli (líquidos iônicos)
[GLYMIM]CI	Cloreto de N-gliceril-N-metilimidazol
[GLYMIM]NT ₂ F	bis(trifluorometanosulfonil)imida de N-gliceril-N-metilimidazol
[GLYMIM]BF ₄	tetrafluorborato de N-gliceril-N-metilimidazol
[GLYMIM]PF ₆	hexafluorfosfato de N-gliceril-N-metilimidazol
NaBF ₄	tetrafluorborato de sódio
NaPF ₆	hexafluorfosfato de sofio
LiNT ₂ F	bis(trifluorometanosulfonil)imida de lítio

RESUMO

DA LUZ, Murilo. Síntese e caracterização de poli(líquidos iônicos) catiônicos e avaliação do seu potencial para captura de CO₂. Porto Alegre. 2022. Dissertação. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL.

Com o aumento das emissões de CO2 na atmosfera é imprescindível o desenvolvimento de tecnologias para a mitigação dos impactos ambientais. Tecnologias como as soluções aquosas de aminas e membranas de acetato de celulose precisam ser aperfeiçoadas ou substituídas a fim de obter um melhor aproveitamento econômico e energético dos processos de captura de CO₂. Um ramo de pesquisa promissor são os poli (líquidos iônicos) (PLIs), uma classe de materiais que é capaz de aliar a afinidade dos líquidos iônicos por gases ácidos com a processabilidade dos materiais poliméricos. PLIs catiônicos têm ganhado cada vez mais atenção por se mostrarem materiais de fácil síntese e grande versatilidade podendo ser pareado com diversos contra-ânions a fim de mudar suas características. Neste contexto, este trabalho visa a síntese e caracterização de líquidos iônicos (LIs), assim como a síntese e caracterização de PLIs obtidos a partir deste líquido iônico, combinados com diferentes contra-ânions. A amostra que se destaca é o PLI-PC-BF4 apresentando os melhores resultados de captura de CO2 sendo eles 33,5 e 104,8 mgCO2/g, respectivamente em P= 1 e 10 bar a uma temperatura de T= 303,15 K. Os resultados encontrados são semelhantes aos PLIs de cadeia aniônica e maiores do que os PLIs de cadeia catiônica encontrados na literatura.

Palavras-Chaves: Líquidos iônicos, Poli (líquidos iônicos), Captura de CO₂, Membranas poliméricas

ABSTRACT

DA LUZ, Murilo. Synthesis and characterization of cationic poly(cationic ionic liquids) and evaluation of their potential for CO2 capture. Porto Alegre. 2022. Master. Graduation Program in Materials Engineering and Technology, PONTIFICAL CATHOLIC UNIVERSITY OF RIO GRANDE DO SUL

With the increase in CO₂ emissions into the atmosphere, it is essential to develop technologies to mitigate the environmental impacts. Technologies such as amines aqueous solutions and cellulose acetate membranes need to be improved or replaced to obtain a better economic and energetic results for CO₂ capture processes. A promising research area is Poly (ionic liquids) (PILs), a class of materials that can combine the affinity of ionic liquids for acidic gases with the polymeric materials processability. Cationic PILs are gaining more and more attention for being materials of easy synthesis and incredible versatility. They can be paired with several counter-anions to change their characteristics. In this context, this work aims to synthesize and characterize ionic liquids and PILs obtained from this IL combined with different counter-anions. The sample that stands out is the PLI-PC-BF4 showing the best CO₂ capture results. The results were 33.5 and 104.8 mgCO2/g, at P= 1 and 10 bar respectively and T= 303.15 K. Comparing to the literature the results are similar to PILs with anionic polymeric chain and higher than PILs with cationic polymeric chain.

Keywords: Ionic liquids, Poly (ionic liquids), CO₂ capture, Polymeric membranes.

1. INTRODUÇÃO

Juntamente com o avanço tecnológico vivenciado atualmente, é possível perceber um aumento nas emissões de CO₂ na atmosfera provenientes da utilização de recursos fósseis. Dentro do contexto socioeconômico atual nos vemos reféns de muitas comodidades possibilitadas pelo avanço científico do mundo moderno, tais como energia, bens de consumo e transporte[1]–[3].

Não obstante, a produção e utilização de tais produtos acarretam aumento da concentração de CO₂ atmosférico. Ao comparar os picos das emissões de CO₂ dos anos de 2019 e 2020 pode-se observar um aumento de 3,13 ppm no acúmulo de CO₂ na atmosfera[4], esse fato é preocupante e acarreta em consequências como a chuva ácida, problemas respiratórios e o efeito estufa[1], [5]. Existem diversas áreas de estudo que visam diminuir os impactos ambientais, dentre elas destacam-se a melhoria da eficiência energética, o aumento do uso de combustíveis de baixa emissão de carbono, fontes de energias renováveis, aplicação de abordagens da geoengenharia e tecnologias de captura de carbono[1], [6], [7].

Neste cenário, o desenvolvimento de novas tecnologias, ou o aperfeiçoamento das existentes, para a diminuição dos impactos ambientais se mostra indispensável. Uma área de estudo promissora é a captura de CO₂. Esta técnica se destaca pela capacidade de aplicação em grandes fontes emissoras e a possibilidade de recuperação e reaproveitamento do CO₂ para outros processos industriais[1], [3], [7].

Atualmente o processo mais utilizado no tratamento de CO₂ é a absorção química utilizando soluções aquosas de aminas[1]–[3], [8]. Este processo, apesar de barato, apresenta problemas como a formação de subprodutos indesejados, formação de ácidos corrosivos que deterioram o interior dos reatores, volatilidade e

alto custo energético para a recuperação do CO₂, tornando-o cada vez menos atrativo[1], [8].

Um sorvente ideal para a captura de CO₂ deve ser econômico, funcional, estável, resistente química e termicamente, além disso, deve apresentar rápida cinética de sorção e dessorção, ser seletivo, ter baixo custo e consumo de energia, porém é difícil encontrar um material que tenha todas estas características. Neste contexto os estudos de alternativas viáveis para a captura do CO₂ são amplos, um ramo promissor de estudo são os líquidos iônicos (LIs) que apresentam seletividade e afinidade por CO₂, porém apresentam dificuldades que precisam ser superadas, como por exemplo, a alta viscosidade e alto custo de produção. Os poli (líquidos iônicos) (PLIs) se mostram uma alternativa viável para contornar os problemas dos LIs, consistindo em uma base polimérica onde existe uma estrutura de LI em cada unidade de repetição da cadeia polimérica, possibilitando assim, a junção da processabilidade do polímero com as características de captura de CO₂ do LI[1], [2]. Neste trabalho serão estudadas a síntese e a capacidade de sorção para (PLIs) com base poliuretano de cadeia catiônica.

2. OBJETIVOS

O presente trabalho tem como objetivo a síntese, caracterização de líquidos iônicos a fim de utiliza-los para obter poli (líquidos iônicos) de cadeia catiônica e avaliar sua capacidade de captura de CO₂.

2.1. Objetivos Específicos

Sintetizar e caracterizar os líquidos iônicos que darão o caráter catiônico para a cadeia polimérica;

Sintetizar e caracterizar os Poli (Líquidos iônicos) catiônicos bases poliuretano;

Investigar a capacidade de captura de CO₂ dos PLIs catiônicos com diferentes contra-ânions utilizando uma célula de decaimento de pressão.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Mitigação de emissão de CO₂

Fontes de de energia, produção e utilização de combustíveis fósseis, ambientes urbanos e setores industriais são grandes fontes emissoras de gases estufa que contribuem para o aumento da concentração de CO₂ na atmosfera, acarretando mudanças nos ecossistemas e aumento da temperatura terrestre[1], [2], [6], [7]. De acordo com dados coletados pela NOAA – NATIONAL ORGANIC & ATMOSPHERIC ADMINISTRATION o aumento da concentração de CO₂ na atmosfera foi de 3,13 ppm entre os anos de 2019 e 2020 como mostra a Figura 3.1.1, sendo possível perceber que os níveis de CO₂ aumentam em um ritmo acelerado fazendo com que sejam indispensáveis os estudos de novas tecnologias para a captura do CO₂.



Figura 3.1.1: Aumento da concentração de CO₂ e as mudanças climáticas. A linha vermelha tracejada representa os valores médios mensais e a linha preta representa o mesmo, após correção para a média do ciclo sazonal. Adaptado de: (NOAA – NATIONAL ORGANIC & ATMOSPHERIC ADMINISTRATION, 2020).

Dentre as várias tecnologias de captura conhecidos, três se destacam, sendo eles a oxi-combustão que consiste na combustão de matéria, como gás e óleo, utilizando uma corrente de oxigênio, resultando numa corrente com altas concentrações de CO₂ e H₂O. A pré-combustão, que consiste na oxidação parcial do combustível, criando uma mistura de CO e H₂, que é então submetida a uma nova reação resultando em CO₂ e H₂. O processo mais utilizado é o de pós-combustão, que consiste no tratamento do CO₂ diretamente após a queima, e apesar da pressão e concentração baixas se torna atrativo devido a possibilidade de aplicação de métodos baratos para a captura do CO₂, além disso tem fácil aplicação em variadas fontes emissoras de CO₂ [1], [9], [10].Um processo onde a captura de CO₂ se torna essencial é na purificação do gás natural (CH₄), sendo importante no âmbito comercial e energético. O CH₄ existe em abundância em processos de extração de petróleo e a contaminação deste gás com CO₂, outro gás abundante neste processo, acarreta diversos problemas como a corrosão dos canos de transporte e uma diminuição da eficiência da queima do gás natural[11], [12].

Atualmente, existem diversos métodos para a captura do CO₂, soluções de aminas e membranas poliméricas são exemplos de materiais utilizados para este processo [13]. O método de captura baseado em soluções aquosas de aminas, consiste na absorção química do CO₂, sendo amplamente utilizado em plantas emissoras de gases de combustão. No processo de pós-combustão, as principais aminas utilizadas nas soluções são a monoetanolamina (MEA), a dietanolamina (DEA) e a metildietanolamina (MDEA)[14]-[18]. A utilização destas soluções nos processos para captura de CO₂ consiste em colocar o gás em contato com a solução aquosa dentro de um reator contendo uma das aminas citadas acima, formando assim uma solução rica em CO2 que é então levada para um destilador onde ocorre o aquecimento e separação do gás. A Figura 3.1.2 mostra um esquema do processo[14], [15], [19]–[21]. Este processo tem como vantagem o baixo custo das aminas, porém apresenta também desvantagens consideráveis, como por exemplo, a grande demanda energética na etapa de recuperação do CO₂, a geração de subprodutos corrosivos ao equipamento, acarretando a necessidade de manutenções frequentes. Ainda neste contexto, devido a degradação da MEA, é necessária a reposição frequente da solução e, além disso, a MEA é um solvente considerado prejudicial ao meio ambiente[14]-[18]. Diversos estudos são feitos no âmbito do desenvolvimento de tecnologias para a substituição deste processo[13].



Figura3.1.2: Esquema do processo para a captura de CO2 utilizando soluções aquosas de aminas.

Adaptado de [20].

