



**Ana Catarina Fernandes Costa**

Licenciatura em Ciências da Engenharia Química e Bioquímica

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES TERMOFÍSICAS  
DOS SOLVENTES EUTÉTICOS E  
DESENVOLVIMENTO DE NOVAS MEMBRANAS  
SUSTENTÁVEIS PARA A SEPARAÇÃO DE CO<sub>2</sub>**

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em  
Engenharia Química e Bioquímica

**Orientador:** Prof. Doutora Isabel Maria Delgado Jana  
Marrucho Ferreira, Investigadora Coordenadora,  
Laboratório de Tecnologias de Separação e Extração,  
ITQB NOVA

**Co-orientador:** Doutora Liliana Sofia Carvalho Tomé,  
Investigadora de Pós-Doutoramento, Laboratório de  
Tecnologias de Separação e Extração, ITQB NOVA

Júri:

Presidente: Prof. Doutora Ana Isabel Nobre Martins Aguiar de Oliveira Ricardo

Arguente: Prof. Doutor Luís Alexandre Almeida Fernandes Cobra Branco

Vogal: Prof. Doutora Isabel Maria Delgado Jana Marrucho Ferreira



FACULDADE DE  
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA  
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

**Setembro 2016**



**Universidade Nova de Lisboa**  
**Faculdade de Ciências e Tecnologia**



**ESTUDO DAS PROPRIEDADES TERMOFÍSICAS DOS  
SOLVENTES EUTÉTICOS E DESENVOLVIMENTO DE  
NOVAS MEMBRANAS SUSTENTÁVEIS PARA A  
SEPARAÇÃO DE CO<sub>2</sub>**

**Ana Catarina Fernandes Costa**

Licenciatura em Ciências da Engenharia Química e Bioquímica

**Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia  
Química e Bioquímica**

**Orientador:** Prof. Doutora Isabel Maria Delgado Jana Marrucho  
Ferreira, Investigadora Coordenadora, Laboratório de Tecnologias de  
Separação e Extração, ITQB NOVA

**Co-orientador:** Doutora Liliana Sofia Carvalho\_Tomé, Investigadora de  
Pós-Doutoramento, Laboratório de Tecnologias de Separação e  
Extração, ITQB NOVA

**Setembro 2016**



# **ESTUDO DAS PROPRIEDADES TERMOFÍSICAS DOS SOLVENTES EUTÉTICOS E DESENVOLVIMENTO DE NOVAS MEMBRANAS SUSTENTÁVEIS PARA A SEPARAÇÃO DE CO<sub>2</sub>**

## **COPYRIGHT**

**Ana Catarina Fernandes Costa**

**Faculdade de Ciências e Tecnologia  
Universidade Nova de Lisboa**

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objetivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.



## **Agradecimentos**

Quero agradecer às minhas orientadoras Prof. Doutora Isabel Marrucho e Doutora Liliana Tomé por toda a orientação, pelas opiniões e críticas, disponibilidade, apoio prestado, total colaboração no solucionar de dúvidas e problemas que iam surgindo naturalmente no decorrer da minha dissertação.

À Andreia Gouveia, pela ajuda intensiva e incansável ao longo destes meses e também pelos nossos momentos de descontração, que foram sempre fundamentais.

À Catarina Florindo e Filipa Lima, agradeço, de forma especial, a amizade, a ajuda, o apoio e a preocupação, nos momentos de maior aflição.

Às minhas colegas de faculdade Patrícia André e Filipa Leite, pela companhia nestes cinco anos maravilhosos de faculdade, pela ajuda nos momentos mais difíceis e por nunca me terem deixado desistir.

Ao João Pereira pela ajuda que prestou durante a tese e pela amizade.

À minha mãe por acreditar, por me apoiar em todos os momentos, pela disponibilidade para que eu pudesse estudar e estar onde estou agora, por estar sempre por perto e por ter sempre as palavras certas para me dizer em qualquer altura.

Às minhas irmãs pelos momentos felizes que já passámos, pelos momentos de desabafo e por sempre acreditarem que eu ia conseguir mais esta etapa.

Ao meu namorado, João Paixão, por sempre me ter dado força para continuar.



## Palavras Chave

Separação de CO<sub>2</sub>, Solventes Eutéticos, Propriedades Termofísicas, Membranas Líquidas Suportadas.

## Resumo

O CO<sub>2</sub> é um dos principais gases que causa o efeito de estufa, estima-se que as atuais emissões de CO<sub>2</sub> vão levar a um aumento da temperatura da superfície terrestre. Assim, o desenvolvimento de tecnologia de captura e armazenamento de CO<sub>2</sub> tem vindo a ser objeto de estudo intenso.

Os líquidos iónicos (LIs) têm sido estudados para captura de CO<sub>2</sub> a partir de diversas fontes, tendo-se obtidos resultados superiores aos obtidos com outros solventes. No entanto, apesar dos LIs atraírem muita atenção devido às suas propriedades, como pressão de vapor desprezável em condições ambientes, baixa inflamabilidade e principalmente tunabilidade das suas propriedades, estes solventes são dispendiosos e difíceis de reciclar. Em alternativa, os solventes eutéticos (SEs) têm sido investigados, devido às suas propriedades que são semelhantes às dos LIs, mas com a vantagem de serem mais baratos e benignos.