Outro método para a captura de CO₂, que já é empregado, é a utilização de membranas poliméricas. Os materiais mais utilizados atualmente são os acetato, diacetato e triacetato de celulose[22]-[24]. A utilização de membranas no processo de captura do CO₂ mostra um grande potencial devido ao fato de poderem ser empregados em processos com alta concentração de CO₂, além disso a estrutura necessária para alojar e efetuar este processo é muito menor do que a necessária para as soluções de aminas[22]. É importante ressaltar que ao se trabalhar com membranas é preciso levar em conta os fatores seletividade e permeabilidade. A seletividade de uma membrana diz respeito a sua eficiência, significando o quanto esta membrana consegue fazer a separação de gases de maneira satisfatória, enquanto a permeabilidade diz respeito a produtividade, significando a quantidade de gás que passa pelo processo de separação. Em geral, estes dois processos se relacionam de maneira que o aumento dos valores de um acarreta o decréscimo nos valores do outro, tornando difícil a tarefa de encontrar membranas com bons resultados de seletividade e permeabilidade. Portanto, o estudo nessa área é de extrema importância[11], [12], [25].

Outro fator crucial para a aplicação efetiva das membranas nas plantas emissoras de CO₂ é a vida útil, pois, devido ao contato do CO₂ com a membrana ocorre a plastificação do material podendo ocasionar na falha crítica da membrana, com isto, uma membrana precisa durar por volta de três a cinco anos em funcionamento, caso contrário não será atrativa para a indústria[22], [26]. Estes fatores abrem espaço para o desenvolvimento de novas tecnologias a fim de obter um aproveitamento cada vez melhor de recursos na captura de CO₂. Frente a isto existem estudos para a substituição e aprimoramento destes métodos sendo um deles a utilização de líquidos iônicos e poli (líquidos iônicos) (PLIs) para a captura de CO₂[1], [9], [10], [27].

3.2. Líquidos lônicos

Líquidos iônicos (LIs) são uma classe de sais orgânicos compostos de duas partes, um cátion e um ânion, sendo um cátion orgânico e um ânion orgânico ou inorgânico [1], [13], [28]–[30]. Estes sais apresentam temperatura de fusão abaixo dos 100°C e diversas características que são esperadas de um material para

captura de CO₂, como por exemplo, a baixa pressão de vapor, não inflamabilidade, boa estabilidade térmica, baixo caráter corrosivo, baixa taxa de decomposição, menor custo de recuperação, além de serem menos agressivos ao meio ambiente do que os solventes orgânicos[1], [13], [28], [31], [32]. Além disso, os LIs apresentam grande versatilidade, podendo formar diferentes estruturas a partir da variação no tamanho, simetria e estrutura de seus íons, possibilitando que suas características possam ser adaptadas para tarefas específicas. As Figuras 3.2.1 e 3.2.2 mostram algumas estruturas possíveis de cátions e ânions respectivamente. LIs têm sido estudados na área da captura de gases de combustão por apresentarem maior afinidade ao CO₂, quando comparado com misturas gasosas contendo N₂ e CH₄ [1], [29], [30].



Figura 3.2.1: Exemplo de estruturas típicas de cátions comumente empregados em sínteses de líquidos iônicos. Baseado em[1], [33].



Figura 3.2.2: Exemplo de estruturas típicas de ânions comumente empregados em sínteses de líquidos iônicos. Baseado em[1], [33].

Todavia, os LIs apresentam algumas características pontuais, que dificultam a sua imediata implementação em plantas de captura de CO₂, sendo elas alto custo e complexidade de produção, quando comparadas às soluções aquosas de aminas, e elevada viscosidade o que acarreta baixas taxas de sorção/dessorção de CO₂[1], [13]. Uma alternativa que se torna cada vez mais atraente são os poli (líquidos iônicos), que tem potencial para resolver estes problemas de aplicação dos LIs.

3.3. Poli (líquidos iônicos)

Como citado anteriormente, LIs apresentam características que fazem sua imediata aplicação nas indústrias difícil, porém, uma alternativa que vem se tornando cada vez mais atraente são os poli (líquidos iônicos), que tem potencial para resolver estes problemas de aplicação dos LIs[3], [8], [21], [34]–[40].

Líquidos iônicos polimerizados ou poli (líquidos iônicos) (PLIs) são uma categoria única de materiais, podendo ser empregados e desenvolvidos nas mais diversas áreas de interesse científico[41]–[45]. Estes materiais são compostos, em geral, por uma estrutura polimérica que apresenta uma estrutura do líquido iônico para cada unidade de repetição do polímero. Esta particularidade faz com que estes

materiais tenham imensurável versatilidade, e são estas imensas possibilidades de combinações entre os diferentes LIs e bases poliméricas, que tornam estes materiais tão atraentes. A versatilidade destes materiais faz com que os PLIs tenham estruturas muito adaptáveis, sendo assim possível moldar suas características para que desempenhem de maneira efetiva uma aplicação específica[41], [43]–[45]. A variação estrutural de um PLI pode ser feita tanto dentro de sua cadeia, variando a base polimérica, ou os extensores de cadeia utilizados na polimerização, mas também inserindo diferentes contra-íons. As maneiras mais comuns de formação de um PLI são através da polimerização direta do monômero do LI e da modificação dos precursores poliméricos[41], [45], [46].

Um exemplo da versatilidade destes materiais é muito bem discutido na revisão feita por Nulwala, 2018[47], neste trabalho são revisadas diversas aplicações dos PLIs no âmbito da impressão 3D. Entre todos os trabalhos e inovações abordadas existe um fator em comum, a capacidade de adaptação dos PLIs para diferentes aplicações, neste trabalho foi possível conhecer estudos que utilizaram os LIs para reticular as cadeias poliméricas a fim de formar materiais mais resistentes, utilização de mistura de PLIs com um produto comercial a fim de combinar as características dos materiais; utilização de PLIs para impressão 3D de componentes condutores que podem ser utilizados no âmbito do transporte e armazenamento de energia e por último, e não menos importante, a utilização de PLIs biocompatíveis para utilização em enxertos e próteses médicas.

Na área de bioimplantes o grupo de Duan, 2020[48] estudou as propriedades antibactericidas e de auto recuperação de PLIs, explorando a síntese de um PLI com base poliuretano (PU) com grupos imidazol. Isto é possível devido a fácil adaptabilidade encontrada nos PLIs, alterando o tamanho da cadeia alquílica foi possível fazer com que os segmentos rígidos do polímero fossem menos empacotados, permitindo maior mobilidade das cadeias. A característica de auto recuperação se dá ao fato das cadeias do PU com o grupo imidazol terem boas interações de hidrogênio intramoleculares o que ajuda muito neste processo. Apenas com estas duas ideias é possível imaginar diversas aplicações para esta classe de materiais [47], [48].

Mudando o foco da aplicação do material, Abdelrahman, 2021[49], em seu trabalho, avaliou a capacidade dos PLIs de separar emulsificação de óleo e água, utilizando PLIs com grupos imidazol incorporados na cadeia polimérica. A partir de testes com este material foi possível confirmar a possibilidade de utilizar PLIs como desemulsificante água/óleo com resultados de até 100% de desemulsificação para o caso das estruturas com menos etileno. Com o futuro desenvolvimento de pesquisas como esta podemos potencialmente encontrar materiais que ajudem imensamente a controlar impactos ambientais, neste caso, derramamentos de óleo nos oceanos e praias poderiam ser mais facilmente separados.

Como discutido anteriormente, líquidos iônicos são conhecidos por servirem como solvente físico para a captura do CO₂ e existem desvantagens em sua utilização quando puros. Por este motivo, recentemente, PLIs na área de captura de CO₂ vem sendo amplamente estudados. Trabalhos recentes mostram que a polimerização de líquidos iônicos resulta em materiais com características físicas e morfológicas satisfatórias, assim como bons resultados de captura de CO₂. Não obstante, os PLIs também apresentam melhor dinâmica de sorção/dessorção do CO₂ fazendo com que tenham grande vantagem quando comparados aos LIs puros[11], [28], [50]–[52].

3.4. Poli (líquidos iônicos) para a captura de CO₂

Poli (líquidos iônicos) são tecnologias amplamente utilizadas para captura de gases. Estes materiais apresentam grande variedade morfológica, é possível encontrar materiais em forma de pó como os de Privalova, 2013 [15] e filmes poliméricos como os de Bernard [21], [35], [36], os de Magalhães [34] e os de da Luz [53]. Um dos motivos principais para a utilização destes materiais se dá ao fato de gases serem capazes de adsorver ou permear através dos mesmos, e, graças aos diferentes valores de sorção ou permeabilidade dos gases é possível fazer a separação de uma mistura gasosa[3], [43], [44], [54].

A possibilidade de adaptação das estruturas caracteriza uma classe de materiais conhecido como Poli(líquidos iônicos), juntando as características de afinidade por gases ácidos dos líquidos iônicos com a fácil processabilidade e seletividade dos materiais poliméricos [1], [51]. Poli (líquidos iônicos) consistem em uma estrutura polimérica que apresenta uma estrutura do líquido iônico para cada unidade de repetição do polímero. São materiais com uma imensa possibilidade de

combinações entre a cadeia polimérica e os contra-cátions ou contra-ânions, tornando estes materiais versáteis e com potencial de aplicação em diversas áreas [1], [53], [55].

caso No das membranas existem dois processos que são principalmente utilizados e estudados, um deles sendo a utilização da membrana como filtro para separação de gases e o outro a adsorção de gases. O processo de separação de gases consiste na utilização de diferentes interações químicas e físicas do gás com a membrana [3]. É possível fazer a separação de gases fazendo a retenção dos gases indesejados de um lado da membrana obtendo apenas o gás desejado do outro lado da membrana[3]. Já o processo de absorção consiste em utilizar a membrana como interface entre a mistura gasosa e um solvente, como por exemplo uma solução aquosa de amina, de maneira a fazer a mistura gasosa difundir pela membrana para que seja posteriormente selecionada pela solução. Uma diferença entre estes dois métodos é o fator que define a seletividade, enquanto no método separação de gases o que define a seletividade da membrana são as interações entre a membrana e o gás enquanto no processo de absorção o que define a seletividade é o líquido seletivo utilizado[3].

Um ponto chave das membranas de PLIs na pesquisa é a possibilidade de modificação de suas cadeias poliméricas de maneira a possibilitar a adaptação do material para que se encaixe nas características desejadas[1], [10], [11], [28], [42]–[44], [54], [57]. Juntando a capacidade das membranas de selecionar diferentes gases com a adaptabilidades dos PLIs é possível moldar a membrana para que apresente características específicas para a aplicação desejada [10], [43], [44], [54]. A partir de mudanças nos tamanhos das cadeias poliméricas é possível modificar os valores de seletividade, assim como a mudança dos contra-íons têm um papel chave para a questão da captura de CO_2 [1], [10], [11], [28], [42]–[44], [54], [57].

Diversos estudos já foram feitos explorando as características de captura de CO₂ dos PLIs. Nos estudos de Tang, 2005 e 2009[58], [59] foram obtidos diferentes PLIs.

Nestes dois trabalhos são abordados a síntese de um líquido iônico e a polimerização deste líquido iônico para a formação de um poli (líquido iônico). A partir da reação do 1-butilimidazol com o cloreto de 4-vinilbenzilo é possível obter o LI cloreto de 1-(4-vinilbenzilo)-3-butilimidazol, a partir deste produto é possível fazer

uma troca iônica para obter assim o tetrafluorborato de 1-(4-vinilbenzilo)-3butilimidazol como mostrado na Figura 3.4.1.



Figura 3.4.1: Esquema reacional simplificado para obtenção do LI VBIT. Adaptado de Tang 2004[49]

Além disso, são feitas trocas com os ânions hexafluorofosfato (PF_6), bis (trifluorometanosulfonil) imida (NT_2F) e tetrafluorborato (BF_4) em LIs com estruturas semelhantes que podem ser observados na Figura 3.4.2.



Todas as amostras foram caracterizadas e suas estruturas foram confirmadas por análise de infravermelho ou ressonância magnética nuclear. As análises térmicas realizadas foram a de termogravimetria e calorimetria diferencial de varredura. A partir destas análises foi possível garantir a estabilidade térmica do material e também perceber que os contra-íons têm papel fundamental para o resultado de temperatura de transição vítrea do material, fazendo com que a adição de contra-ânions acarreta no aumento destes valores[58], [60].

Já para os testes de captura de CO₂ foi possível concluir que a capacidade dos PLIs de capturar o CO₂ de acordo com o cátion do LI diminui conforme a ordem amônio > piridínio > fosfônio > imidazólio, já para os diferentes ânions a sequência encontrada foi $BF_4 > PF_6 > NT_2F$ [58], [60]. Além disso, foi possível perceber que cadeias alquílicas grandes e reticulação foram fatores que prejudicaram os valores de captura de CO₂[58], [60].

Privalova, 2013 [15] estudou PLIs com diferentes contra-ânions para a captura de CO₂ utilizando o poli(2-(1-butilimidazol)etil metacrilato) como o polímero com caráter catiônico, as estruturas do cátion e dos ânions podem ser encontradas na Figura 3.4.3.



Poli(2-(1-butilimidazol)3-etil metraclilato

Figura 3.4.3: cátion e ânions utilizados. Adaptado de [15].

Uma das características que podem ser observadas é que os contraânions são um fator muito relevante para as características do PLI[8], [15], [35], [50], [61], [62], por exemplo, as temperaturas de degradação tendem a aumentar, os módulos de Young diminuem mostrando maior elasticidade nas cadeias e a capacidade de captura de CO₂ aumenta. Ainda em termos de análises térmicas, o ensaio de calorimetria diferencial de varredura (DSC) mostra que a adição dos contra-ânions acarreta na diminuição dos valores de Tg, mostrando o aumento da mobilidade das cadeias [8], [15], [35], [50], [61], [62].

Um processo muito comum para a obtenção de PLIs é a polimerização por condensação. Utilizando este processo autores como Magalhaes 2014, Bernard 2016, Bernard 2019, da Luz 2021 e Morozova 2020 [21], [35], [53], [55], [63] foram capazes de obter PLIs e avaliar suas propriedades. Materiais como o PTMG (poli tetrametileno glicol), o PCD (policarbonato), o PCL (policaprolactona) e as poliureias são exemplos de precursores poliméricos que podem ser utilizados como reagentes de partida juntamente com Isocianatos e diálcoois a fim de obter PLIs[35], [55], [63]. O processo de modificação de contra-íons pode acontecer durante a polimerização, a troca dos íons é feita a fim de agregar as características do líguido iônico à cadeia polimérica a fim de aumentar seu potencial para a captura do CO₂ [21], [35], [53], [55], [63]. Para o caso dos PLIs de cadeia catiônica, utilizando os respectivos LIs em forma de diálcool inserindo assim o cátion na cadeia polimérica. No caso dos PLIs de cadeia aniônica, onde o dialcool é inserido em todas as amostras e posteriormente troca-se o contra-cátion formando um sal subproduto e o PLI com o contra-cátion desejado, exemplos destas estruturas podem ser encontradas nas Figuras 3.4.4, 3.4.5 e 3.4.6 [35], [55], [63].



Figura 3.4.4: Estruturas dos PLIs sintetizados e os contra-cátions utilizados. Retirado de referência[21].



Figura 3.4.5: Estruturas PLIs (A) PLIs aniônicos (B) PLI catiônico. Adaptado de [55].



Figura 3.4.6: Estruturas dos PLIs obtidos. Adaptado de [63].

Após a obtenção das estruturas é de suma importância fazer a caracterização do material, seja para garantir a efetiva formação do produto ou para aferir suas propriedades térmicas, mecânicas e de sorção de CO₂. Para isso são, normalmente, utilizadas análises espectroscópicas como Ressonância magnética nuclear (RMN) e infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), análises térmicas como a calorimetria diferencial por varredura (DSC) e análise termogravimétrica (TGA), análises morfológicas como a microscopia eletrônica de varredura (MEV) e a microscopia por força atômica (AFM), análises mecânicas como a análise dinâmico mecânica (DMA) [35], [55], [63].

Nas análises espectroscópicas de PLIs base poliuretano espera-se encontrar bandas características aos poliuretanos, sendo elas 3400 cm⁻¹ N-H não ligado, 3320 cm⁻¹ N-H ligado, 2936 cm⁻¹ C-H de CH₂, 2858 cm⁻¹ (C-H de CH₃), 1730-1702 cm⁻¹ C=O, 1532 cm⁻¹ H-N, 1245 cm⁻¹ C–N e C–O, 1026 cm⁻¹ e 865 cm⁻¹ C-O-C [55], [64]–[68]. De forma análoga, é possível encontrar os picos característicos aos poliuretanos quando se trata da análise de RMN, desta forma, para a análise de hidrogênio, são esperados os picos 1.57 (NH-CO-O-CH2-CH2), 3.35 (O-CH2-CH2), 3.98 (NH- CO-O-CH2), 1.28 (N-CH2-CH2-(CH2)2,1.42 (N-CH2-CH2), 3.00 (N-CH2-CH2), 7.10 (NH)[21], [69].

Termicamente as membranas devem ser estáveis dentro da temperatura de trabalho a qual serão aplicadas, em geral, os materiais com as estrutura de poliuretano apresentam boa estabilidade térmica decompondo-se após os 200°C[55], [70]–[72]. Já as análises de DSC para materiais com estruturas próximas às de interesse deste trabalho apresentam uma transição vítrea entre -20 e -40 °C. Outras informações que podem ser retiradas desta análise são as temperaturas de cristalização e de fusão, estes resultados também são observados em poliuretanos, porém, podem variar com a adição dos líquidos iônicos na cadeia[55], [70], [73].

Um aspecto muito importante para as membranas é a sua morfologia superficial, as análises de MEV e AFM podem oferecer informações sobre o grau de separação de segmentos rígidos e elásticos do material assim como mostrar falhas e poros superficiais que eventualmente possam ocorrer. Além disso, membranas porosas podem oferecer caminhos preferenciais para o CO₂ podendo impactar nos resultados de captura, seletividade e permeabilidade do material[35].

A fim de aferir a resistência e elasticidade do material pode-se empregar a técnica de DMA. Os resultados obtidos a partir desta análise fazem possível avaliar o impacto que a adição de líquidos iônicos têm nas propriedades mecânicas do material, de maneira geral se observa que a adição de líquidos iônicos acarreta a diminuição dos valores do módulo de Young fazendo com que a membrana fique mais elástica[21], [70].

Os ensaios de captura de CO₂, separação CO₂/CH₄ e permeabilidade são fortemente impactados por todos os aspectos citados acima, porém, em geral, podese observar que a adição de líquidos iônicos acarreta melhora da capacidade de captura de CO₂, impactando também na seletividade e permeabilidade. As condições de análise destes três parâmetros tendem a apresentar uma ampla gama de temperaturas e pressões diferentes variando de trabalho para trabalho, desta maneira é possível observar que estes parâmetros também influenciam nos resultados, a Tabela 3.4.1 mostra diversos resultados de captura de CO₂ de diferentes trabalhos e a Figura 3.4.7 apresenta um gráfico mostrando diferentes resultados de seletividade e permeabilidade em diferentes condições.

Amostra	Sorção de CO2	Condições (P, T)	Sorção de CO2	Condições (P, T)	Referência
PIL-8.1.BF4	24.7 mg/g	1 bar, 273 K	-	-	[74]
PLI-8.1.PF6	17.5 mg/g	1 bar, 273 K			[74]
PUIS-02-TBA	33.3 mg/g	1 bar, 303 K	-	-	[36]
CelEt3N][PF6]	38.0 mg/g	1 bar, 298 K	-	-	[75]
PUR2.BF4	24.8 mg/g	1 bar, 273 K	-	-	[63]
PILPC95-PG5- BMIM MF	30.3 mg/g	1 bar, 303.15 K	116.6 mg/g	10 bar, 303.15 K	[53]
PUC-02c	10.0 mg/g	1bar, 298,15 K	-	-	[55]
PU-PC	-	-	40.1 mg/g	10 bar, 303.15 K	[35]
PU-PL	-	-	43.4 mg/g	10 bar, 303.15 K	[35]
PU-PC-BMIM	-	-	46.1 mg/g	10 bar, 303.15 K	[35]
PU-PL-BMIM	-	-	45.1 mg/g	10 bar, 303.15 K	[35]
PU-PC-TBA	-	-	45.3 mg/g	10 bar, 303.15 K	[35]
PU-PL-TBA	-	-	44.4 mg/g	10 bar, 303.15 K	[35]
PU-PC-TBP	-	-	41.0 mg/g	10 bar, 303.15 K	[35]
PU-PL-TBP	-	-	53.0 mg/g	10 bar, 303.15 K	[35]
PU-PC-BMPYRR	-	-	48.4 mg/g	10 bar, 303.15 K	[35]
PU-PL-BMPYRR	-	-	41.4 mg/g	10 bar, 303.15 K	[35]
PU-TBP	15.7 mg/g	0.8 bar, 303.15 K	-	-	[21]
PU-TAB	16.1 mg/g	0.8 bar, 303.15 K	-	-	[21]
Acetato de celulose	50.1	1 bar, 303.15 K	162.3 mg/g	10 bar, 303.15 K	Relatório técnico

Tabela 3.4.1: Comparação dos valores de captura de CO2 em diferentes condições.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Materiais

Para a síntese dos LI foram utilizados N-metilimidazol (Sigma-Aldrich) e 3cloro-1,2-propanodiol (Sigma-Aldrich). Para as lavagens, foi utilizado acetato de etila (Neon Química)

Para as trocas iônicas foram utilizados o cloreto de N-gliceril-Nmetilimidazol ([GLYMIM]Cl juntamente com bis(trifluorometanosulfonil)imida de lítio (LiNT₂F, Sigma-Aldrich), tetrafluorborato de sódio (NaBF₄, Sigma-Aldrich) e hexafluorfosfato de sódio (NaPF6, Sigma-Aldrich) para formar o bis(trifluorometanosulfonil)imida de N-gliceril-N-metilimidazol ([GLYMIM]NT₂F), o tetrafluorborato de N-gliceril-N-metilimidazol ([GLYMIM]BF₄) e o hexafluorfosfato de N-gliceril-N-metilimidazol ([GLYMIM]PF₆).