O objetivo deste trabalho visa o estudo da viabilidade de solventes eutéticos (SEs) suportados em membranas para a separação de CO<sub>2</sub>. A utilização de membranas tem vantagens inegáveis do ponto de vista económico e da engenharia o que permite o desenvolvimento de uma tecnologia eficiente e sustentável. Assim, prepararam-se vários SEs com estruturas químicas semelhantes à dos LIs que apresentam valores de solubilidade ao CO<sub>2</sub> elevados. Procedeu-se ao estudo das propriedades termofísicas dos SEs, em que os aceitadores de pontes de hidrogénio são o cloreto de colina e o cloreto tetrabutilamónio, que combinam com os vários doadores de pontes de hidrogénio, etilenoglicol, glicerol, ácido levulínico, ácido glicólico, ácido hexanóico, ácido octanóico e ácido dodecanóico. Sendo o cloreto de colina hidrofílico, a influência da água nas propriedades dos SEs foi também estudada. De seguida prepararam-se membranas líquidas suportadas com os SEs mais promissores e utilizou-se a técnica do *time-lag* para tentar medir a permeabilidade e difusão do CO<sub>2</sub> através destas membranas.



## Key words

CO<sub>2</sub> Separation, Eutectic Solvents, Thermophysical Properties, Supported Liquid Membranes

## Abstract

CO<sub>2</sub> is one of the main gases causing the greenhouse effect and it is estimated that the current emission rate will lead to an increase in the surface temperature in the next few years. Therefore, the development of CO<sub>2</sub> capture and storage technologies has been an intense study object.

Ionic liquid-based materials have been widely studied to capture CO<sub>2</sub> from several. The results obtained were better when compared with those obtained using conventional solvents. Even though ionic liquids are drawing much attention because of their properties, such as low vapour pressure, low flammability and principally their tunability, they are highly expensive and hard to recycle. Although their slow development, eutectic solvents have appeared as an alternative to ionic liquids due to their structural similarities and the fact that they are more cheap and benign.

The focus of this thesis is to study the viability of the CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> separation using supported liquid membranes of eutectic solvents. The use of membranes has undeniable advantages from a economical and engineering perspective. This enables the development of this technology which is simultaneously efficient and sustainable. Therefore, several eutectic solvents having chemical structures similar to ionic liquid that exhibited high CO<sub>2</sub> solubility were prepared. The thermophysical properties of the prepared eutectic solvents were studied, where the acceptors of hydrogen bonds were the choline chloride and the tetrabutylammonium chloride, combined with hydrogen bond donors such as ethylene glycol, glycerol, levulinic acid, glycolic acid, hexanoic acid, octanoic acid and dodecanoic acid. Considering that the choline chloride is hydrophilic the influence of water in the corresponding eutectic solvents was also studied. Then, supported liquid membranes were prepared with the most promising eutectic solvents and the permeability and diffusivity of CO<sub>2</sub> through the membranes were measured using the *time-lag* method.



## ÍNDICE

---

1	Introdução .....	1
1.1	Motivação.....	1
1.2	Tecnologias de separação do CO <sub>2</sub> .....	3
1.2.1	Absorção com aminas .....	3
1.2.2	Adsorção com sólidos porosos .....	3
1.2.3	Destilação Criogénica .....	4
1.2.4	Membranas .....	4
1.2.5	Membranas Líquidas Suportadas.....	5
1.3	Princípios da Química Verde .....	6
1.4	Líquidos Iónicos .....	7
1.5	Solventes Eutéticos .....	8
1.6	Solventes Eutéticos <i>versus</i> Líquidos Iónicos .....	11
1.7	Membranas com líquido iónicos suportados .....	12
1.8	Membranas com solventes eutéticos suportados .....	12
2	Secção Experimental.....	15
2.1	Materiais e Equipamentos .....	15
2.1.1	Reagentes.....	15
2.1.2	Medição da Densidade e da Viscosidade.....	18
2.2	Procedimento Experimental.....	19
2.2.1	Síntese dos brometos de N-(2-hidroxietil)-N,N-dimetil-N-alkilamónio.....	19
2.2.2	Síntese dos Solventes Eutéticos .....	20
2.2.3	Efeito da água nas propriedades.....	23
3	Propriedades Termofísicas dos Solventes Eutéticos .....	25
3.1	Resultados e discussão .....	26
3.1.1	Densidade e propriedades derivadas .....	26
3.1.2	Viscosidade e propriedades derivadas.....	43
3.2	Comparação dos dados experimentais com a literatura .....	52
3.3	Absorção de Água .....	54
4	Propriedades de permeação dos solventes eutéticos.....	59
4.1	Transporte de gás através de membranas.....	59
4.2	Permeabilidade e Difusividade .....	59
4.3	Método Time-lag.....	61
4.4	Preparação das Membranas de SEs Suportados .....	62
4.5	Medição da permeação e difusão do CO <sub>2</sub> através das membranas de SEs suportados .....	63
4.6	Resultados e Discussão .....	65
5	Solubilidade de CO <sub>2</sub> em Solventes Eutéticos.....	67
5.1	Discussão e Resultados .....	68