Para a obtenção dos PLIs foram utilizados Policarbonato diol (PCD, Mn = 2000 g/mol, Bayer), hexametileno diisocianato (HDI, 99%, Merck) dibutildilaurato de estanho (DBTDL, Miracema Nuodex,) metiletil cetona (MEK, 99%, Mallinckrodt) e os LIs sintetizados, [GLYMIM]CI, [GLYMIM]NT₂F, ([GLYMIM]BF4]) e ([GLYMIM]PF6).

4.2. Métodos

4.2.1. Obtenção dos líquidos iônicos

A síntese do cloreto de N-gliceril-N-metilimidazol seguiu conforme descrito na literatura [48], [51]

A reação foi mantida durante todo o tempo em banho de glicerina e agitação magnética constante a uma temperatura de 80°C. Durante a primeira hora da reação 10mL (0,11 mol) de 3-cloro-1,2-propanodiol foi gotejado em 12mL (0,15 mol) de N-metilimidazol. As condições reacionais foram mantidas por 3 dias. O esquema da reacional pode ser observado na Figura 4.2.1.



Figura 4.2.1: Esquema reacional para a formação do cloreto de N-gliceril-N-metilimidazol.

Após os três dias a reação foi retirada do aquecimento e lavada 6 vezes com acetato de etila. O material resultante foi então colocado em banho de glicerina a fim de manter a temperatura constante de 80°C e seco a vácuo durante 24 horas. O produto foi mantido em atmosfera de nitrogênio e armazenado. O resultado foi um óleo castanho escuro[48], [51].

As trocas iônicas foram feitas a partir da reação do [GLYMIM]CI com os respectivos sais em uma proporção de 1:1. LiNT₂F foi utilizado para a formação do [GLYMIM]NT₂F, NaBF₄ para a formação do [GLYMIM]BF₄ e NaPF₆ para a formação do [GLYMIM]PF₆, juntamente com acetonitrila, pode-se perceber que os reagentes utilizados no procedimento de troca iônica ([GLYMIM]CI, NaBF₄, LiNT₂F e NaPF₆) são solúveis em acetonitrila enquanto os subprodutos, LiCI e NaCI, não são solúveis, fazendo com que a separação dos subprodutos pudesse ser facilmente feita a partir de uma filtragem simples [48], [51], [79], [80]. As estruturas obtidas podem ser observadas na Figura 4.2.2.



Figura 4.2.2: Estruturas dos LIs obtidos.

Testes com AgNO₃ foram conduzidos até que não fosse percebida quantidade considerável de precipitado branco, confirmando assim a retirada satisfatória do subproduto. Fez-se secagem em vácuo a fim de retirar qualquer excesso de solvente e humidade. As amostras foram analisadas por RMN e FTIR[34], [55], [81]–[84].

4.2.2. Síntese dos poli (líquidos iônicos)

As sínteses de poli (líquidos iônicos) foram realizadas por procedimentos análogos aos já descritos anteriormente pelo grupo [53], [55], [85]. Em uma reação típica utiliza-se um poliol como o policarbonato (PCD), um diisocianato como o hexametileno diisocianato (HDI), um diálcool e um catalisador como o dibutil dilaurato de estanho (DBTDL). A reação consiste em colocar em contato o poliol, o diisocianato e o diol, o qual neste caso faz parte da estrutura do líquido iônico sintetizado, sendo eles o [GLYMIM]CI, o [GLYMIM]NT₂F, o [GLYMIM]BF₄ e o [GLYMIM]PF₆, fazendo a adição de algumas gotas de DBTDL a cada hora. Para manter a homogeneidade do sistema utiliza-se agitação mecânica. Ao final da reação obtêm-se poli (líquidos iônicos) catiônicos. A Figura 4.2.1 mostra as estruturas e as denominações dos PLIs.



Figura 4.2.1: Estruturas dos PLIs cationicos obtídos.

4.2.3. Caracterizações

As análises espectroscópicas foram feitas usando um RMN Bruker, modelo Ascend 400 e um espectrômetro de infravermelho Perkin-Elmer Spectrum 100 escaneado de 650 até 4000 cm⁻¹ utilizando um acessório de UATR.

Análise de calorimetria exploratória diferencial (DSC) foi realizada em um aparelho TA Q2000 utilizando um espectro de temperatura de -90 até 200 °C com uma taxa 10 °C/min com atmosfera de nitrogênio e as análises termogravimétricas (TGA) em um aparelho TA SDTQ600 entre 25 e 600 °C com uma rampa de aquecimento de 10 °C/min em atmosfera de nitrogênio.

Análises mecânicas foram feitas em triplicata baseadas na norma técnica ASTM D822 em um aparelho de análise dinâmico mecânica TA Q800, foi utilizado o teste de tensão X deformação a 25 °C com amostras retangulares (12mm de comprimento; 7mm de largura) e espessura de aproximadamente 0,15mm com rampa de força de 1N/min a fim de verificar o modulo de Young.

Análises morfológicas foram feitas em um microscópio eletrônico de varredura com emissão de campo em um aparelho Inspect F50 utilizando o modo de detecção de elétrons secundários.

4.2.4. Captura de CO₂

Os ensaios de captura de CO₂ foram feitos em uma célula de sorção de gás com duas câmaras utilizando o método de decaimento de pressão.

Uma vez que a amostra está alojada dentro da câmara 2 pode-se dar início à primeira etapa do procedimento fechando a válvula 2 e fazendo vácuo no interior da câmara 2, a câmara 1 por sua vez é preenchida com uma pressão conhecida de CO₂. Para a segunda etapa são fechadas as válvulas 1 e 3, o sistema é então colocado em um banho de água onde manterá uma temperatura constante de 30 °C até que as pressões do sistema estabilizem. A terceira e última etapa consiste na abertura da válvula 2 fazendo a comunicação entre as câmaras 1 e 2, enquanto o sistema ainda permanece no banho à temperatura constante espera-se a estabilização das pressões, um esquema desde processo pode ser encontrado na Figura 4.2.4.1.



Figura 4.2.4.1: Esquema do processo de captura de CO₂ utilizando uma célula de sorção de gás com duas câmaras através do método de decaimento de pressão.

As informações que devem ser observadas durante o experimento são a massa da amostra e as pressões inicial e final de CO₂, a partir destas informações é possível determinar a quantidade de CO₂ que é capturado pela membrana, o resultado e expressado em gramas de CO₂ em reação às gramas de PLI.

Os dados obtidos no experimento são colocados nas equações 1 e 2. A solubilidade gasosa é determinada a partir da diferença entre o número inicial e final mols, e o resultado obtido é a massa de gás capturado pela amostra (mCO₂/g), os outros componentes da equação são Vgc que é o volume da câmara de gás, P₀ e T₀ são a pressão e a temperatura dentro da câmara com o gás, Peq e Teq são a pressão e temperatura no equilíbrio, Vt é o volume total da célula e Vp é o volume do polímero, além disso Z é o fator de compressibilidade do gás puro calculado utilizando as equações de estado de Span-Wagner [36], [86]

$$n_{CO_2} = \frac{p_0 V_{gc}}{Z_{(p_0, T_0)} R T_0} - \frac{p_{eq} (Vt - V_p)}{Z_{(peq, Teq)} R T_{eq}}$$
(1)

$${}^{\mathrm{m}}\mathrm{CO}_{2}/\mathrm{g} = \frac{n_{\mathrm{CO2}}M}{W_{\mathrm{s}}}$$
(2)

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. Caracterização dos líquidos iônicos

5.1.1. Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

O LI [GLYMIM]CI apresentou as bandas esperadas Indicando a obtenção do produto desejado. Na Figura 5.1.1.1. é possível visualizar a banda de OH entre 3281 e 3239 cm⁻¹, bem como as referentes ao anel imidazol próximos a 1670 cm⁻¹ (C=C), 1604 cm⁻¹ (N-H) e 1371 cm⁻¹ (C-N aromático)[51], [87].

Ao substituir o ânion na estrutura do LI pode-se observar as mesmas bandas referentes a parte catiônica do LI, porém, ficam evidentes mudança no espectro, conforme mostra a Figura 5.1.1.1. A adição do ânion NT₂F faz com que ocorra o aparecimento das bandas entre 1200 cm⁻¹ e 1400 cm⁻¹, referentes a vibração de estiramento da ligação C-F, assim como outras próximas a 1060 cm⁻¹ referente às ligações S=O, a 846 cm⁻¹ referente às ligações N-S cm⁻¹, a 789 cm⁻¹ referente às ligações C-S e a 751cm⁻¹ referentes às ligações C-F. A substituição do CI pelos ânions BF₄ e PF₆ também causou mudanças nos espectros, ocasionando no aparecimento de bandas em 815 cm⁻¹ referente às ligações P-F do PF₆ e em 1050 cm⁻¹ referente às ligações B-F do BF₄[34], [81]–[84].



Figura 5.1.1.1: Sobreposição dos espectros de infravermelho para os líquidos iônicos sintetizados.

5.1.2. Ressonância magnética nuclear (RMN)

A partir da análise de RMN foi possível caracterizar a parte catiônica do LI ([GLYMIM]), os picos característicos encontrados foram ¹H RMN (DMSO) 3,4 ppm (2H, CH₂), 3,7 ppm (1H, CH), 3,9 (3H, CH₃), 4,4 ppm (2H, CH₂), 5,3 ppm (1H, OH), 5,6 ppm (1H, OH), 7,7 ppm (1H, CH), 7,8 ppm (1H, CH) e 9,2 ppm (1H, CH) [51], [52], [88], [89]. Os picos referentes à parte catiônica do LI, podem ser observados para todas as amostras, conforme exemplifica a Figura 5.1.2.1. A Figura 5.1.2.2 mostra o espectro de ¹³C RMN para o LI [GLYMIM]NT₂F, que é o único que o ânion possui carbonos em sua estrutura, sendo possível, através da análise de detecção de carbono, identificar os picos referentes aos carbonos da estrutura catiônica ([GLYMIM]) e, também os carbonos da estrutura do contra-ânion (NT₂F): ¹³C RMN (DMSO) δ : 36.1 (CH3); 52.5 (-N+CH2); 63.1 (CH2OH); 70.07 (CHOH); 123.5 (CH); 123.6 (CH), 137.5 (CH), 117.4 (2C, Tf2N) [51], [52], [88], [89].



Figura 5.1.2.1: Espectro de RMN referente a estrutura catiônica do LI.



Figura 5.1.2.2: Espectro de RMN referente aos corbonos da estrutura catiônica do LI e do contraânion NT₂F.

5.2. Caracterização dos Poli (líquidos iônicos)

5.2.1. Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

As bandas características da cadeia polimérica foram evidenciadas para todas as amostras como mostrado na Figura 5.2.1.1. A fim de confirmar o final efetivo da reação pode-se perceber a ausência de bandas próximas a 2270 cm⁻¹, referente às vibrações de estiramento dos grupos N=C=O proveniente do isocianato, isto indica que não existem grupos NCO livres na estrutura do polímero [36], [53]. A ampliação da Figura 5.2.1.2 (A) mostram as bandas referentes às vibrações do poliuretano. As bandas de estiramento da ligação N-H podem ser encontrados em duas regiões principais que são associados às ligações de hidrogênio não ligados próximo a 3440 cm⁻¹ e hidrogênios ligados próximo a 3320 cm⁻¹ [36], [53]. As amostras PLI-PC-PF₆ e PLI-PC-BF₄ apresentam um pequeno ombro próximo a 3440 cm⁻¹ e um pico de absorção dominante em 3320 cm⁻¹ isso indica que os grupos N-H destas amostras estão participando em ligações de hidrogênio [36], [53]. A amostra PLI-PC-NT₂F apresenta um comportamento inverso dessas bandas tendo sua banda dominante em 3440 cm⁻¹ o que pode indicar mais interações de hidrogênio dos grupos N-H não ligados entre os contra íons [36], [53]. Esta característica não pode ser observada para as amostras PLI-PC-CI e PU-PC, a partir da observação do espectro pode-se entender que para a mostra PLI-PC-CI este ombro pode estar sobreposto devido a maior área da banda encontrada para esta amostra, já a amostra de PU-PC, apresenta apenas uma banda dominante em 3320cm⁻¹ e não apresenta o ombro próximo a 3440 cm⁻¹, a ausência desta banda pode estar associada ao fato de que a amostra PU-PC não tem uma estrutura de liquido iônico em sua cadeia [36], [53]. A banda em 3320 cm⁻¹ pode ser atribuída aos grupos N-H ligados da estrutura da cadeia polimérica [36], [53]. Ainda na ampliação da Figura 5.2.1.2 (A) encontram-se os bandas próximas a 2930 cm⁻¹ referentes a ligação C-H proveniente de CH₂ e as bandas próximas a 2850 cm⁻¹ referentes a ligação C-H proveniente de CH₃ provenientes da estrutura do poliuretano [36], [53]. Ainda referente à estrutura do poliuretano, a Figura 5.2.1.2 (B) contém uma ampliação desta área entre 600 e 2000 cm⁻¹. Neste intervalo é possível observar as bandas

referentes aos grupos carbonil não ligados próximos a 1730 cm⁻¹ e grupos carbonil associados próximos a 1700 cm⁻¹ [53]. Outras bandas importantes para a estrutura do polímero são as bandas próximas a 1620 cm⁻¹ referentes a ligações do tipo C=O, próximas a 1550 cm⁻¹ referente a ligações do tipo H-N, próximas a 1240 cm⁻¹ referentes a ligações C-N e C-O e próximas a 950 e 800 cm⁻¹ referentes a ligações C-O-C da estrutura do poliuretano. Na figura 5.2.1.2 (B) é possível observar mudanças no espectro que ocorrem apenas quando é feita a inserção do LI, o aparecimento de um ombro em 1700 cm⁻¹ e o aparecimento de uma banda em 1550 cm⁻¹ podem também indicar a interação do LI com a cadeia polimérica [35], [36], [53].



Figura 5.2.1.1: Espectro de infravermelho dos PLIs.



Figura 5.2.1.2: Ampliação do espectro de infravermelho dos PLIs referente ás bandas da estrutura polimerica; A: ampliação entre entre 2000 e 4000 cm-¹; B: Ampliação entre 600 e 2000 cm⁻¹.



Figura 5.2.1.3: Ampliação do espectro de infravermelho dos PLIs refente ás bandas dos contraânions.

A Figura 5.2.1.3 mostra uma ampliação do espectro para que possa ser melhor visualizado as bandas referentes aos contra-ânions presentes nas amostras. A amostra de PLI-PC-BF₄ apresenta uma banda alargada próximo a 1050 cm⁻¹ o que indica a presença da ligação B-F [34], [81]–[84]. A amostra PLI-PC-PF₆ apresenta uma banda próximo a 830 cm⁻¹ referente às ligações de P-F. Para a amostra PLI-PC-NT₂F pode-se observar bandas próximas a 1349 e 600 cm⁻¹ referentes ás vibrações de estiramento assimétrico e dobramento das ligações SO₂, por fim, pode-se encontrar bandas próximas a 1130 e 1180 cm⁻¹ referentes ás vibrações de estiramento simétrico da ligação C-F [34], [81]–[84].

5.2.2. Termogravimetria (TGA)

As amostras de PLIs mostraram sua primeira temperatura de degradação entre 307,1 e 391,5 °C. Esta primeira temperatura de decomposição é referente aos segmentos rígidos ocorrendo a degradação das ligações do poliuretano [21], [35], [36], [53]. Já a segunda etapa ocorre entre 480,3 e 484,8 °C refere-se a quebra dos segmentos flexíveis ocorrendo a degradação do poliol juntamente com as moléculas de imidazol [21], [35], [36], [53]. A degradação térmica dos LIs acontece, normalmente, entre 200 e 350 °C o que significa que a decomposição do LI pode estar acontecendo principalmente, na primeira etapa de degradação [53]. Pode-se também observar que a inserção dos LIs acarreta mudanças das temperaturas de decomposição. Ao comparar amostras PLI-PC-PF₆, PLI-PC-NT₂F com a amostra PU-PC não se observa grande mudança nas temperaturas de degradação. As amostras PLI-PC-CI e PLI-PC-BF₄ mostram, na primeira etapa, uma diminuição da temperatura de decomposição e um aumento na temperatura de decomposição respectivamente. Para a segunda etapa de decomposição não foram observadas grandes mudanças. Estas mudanças pode estar relacionadas com a formação de crosslink o que diminui a mobilidade das cadeias e ocasiona o aumento da estabilidade térmica, outro fator que deve ser considerado são as interações de hidrogênio que ocorrem entre a cadeia polimérica e o contra ânion [21], [35], [36], [53]. Na Figura 5.2.2.1 pode-se observar os termogramas obtidos e os valores de degradação (T_{deg1} e T_{deg2}) podem ser encontradas na Tabela 5.2.4.1.



Figura 5.2.2.1: Termograma de TGA das amostras de PLIs de cadeia catiônica.

5.2.3. Termogravimentria diferencial por varredura (DSC)

Os resultados de DSC foram obtidas no segundo ciclo de aquecimento. Todas as amostras de PLIs apresentaram temperatura de transição vítrea (Tg) próximas entre si, os resultados encontrados foram de -42,2, -43,9, -42,2, e -42,5 °C

PLI-PC-CI, PLI-PC-NT₂F, PLI-PC-PF₆, para amostras de PLI-PC-BF₄ as respectivamente. Ao comparar os valores obtidos para os PLIs com o resultado obtidos para o PU puro (-37,2 °C) é possível perceber uma diminuição nos valores de Tg para todos os PLIs em relação ao PU puro podendo significar que a adição de LIs na cadeia polimérica acarreta melhor separação das microfases do polímero, esta melhor separação das microfases também melhora a flexibilidade e facilita a mobilidade das cadeias [36], [53]. A partir da análise dos termogramas é possível identificar a existência de um pico endotérmico o qual pode ser a atribuído a uma fusão de microfase cristalina (Tmf), as entalpias (ΔH) referentes a este pico foram 6,357, 7,590, 6,663, 4,702 joules por grama (J/g) respectivamente para as amostras de PU-PC, PLI-PC-CI, PLI-PC-BF₄, PLI-PC-PF₆ respectivamente, a amostra PLI-PC-NT₂F não apresentou este comportamento. Este pico endotérmico é característico para o material utilizado na cadeia polimérica (PCD) [36], [53], os resultados encontrados para as amostras PU-PC, PLI-PC-CI, PLI-PC-PF₆ e PLI-PC-BF₄ foram respectivamente 21,4, 37,9, 44 e 38,2 °C. Por fim temperaturas de cristalização (Tc) foram obtidas para todas as amostras, exceto para a amostra PLI-PC-NT₂F, os valores encontrados foram de -23,4 °C para a amostra PU-PC, -19,8 °C para a amostra PLI-PC-CI, -20,6 °C para a amostra PLI-PC-PF₆ e -21,4 para a amostra PLI-PC-BF₄. Os termogramas podem ser encontrados na Figura 5.2.3.1 e os valores podem ser encontrados na Tabela 5.2.3.1.



Figura 5.2.3.1: Termograma de DSC das amostras de PLIs de cadeia catiônica.

Tabela 5.2.3.1: Valores encontrados para os termogramas de DSC e temperaturas de decomposição obtidas a partir da análise de TGA.

Amostra	Tg (°C)	Tmf (°C)	∆ H (J/g)	Tc (°C)	T _{deg1} (°C)	T _{geg2} (°C)
PU-PC	-37,2	21,4	6,357	-23,4	364,84	480,35
PLI-PC-CI	-42,2	37,9	7,590	-19,8	307,16	482,90
PLI-PC-NT₂F	-43,9	-	-	-	355,90	484,84
PLI-PC-PF ₆	-42,1	44,0	6,663	-20,6	364,30	-
PLI-PC-BF ₄	-42,5	38,2	4,702	-21,4	391,59	481,86

5.2.4. Análise dinâmico mecânica (DMA)

A partir das curvas de tensão X deformação dos PLIs, mostradas na Figura 5.2.4.1, foi possível obter o modulo de Young das amostras. Os resultados foram de 53,07, 13,03, 45,18, 39,36 e 13,30 Mpa respectivamente para as amostras PU-PC, PLI-PC-CI, PLI-PC-NT₂F, PLI-PC-PF₆, PLI-PC-BF₄, em ordem crescente, em termos de modulo de Young, temos que PLI-PC-CI < PLI-PC-BF₄ < PLI-PC-PF₆ < PLI-PC-NT₂F < PU-PC. A análise dos resultados evidencia que a inserção de um LI na cadeia polimérica atua como plastificante, interferindo na flexibilidade e mobilidade das cadeias afetando o modulo de Young, acarretando sua diminuição [21], [53], [70]. Outra possibilidade para este comportamento do material é a maior separação das micro fases do polímero o que pode acarretar também a diminuição do modulo de Young e alongamento da curva [21], [90], [91].

Por fim, pode-se observar que além da diminuição do modulo de Young, o que vidência maior elasticidade do material, a curva fica mais alongada, quando comparam-se as amostras de PLIs com a da amostra pura, significando maior resistência do material, este fato pode ser atribuído a presença de interações inter iônicas entre os segmentos rígidos que ocorrem com a inserção do LI [92].



Figura 5.2.4.1: Curvas de tensão X deformação das membranas de PLIs.

5.2.5. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A figura 5.2.5.1 Mostra as imagens de MEV da superfície dos PLIs. A partir da análise das imagens pode-se observar que as microestruturas dos PLIs apresentam superfície texturizada sem poros, além disso, a inserção dos LIs na cadeia polimérica não parece afetar a parte morfológica superficial das amostras de PLIs, estes resultados são condizentes com os materiais previamente obtidos [21], [53]. Morfologicamente pode-se esperar que, pelo fato de a amostra apresentar rugosidades, a área superficial disponível para entrar em contato com o CO₂ seja maior o que pode contribuir para melhores resultados de captura de CO₂, por outro lado, a falta de poros pode ser um fator que refreia o potencial de permeação da membrana [21], [35], [53].



Figura 5.2.5.1 : Imagens de MEV das superfícies dos PLIs sendo elas: A PU-PC; B PLI-PC-CI; C PLI-PC-NT₂F; D PLI-PC-BF₄; E PLI-PC-PF₆.

5.3. Ensaios de captura de CO₂

Os resultados de captura de CO₂ podem ser observados na Figura 5.3.1. A partir dos valores encontrados pode-se perceber que o aumento da pressão aumenta também a quantidade de CO₂ capturado. Este comportamento é típico de amostras que realizam a sorção de CO₂ por interação física, que é o caso dos PLIs obtidos neste trabalho.

Os resultados encontrados para a amostra de PU puro foi de 24,7 mg CO₂/g (1 bar) e 83,1 mg CO₂/g (10 bar), resultados de captura de CO₂ antes da adição do líquido iônico pode ser atribuído às interações entre o CO₂ e os grupos polares compostos por nitrogênio e oxigênio presentes na estrutura da cadeia polimérica. Ainda na Figura 5.3.1 é possível perceber que a inserção do LI acarreta aumento dos valores de captura de CO₂ para todas as amostras de PLI. Os resultados encontrados para 1 bar foram de 27,5 mg CO₂/g para o PLI-PC-PF₆, 26,32 mg CO₂/g para PLI-PC-CI, 27,66 mg CO₂/g PLI-PC-NT₂F e 33,5 mg CO₂/g para PLI-PC BF₄, já para estas mesmas amostras a 10 bar, os resultados encontrados foram 93,7 mg CO₂/g para o PLI-PC-CI, 95,4 mg CO₂/g para o PLI-PC-PF₆, 98,16 mg CO₂/g para o PLI-PC-NT₂F e 104,8 mg CO₂/g para o PLI-PC-BF₄. A capacidade de sorção aumenta na seguinte ordem: $[CI]^- < [PF_6]^- < [NT_2F]^- < [BF_4]^-$ para 1 e 10 bar.

Resultados descritos por Bernard 2018 [75], para PLIs base celulose, mostraram que os PLIs tiveram valores superiores de sorção de CO₂, diretamente influenciados pelo ânion. Em 3 MPa de pressão de CO₂ a capacidade de sorção aumenta da seguinte ordem: $[CI]^- < [BF_4]^- < [NT_2F]^- < [PF_6]^-$. Estudos de simulação mostraram que o ânion NT₂F, no caso do PLI base celulose, bloqueou alguns sítios importantes para a interação PLI/CO₂. Os resultados obtidos para os PLIs catiônicos também mostraram que o ânion NT₂F não obteve o melhor desempenho, conforme descrito na literatura quando se usa LIs [41], [93], indicando que pode ter ocorrido uma interação deste ânion com a cadeia do PLI catiônico.



Figura 5.3.1: Resultados de sorção para PU e PLIs a 1 e 10 bar com temperatura de 303,15 K

Comparando os resultados de captura de CO₂ obtidos ao decorrer deste trabalho com os resultados encontrados na literatura é possível dizer que a 1 bar as amostras apresentam melhores resultados quando comparados com outros materiais de cadeia catiônica, por exemplo, os trabalhos de Privalova 2013 [15] obteve o melhor resultado de 3,31 mgCO₂/g obtido para a amostra de PLI P5 [BIEMA][PF6], Magalhães 2012 [94] o qual obteve valores próximo a 10 mgCO₂/g para a amostra de PLI PUC-02c e Morozova 2017 [67] o qual obteve o melhor resultado 24,76 mgCO₂/g para a amostra de PLI-R.1.BF₄, todos inferiores ao valor de 33,5 mgCO₂/g obtido para a amostra de PLI-PC-BF₄ neste trabalho. Além disso, ao comprar estas amostras com PLIs de cadeia aniônica, os quais na grande maioria da literatura apresentam resultados melhores, é possível dizer que as amostras desse trabalho têm desempenho semelhante a estas amostras de PLIs aniônicos ver Tabela 3.4.1.

6. CONCLUSÕES

LIs e PLIs com cátion imidazol e ânions NT₂F, BF₄ e PF₆ foram sintetizados e caracterizados com sucesso.

As análises espectroscópicas mostraram que as estruturas dos LIs e PLIs puderam ser obtidas, todas as bandas de infravermelho e picos de RMN característicos esperadas para os produtos foram evidenciadas e identificadas.

Termicamente as amostras mostraram boa estabilidade, a partir dos resultados de TGA foi possível aferir que as primeiras temperaturas de degradação ocorrem entre 307,1 e 391,5 °C indicando que o material tem potencial para resistir bem dentro das temperaturas industriais, não obstante as análises de DSC mostram que a adição dos ânions NT₂F, BF₄ e PF₆ não acarreta grandes mudanças nas temperaturas de transição vítrea mantendo os valores entre -42,1 e -43,9 °C.

A resistência mecânica das amostras foi analisada utilizando a análise dinâmico mecânica que apresentando resultados coerentes com a literatura. A adição dos contra-íons acarretou na diminuição dos módulos de Young o que evidencia maior elasticidade da amostra, este fato pode ser atribuído ao efeito plastificante dos LIs incorporados na cadeia.

A superfície das amostras foi estudada utilizando um microscópio eletrônico de varredura o qual revelou que as amostras apresentam superfície rugosa sem poros, a rugosidade da superfície pode contribuir para a captura de CO₂.

Os ensaios de captura de CO₂ afirmaram o potencial esperado, todas as amostras dos PLIs catiônicos superam os resultados encontrados na literatura, e ainda podem ser comparados e competir com PLIs aniônicos.

Os melhores resultados foram encontrados para a amostra PLI-PC-BF₄ sendo eles 33,5 e 104,8 mgCO2/g, respectivamente em P= 1 e 10 bar a uma temperatura de T= 303,15 K que são comparáveis com os PLIs de cadeia aniônica e maiores do que os PLIs de cadeia catiônica encontrados na literatura.

Outro fator importante a ser comentado é que, diferentemente dos PLIs de cadeia aniônica, os PLIs de cadeia catiônica não precisam de um processo de troca iônica já que o líquido iônico é inserido cadeia como um diálcool o que facilita a síntese deste material.

Por fim pode-se concluir que os PLIs catiônicos obtidos são materiais promissores para a captura de CO₂, porém ainda necessitam desenvolvimento a fim de alcançar melhores resultados para que possam ser efetivamente aplicados industrialmente.

7. PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS

Em trabalhos futuros seria interessante fazer a mudança dos tipos de isocianatos utilizados. Ao mudar a estrutura do isocianato muda-se também o comportando da membrana podendo influenciar na capacidade para a captura de CO₂. Não obstante a mudança na estrutura polimérica pode melhorar ainda mais as características mecânicas e térmicas das amostras. Com isso, um estudo do comportamento de PLIs de cadeia catiônica com diferentes estruturas poliméricas se mostra importante para a melhor compreensão do comportando do material a fim de entregar o melhor resultado possível para a aplicação na indústria.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] F. L. Bernard, M. Em, E. E. Tecnologia, and T. D. E. Materiais, "Porto Alegre Junho, 2017 Porto Alegre Junho, 2017," 2017.
- S. Supasitmongkol and P. Styring, "High CO2 solubility in ionic liquids and a tetraalkylammonium- based poly(ionic liquid)," *Energy Environ. Sci.*, vol. 3, no. 12, pp. 1961–1972, 2010, doi: 10.1039/c0ee00293c.
- [3] E. I. Privalova, P. Mäki-Arvela, D. Y. Murzin, and J. P. Mikkhola, "Capturing CO 2: conventional versus ionic-liquid based technologies," *Russ. Chem. Rev.*, vol. 81, no. 5, pp. 435–457, 2012, doi: 10.1070/rc2012v081n05abeh004288.
- [4] "Rise of carbon dioxide unabated." [Online]. Available: https://research.noaa.gov/article/ArtMID/587/ArticleID/2636/Rise-of-carbondioxide-unabated.
- [5] B. Li, Y. Duan, D. Luebke, and B. Morreale, "Advances in CO2 capture technology: A patent review," *Appl. Energy*, vol. 102, pp. 1439–1447, 2013, doi: 10.1016/j.apenergy.2012.09.009.
- [6] D. Y. C. Leung, G. Caramanna, and M. M. Maroto-Valer, "An overview of current status of carbon dioxide capture and storage technologies," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 39, pp. 426–443, 2014, doi: 10.1016/j.rser.2014.07.093.
- [7] N. A. B. D. E. Campos, G. C. Rockett, B. E. M. Geografia, and E. T. D. E. Materiais, "Porto Alegre Porto Alegre Agosto, 2010," 2010.
- [8] A. Kausar *et al.*, "Enhanced CO 2 absorption of poly(ionic liquid)s," *Macromolecules*, vol. 38, no. 6, pp. 5477–5489, 2021, doi: 10.1002/pola.21031.
- [9] S. I. Garcés, J. Villarroel-Rocha, K. Sapag, S. A. Korili, and A. Gil, "Comparative study of the adsorption equilibrium of CO2 on microporous commercial materials at low pressures," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 52, no. 20,

pp. 6785–6793, 2013, doi: 10.1021/ie400380w.

- [10] J. D. Figueroa, T. Fout, S. Plasynski, H. McIlvried, and R. D. Srivastava, "Advances in CO2 capture technology-The U.S. Department of Energy's Carbon Sequestration Program," *Int. J. Greenh. Gas Control*, vol. 2, no. 1, pp. 9–20, 2008, doi: 10.1016/S1750-5836(07)00094-1.
- [11] E. Favre, "Membrane processes and postcombustion carbon dioxide capture: Challenges and prospects," *Chem. Eng. J.*, vol. 171, no. 3, pp. 782–793, 2011, doi: 10.1016/j.cej.2011.01.010.
- [12] Z. V. Singh *et al.*, "Determination and optimization of factors affecting CO2/CH4 separation performance in poly(ionic liquid)-ionic liquid-zeolite mixed-matrix membranes," *J. Memb. Sci.*, vol. 509, pp. 149–155, 2016, doi: 10.1016/j.memsci.2016.02.034.
- [13] C. A. Dunn *et al.*, "CO2/CH4 separation characteristics of poly(RTIL)-RTILzeolite mixed-matrix membranes evaluated under binary feeds up to 40 bar and 50°C," *J. Memb. Sci.*, vol. 621, no. December 2020, p. 118979, 2021, doi: 10.1016/j.memsci.2020.118979.
- [14] M. Aghaie, N. Rezaei, and S. Zendehboudi, "A systematic review on CO2 capture with ionic liquids: Current status and future prospects," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 96, no. July, pp. 502–525, 2018, doi: 10.1016/j.rser.2018.07.004.
- [15] E. I. Privalova *et al.*, "Imidazolium-based poly(ionic liquid)s as new alternatives for CO 2 capture," *ChemSusChem*, vol. 6, no. 8, pp. 1500–1509, 2013, doi: 10.1002/cssc.201300120.
- [16] P. Luis, "Use of monoethanolamine (MEA) for CO2 capture in a global scenario: Consequences and alternatives," *Desalination*, vol. 380, pp. 93–99, 2016, doi: 10.1016/j.desal.2015.08.004.
- [17] N. S. Kwak, J. H. Lee, I. Y. Lee, K. R. Jang, and J. G. Shim, "A study of the CO2 capture pilot plant by amine absorption," *Energy*, vol. 47, no. 1, pp. 41–46, 2012, doi: 10.1016/j.energy.2012.07.016.
- [18] M. Panahi and S. Skogestad, "Economically efficient operation of CO 2 capturing process part I: Self-optimizing procedure for selecting the best controlled variables," *Chem. Eng. Process. Process Intensif.*, vol. 50, no. 3, pp. 247–253, 2011, doi: 10.1016/j.cep.2011.02.005.

- [19] K. Li, W. Leigh, P. Feron, H. Yu, and M. Tade, "Systematic study of aqueous monoethanolamine (MEA)-based CO2 capture process: Techno-economic assessment of the MEA process and its improvements," *Appl. Energy*, vol. 165, pp. 648–659, 2016, doi: 10.1016/j.apenergy.2015.12.109.
- [20] Y. Wang, L. Zhao, A. Otto, M. Robinius, and D. Stolten, "A Review of Postcombustion CO2 Capture Technologies from Coal-fired Power Plants," *Energy Procedia*, vol. 114, no. November 2016, pp. 650–665, 2017, doi: 10.1016/j.egypro.2017.03.1209.
- [21] F. L. Bernard *et al.*, "CO2 capture: Tuning cation-anion interaction in urethane based poly(ionic liquids)," *Polymer (Guildf).*, vol. 102, pp. 199–208, 2016, doi: 10.1016/j.polymer.2016.08.095.
- [22] R. Idem *et al.*, "Pilot plant studies of the CO2 capture performance of aqueous MEA and mixed MEA/MDEA solvents at the University of Regina CO2 capture technology development plant and the boundary dam CO2 capture demonstration plant," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 45, no. 8, pp. 2414–2420, 2006, doi: 10.1021/ie050569e.
- [23] C. A. Scholes, G. W. Stevens, and S. E. Kentish, "Membrane gas separation applications in natural gas processing," *Fuel*, vol. 96, pp. 15–28, 2012, doi: 10.1016/j.fuel.2011.12.074.
- [24] L. Sugu and Z. A. Jawad, "Formation of low acetyl content cellulose acetate membrane for CO2/N2 separation," *J. Phys. Sci.*, vol. 30, no. 1, pp. 111–125, 2019, doi: 10.21315/jps2019.30.1.9.
- [25] W. N. R. Jami'An, H. Hasbullah, F. Mohamed, N. Yusof, N. Ibrahim, and R. R. Ali, "Effect of evaporation time on cellulose acetate membrane for gas separation," *IOP Conf. Ser. Earth Environ. Sci.*, vol. 36, no. 1, 2016, doi: 10.1088/1755-1315/36/1/012008.
- [26] I. Kammakakam, K. E. O'Harra, E. M. Jackson, and J. E. Bara, "Synthesis of imidazolium-mediated Poly(benzoxazole) lonene and composites with ionic liquids as advanced gas separation membranes," *Polymer (Guildf).*, vol. 214, no. November 2020, p. 123239, 2021, doi: 10.1016/j.polymer.2020.123239.
- [27] P. R. W. Baker and B. T. Low, "Perspective pubs.acs.org/Macromolecules."
- [28] Z. (Henry) Liang *et al.*, "Recent progress and new developments in postcombustion carbon-capture technology with amine based solvents," *Int. J.*

Greenh. Gas Control, vol. 40, pp. 26–54, 2015, doi: 10.1016/j.ijggc.2015.06.017.

- [29] Z. Lei, C. Dai, and B. Chen, "Gas solubility in ionic liquids," *Chem. Rev.*, vol. 114, no. 2, pp. 1289–1326, 2014, doi: 10.1021/cr300497a.
- [30] J. F. Brennecke and B. E. Gurkan, "Ionic liquids for CO2 capture and emission reduction," *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 1, no. 24, pp. 3459–3464, 2010, doi: 10.1021/jz1014828.
- [31] H. Olivier-Bourbigou, L. Magna, and D. Morvan, "Ionic liquids and catalysis: Recent progress from knowledge to applications," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 373, no. 1–2, pp. 1–56, 2010, doi: 10.1016/j.apcata.2009.10.008.
- [32] X. Zhang, X. Zhang, H. Dong, Z. Zhao, S. Zhang, and Y. Huang, "Carbon capture with ionic liquids: Overview and progress," *Energy Environ. Sci.*, vol. 5, no. 5, pp. 6668–6681, 2012, doi: 10.1039/c2ee21152a.
- [33] N. V. Plechkova and K. R. Seddon, "Applications of ionic liquids in the chemical industry," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 37, no. 1, pp. 123–150, 2008, doi: 10.1039/b006677j.
- [34] T. O. Magalhães *et al.*, "Syntheses and characterization of new poly(ionic liquid)s designed for CO2 capture," *RSC Adv.*, vol. 4, no. 35, pp. 18164–18170, 2014, doi: 10.1039/c4ra00071d.
- [35] F. L. Bernard, L. M. dos Santos, M. B. Schwab, B. B. Polesso, J. F. do Nascimento, and S. Einloft, "Polyurethane-based poly (ionic liquid)s for CO 2 removal from natural gas," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 136, no. 20, pp. 4–11, 2019, doi: 10.1002/app.47536.
- [36] F. L. Bernard *et al.*, "Hybrid Alkoxysilane-Functionalized Urethane-Imide-Based Poly(ionic liquids) as a New Platform for Carbon Dioxide Capture," *Energy and Fuels*, vol. 31, no. 9, pp. 9840–9849, 2017, doi: 10.1021/acs.energyfuels.7b02027.
- [37] A. Kausar, "Research Progress in Frontiers of Poly(Ionic Liquid)s: A Review," *Polym. - Plast. Technol. Eng.*, vol. 56, no. 17, pp. 1823–1838, 2017, doi: 10.1080/03602559.2017.1289410.
- [38] J. Yuan, D. Mecerreyes, and M. Antonietti, "Progress in Polymer Science Poly (ionic liquid) s: An update," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 38, no. 7, pp. 1009–1036, 2013, doi: 10.1016/j.progpolymsci.2013.04.002.

- [39] X. Zhou, J. Weber, and J. Yuan, "Poly(ionic liquid)s: Platform for CO2 capture and catalysis," *Curr. Opin. Green Sustain. Chem.*, vol. 16, pp. 39–46, 2019, doi: 10.1016/j.cogsc.2018.11.014.
- [40] Y. B. Xiong, H. Wang, Y. J. Wang, and R. M. Wang, "Novel imidazolium-based poly(ionic liquid)s: Preparation, characterization, and absorption of CO 2," *Polym. Adv. Technol.*, vol. 23, no. 5, pp. 835–840, 2012, doi: 10.1002/pat.1973.
- [41] M. Hasib-ur-Rahman, M. Siaj, and F. Larachi, "Ionic liquids for CO2 capture-Development and progress," *Chem. Eng. Process. Process Intensif.*, vol. 49, no. 4, pp. 313–322, 2010, doi: 10.1016/j.cep.2010.03.008.
- [42] X. Li, S. Ding, J. Zhang, and Z. Wei, "Optimizing microstructure of polymer composite membranes by tailoring different ionic liquids to accelerate CO2 transport," *Int. J. Greenh. Gas Control*, vol. 101, no. April, p. 103136, 2020, doi: 10.1016/j.ijggc.2020.103136.
- [43] G. Sodeifian, M. Raji, M. Asghari, M. Rezakazemi, and A. Dashti, "Polyurethane-SAPO-34 mixed matrix membrane for CO 2 /CH 4 and CO 2 /N 2 separation," *Chinese J. Chem. Eng.*, vol. 27, pp. 322–334, 2019, doi: 10.1016/j.cjche.2018.03.012.
- Y. Wang *et al.*, "Imidazolium-based polymeric ionic liquids for heterogeneous catalytic conversion of CO2 into cyclic carbonates," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 292, no. May 2019, p. 109751, 2020, doi: 10.1016/j.micromeso.2019.109751.
- [45] R. W. Baker and B. T. Low, "Gas separation membrane materials: A perspective," *Macromolecules*, vol. 47, no. 20, pp. 6999–7013, 2014, doi: 10.1021/ma501488s.
- [46] R. W. Baker and K. Lokhandwala, "Natural gas processing with membranes: An overview," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 47, no. 7, pp. 2109–2121, 2008, doi: 10.1021/ie071083w.
- [47] H. Nulwala, A. Mirjafari, and X. Zhou, "Ionic liquids and poly(ionic liquid)s for 3D printing – A focused mini-review," *Eur. Polym. J.*, vol. 108, no. June, pp. 390–398, 2018, doi: 10.1016/j.eurpolymj.2018.09.023.
- [48] N. Duan, Z. Sun, Y. Ren, Z. Liu, L. Liu, and F. Yan, "Imidazolium-based ionic polyurethanes with high toughness, tunable healing efficiency and antibacterial

activities," *Polym. Chem.*, vol. 11, no. 4, pp. 867–875, 2020, doi: 10.1039/c9py01620a.

- [49] A. O. Ezzat and H. A. Al-Lohedan, "Dehydration of heavy crude oil emulsions using novel imidazolium-based poly ionic liquids," *J. Mol. Liq.*, vol. 326, p. 115284, 2021, doi: 10.1016/j.molliq.2021.115284.
- [50] S. Lian, C. Song, Q. Liu, E. Duan, H. Ren, and Y. Kitamura, "Recent advances in ionic liquids-based hybrid processes for CO2 capture and utilization," *J. Environ.* Sci. (China), vol. 99, pp. 281–295, 2021, doi: 10.1016/j.jes.2020.06.034.
- [51] F. Bellina, A. Bertoli, B. Melai, F. Scalesse, F. Signori, and C. Chiappe, "Synthesis and properties of glycerylimidazolium based ionic liquids: A promising class of task-specific ionic liquids," *Green Chem.*, vol. 11, no. 5, pp. 622–62, 2009, doi: 10.1039/b821927c.
- [52] M. Aldenderfer, N. Craig, R. Speakman, and R. Popelka-Filcoff, "Supporting Information," Aldenderfer, Mark S., Craig, Nathan M., Speak. Robert Jeff, Popelka-Filcoff, Rachel S., no. 5, p. 1, 2008.
- [53] M. da Luz, G. Dias, H. Zimmer, F. L. Bernard, J. F. do Nascimento, and S. Einloft, "Poly(ionic liquid)s-based polyurethane blends: effect of polyols structure and ILs counter cations in CO2 sorption performance of PILs physical blends," *Polym. Bull.*, no. 0123456789, 2021, doi: 10.1007/s00289-021-03799-3.
- [54] E. Akbarzadeh, A. Shockravi, and V. Vatanpour, "High performance compatible thiazole-based polymeric blend cellulose acetate membrane as selective CO2 absorbent and molecular sieve," *Carbohydr. Polym.*, vol. 252, no. July 2020, p. 117215, 2021, doi: 10.1016/j.carbpol.2020.117215.
- [55] T. O. Magalhães *et al.*, "Syntheses and characterization of new poly(ionic liquid)s designed for CO 2 capture," *RSC Adv.*, vol. 4, no. 35, pp. 18164– 18170, 2014, doi: 10.1039/c4ra00071d.
- [56] J. Tang, W. Sun, H. Tang, M. Radosz, and Y. Shen, "Enhanced CO 2 absorption of poly(ionic liquid)s," *Macromolecules*, vol. 38, no. 6, pp. 2037– 2039, 2005, doi: 10.1021/ma047574z.
- [57] J. Yin *et al.*, "Tuning the microstructure of crosslinked Poly(ionic liquid) membranes and gels via a multicomponent reaction for improved CO2 capture

performance," *J. Memb. Sci.*, vol. 593, no. May 2019, p. 117405, 2020, doi: 10.1016/j.memsci.2019.117405.

- [58] J. Tang, H. Tang, W. Sun, H. Plancher, and Y. Shen, "Poly (ionic liquid) s: a new material with enhanced and fast CO 2 absorption {," pp. 3325–3327, 2005, doi: 10.1039/b501940k.
- [59] J. Tang, Y. Shen, M. Radosz, and W. Sun, "Isothermal carbon dioxide sorption in poly(ionic liquid)s," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 48, no. 20, pp. 9113–9118, 2009, doi: 10.1021/ie900292p.
- [60] J. Tang, Y. Shen, M. Radosz, and W. Sun, "Isothermal carbon dioxide sorption in poly(ionic liquid)s," *AIChE Annu. Meet. Conf. Proc.*, no. 30 mL, pp. 9113– 9118, 2009.
- [61] S. M. Morozova *et al.*, "Poly(ionic liquid)-based polyurethanes having imidazolium, ammonium, morpholinium or pyrrolidinium cations," *High Perform. Polym.*, vol. 29, no. 6, pp. 691–703, 2017, doi: 10.1177/0954008317701551.
- [62] A. S. Shaplov *et al.*, "Turning into poly(ionic liquid)s as a tool for polyimide modification: Synthesis, characterization and CO2 separation properties," *Polym. Chem.*, vol. 7, no. 3, pp. 580–591, 2016, doi: 10.1039/c5py01553g.
- [63] S. M. Morozova *et al.*, "Ionic polyureas—a novel subclass of poly(Ionic liquid)s for CO2 capture," *Membranes (Basel).*, vol. 10, no. 9, pp. 1–24, 2020, doi: 10.3390/membranes10090240.
- [64] S. A. Chen and J. S. Hsu, "Polyurethane anionomers. I. Structure-property relationships," *Polymer (Guildf).*, vol. 34, no. 13, pp. 2769–2775, 1993, doi: 10.1016/0032-3861(93)90119-U.
- [65] S. Chen and J. Hsu, "Polymer Bullelin of quaternary ammonium ion-based polyurethane anionomer," vol. 436, pp. 429–436, 1991.
- [66] M. M. Coleman, D. J. Skrovanek, and P. C. Painter, "Hydrogen bonding in polymers: III further infrared temperature studies of polyamides," *Makromol. Chemie. Macromol. Symp.*, vol. 5, no. 1, pp. 21–33, 1986, doi: 10.1002/masy.19860050104.
- [67] S. M. Morozova *et al.*, "Ionic Polyurethanes as a New Family of Poly(ionic liquid)s for Efficient CO2 Capture," *Macromolecules*, vol. 50, no. 7, pp. 2814– 2824, 2017, doi: 10.1021/acs.macromol.6b02812.
- [68] A. S. Shaplov, D. O. Ponkratov, and Y. S. Vygodskii, "Poly(ionic liquid)s:

Synthesis, properties, and application," *Polym. Sci. - Ser. B*, vol. 58, no. 2, pp. 73–142, 2016, doi: 10.1134/S156009041602007X.

- [69] Y. Zhang, J. Sunarso, S. Liu, and R. Wang, "Current status and development of membranes for CO2/CH4 separation: A review," *Int. J. Greenh. Gas Control*, vol. 12, pp. 84–107, 2013, doi: 10.1016/j.ijggc.2012.10.009.
- [70] S. M. Cakić, M. Špírková, I. S. Ristić, J. K. B-Simendić, M. M-Cincović, and R. Poręba, "The waterborne polyurethane dispersions based on polycarbonate diol: Effect of ionic content," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 138, no. 1, pp. 277–285, 2013, doi: 10.1016/j.matchemphys.2012.11.057.
- [71] P. Nellepalli, L. C. Tomé, K. Vijayakrishna, and I. M. Marrucho, "Imidazolium-Based Copoly(Ionic Liquid) Membranes for CO 2 /N 2 Separation," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 58, no. 5, pp. 2017–2026, 2019, doi: 10.1021/acs.iecr.8b05093.
- [72] M. P. Scott, C. S. Brazel, M. G. Benton, J. W. Mays, D. Holbrey, and R. D. Rogers, "Application of ionic liquids as plasticizers for poly (methyl methacrylate)," pp. 1370–1371, 2002, doi: 10.1039/b204319j.4.
- [73] Y. Yanagihara, N. Osaka, S. Murayama, and H. Saito, "Thermal annealing behavior and structure development of crystalline hard segment domain in a melt-quenched thermoplastic polyurethane," *Polymer (Guildf).*, vol. 54, no. 8, pp. 2183–2189, 2013, doi: 10.1016/j.polymer.2013.02.005.
- [74] S. M. Morozova *et al.*, "Ionic Polyurethanes as a New Family of Poly(ionic liquid)s for Efficient CO2 Capture," *Macromolecules*, vol. 50, no. 7, pp. 2814– 2824, 2017, doi: 10.1021/acs.macromol.6b02812.
- [75] F. L. Bernard *et al.*, "Cellulose based poly(ionic liquids): Tuning cation-anion interaction to improve carbon dioxide sorption," *Fuel*, vol. 211, no. September 2017, pp. 76–86, 2018, doi: 10.1016/j.fuel.2017.09.057.
- [76] A. Raza, S. Farrukh, A. Hussain, I. Khan, M. H. D. Othman, and M. Ahsan,
 "Performance analysis of blended membranes of cellulose acetate with variable degree of acetylation for co2/ch4 separation," *Membranes (Basel).*, vol. 11, no. 4, 2021, doi: 10.3390/membranes11040245.
- [77] A. Jeklin, "済無No Title No Title No Title," vol. 15, no. July, pp. 1–23, 2016.
- [78] P. Sajjan, V. Nayak, M. Padaki, V. Y. Zadorozhnyy, S. N. Klyamkin, and P. A. Konik, "Fabrication of Cellulose Acetate Film through Blending Technique with

Palladium Acetate for Hydrogen Gas Separation," *Energy and Fuels*, vol. 34, no. 9, pp. 11699–11707, 2020, doi: 10.1021/acs.energyfuels.0c02030.

- [79] M. F. Sonnenschein, Z. Lysenko, D. A. Brune, B. L. Wendt, and A. K. Schrock, "Enhancing polyurethane properties via soft segment crystallization," *Polymer (Guildf).*, vol. 46, no. 23, pp. 10158–10166, 2005, doi: 10.1016/j.polymer.2005.08.006.
- [80] T. H. Tsai *et al.*, "Synthesis and structure-conductivity relationship of polystyrene-block- poly(vinyl benzyl trimethylammonium) for alkaline anion exchange membrane fuel cells," *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, vol. 51, no. 24, pp. 1751–1760, 2013, doi: 10.1002/polb.23170.
- [81] G. Yu *et al.*, "New crosslinked-porous poly-ammonium microparticles as CO2 adsorbents," *React. Funct. Polym.*, vol. 73, no. 8, pp. 1058–1064, 2013, doi: 10.1016/j.reactfunctpolym.2013.04.005.
- [82] R. Marcilla, J. A. Blazquez, J. Rodriguez, J. A. Pomposo, and D. Mecerreyes, "Tuning the solubility of polymerized ionic liquids by simple anion-exchange reactions," *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, vol. 42, no. 1, pp. 208–212, 2004, doi: 10.1002/pola.11015.
- [83] A. Vollas, T. Chouliaras, V. Deimede, T. Ioannides, and J. Kallitsis, "New pyridinium type poly(ionic liquids) as membranes for CO2 separation," *Polymers (Basel).*, vol. 10, no. 8, 2018, doi: 10.3390/polym10080912.
- [84] Z. Zhang *et al.*, "Effect anions on the hydrogenation of nitrobenzene over N-rich Poly(ionic liquid) supported Pd catalyst," *Chem. Eng. J.*, vol. 429, no. August 2021, 2022, doi: 10.1016/j.cej.2021.132224.
- [85] M. F. Rojas *et al.*, "Poly(ionic liquid)s as efficient catalyst in transformation of CO 2 to cyclic carbonate," *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 392, pp. 83–88, 2014, doi: 10.1016/j.molcata.2014.05.007.
- [86] R. Span and W. Wagner, "A new equation of state for carbon dioxide covering the fluid region from the triple-point temperature to 1100 K at pressures up to 800 MPa," *J. Phys. Chem. Ref. Data*, vol. 25, no. 6, pp. 1509–1596, 1996, doi: 10.1063/1.555991.
- [87] C. G. JACOBY, "Síntese De Compostos Imidazol-Tiazolidina E Sua Síntese De Compostos Imidazol-Tiazolidina E Sua," 2016.
- [88] N. Duan, Z. Sun, Y. Ren, Z. Liu, L. Liu, and F. Yan, "Imidazolium-based ionic

polyurethanes with high toughness, tunable healing efficiency and antibacterial activities," *Polym. Chem.*, vol. 11, no. 4, pp. 867–875, 2020, doi: 10.1039/c9py01620a.

- [89] C. Chiappe, C. S. Pomelli, and S. Rajamani, "Influence of structural variations in cationic and anionic moieties on the polarity of ionic liquids," *J. Phys. Chem. B*, vol. 115, no. 31, pp. 9653–9661, 2011, doi: 10.1021/jp2045788.
- [90] M. Zhang *et al.*, "Water-dispersible cationic polyurethanes containing pendant trialkylphosphoniums," *Polym. Chem.*, vol. 5, no. 12, pp. 3795–3803, 2014, doi: 10.1039/c3py01779f.
- [91] P. K. Behera *et al.*, "A novel ionomeric polyurethane elastomer based on ionic liquid as crosslinker," *RSC Adv.*, vol. 6, no. 101, pp. 99404–99413, 2016, doi: 10.1039/c6ra21650a.
- [92] P. K. Behera *et al.*, "A novel ionomeric polyurethane elastomer based on ionic liquid as crosslinker," *RSC Adv.*, vol. 6, no. 101, pp. 99404–99413, 2016, doi: 10.1039/c6ra21650a.
- [93] M. Aghaie, N. Rezaei, and S. Zendehboudi, "A systematic review on CO2 capture with ionic liquids: Current status and future prospects," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 96, no. August, pp. 502–525, 2018, doi: 10.1016/j.rser.2018.07.004.
- [94] F. De Engenharia, "NOVOS LÍQUIDOS IÔNICOS IÔNIC OS E POLI (LÍQUIDOS IÔNICOS) Porto Alegre NOVOS LÍQUIDOS IÔNICOS IÔNIC OS E POLI (LÍQUIDOS IÔNICOS) Porto Alegre Outubro, 2012."



Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul Pró-Reitoria de Graduação Av. Ipiranga, 6681 - Prédio 1 - 3º. andar Porto Alegre - RS - Brasil Fone: (51) 3320-3500 - Fax: (51) 3339-1564 E-mail: prograd@pucrs.br Site: www.pucrs.br