6	Conclusão .....	71
7	Bibliografia .....	73
8	Anexos .....	81
8.1	Anexo 1 .....	81
8.2	Espectros de RMN.....	89

## Lista de Figuras

<b>Figura 1</b> – Exemplo da formação de um solvente eutético.....	8
<b>Figura 2</b> - Representação esquemática do ponto eutético de um diagrama de fases de dois componentes .....	9
<b>Figura 3</b> - Estruturas químicas dos compostos HBA dos solventes eutéticos testados.....	16
<b>Figura 4</b> - Estruturas químicas dos compostos HBD dos solventes eutéticos testados .....	17
<b>Figura 5</b> – Viscosímetro/Densímetro SVM 3000 Anton Paar rotational Stabinger.....	18
<b>Figura 6</b> - Moagem dos dois compostos iniciais e formação do solvente eutético .....	20
<b>Figura 7</b> - Dois compostos sólidos antes da moagem.....	20
<b>Figura 8</b> – Na figura os compostos presentes da esquerda para a direita são: [Ch]Cl, ácido Glicólico e o solvente eutético [Ch]Cl:AcGli .....	21
<b>Figura 9</b> - Na figura os compostos presentes da esquerda para a direita são: [Ch]Cl, Etilenoglicol e o solvente eutético [Ch]Cl:EG .....	21
<b>Figura 10</b> - Solventes eutéticos dentro de uma câmara de vácuo a serem saturados .....	23
<b>Figura 11</b> - Densidade ( $\rho$ ) dos solventes eutéticos secos com glicerol e etilenoglicol como HBD estudados em função da temperatura (T): [Ch]Cl:EG( $\square$ ), [C <sub>6</sub> Ch]Br:EG( $\blacksquare$ ), [C <sub>8</sub> Ch]Br:EG( $\blacksquare$ ), [Ch]Cl:Gli ( $\Delta$ ), [C <sub>6</sub> Ch]Br:Gli( $\blacktriangle$ ), [C <sub>8</sub> Ch]Br:Gli ( $\blacktriangle$ ) .....	26
<b>Figura 12</b> – Densidade ( $\rho$ ) dos solventes eutéticos secos com ácido glicólico e ácido levulínico como HBD estudados em função da temperatura (T): [Ch]Cl:AcGli( $\square$ ), [C <sub>6</sub> Ch]Br:AcGli( $\blacksquare$ ), [C <sub>8</sub> Ch]Br:AcGli( $\blacksquare$ ), [Ch]Cl:AcLev ( $\Delta$ ), [C <sub>6</sub> Ch]Br:AcLev( $\blacktriangle$ ), [C <sub>8</sub> Ch]Br:AcLev( $\blacktriangle$ ) .....	27
<b>Figura 13</b> - Densidade ( $\rho$ ) dos solventes eutéticos secos com o cloreto de colina como HBA e os 4 HBD estudados em função da temperatura (T): [Ch]Cl:AcGli(+), [Ch]Cl:AcLev(x), [Ch]Cl:EG( $\blacksquare$ ), [Ch]Cl:Gli ( $\blacktriangle$ ).....	28
<b>Figura 14</b> - Densidades dos solventes eutéticos estudados em função da temperatura (T): [N <sub>4444</sub> ]Cl:AcHex ( $\blacktriangle$ ), [N <sub>4444</sub> ]Cl:AcOct ( $\blacksquare$ ), [N <sub>4444</sub> ]Cl:AcDod ( $\bullet$ ).....	29
<b>Figura 15</b> - Volume molar dos solventes eutéticos secos com etilenoglicol e glicerol como HBD estudados em função da temperatura (T): [Ch]Cl:EG( $\square$ ), [C <sub>6</sub> Ch]Br:EG( $\blacksquare$ ), [C <sub>8</sub> Ch]Br:EG( $\blacksquare$ ), [Ch]Cl:Gli ( $\Delta$ ), [C <sub>6</sub> Ch]Br:Gli( $\blacktriangle$ ), [C <sub>8</sub> Ch]Br:Gli ( $\blacktriangle$ ).....	33
<b>Figura 16</b> - Volume molar dos solventes eutéticos secos com ácido levulínico e ácido glicólico como HBD estudados em função da temperatura (T): [Ch]Cl:AcGli( $\square$ ), [C <sub>6</sub> Ch]Br:AcGli( $\blacksquare$ ), [C <sub>8</sub> Ch]Br:AcGli( $\blacksquare$ ), [Ch]Cl:AcLev ( $\Delta$ ), [C <sub>6</sub> Ch]Br:AcLev( $\blacktriangle$ ), [C <sub>8</sub> Ch]Br:AcLev( $\blacktriangle$ ) .....	34
<b>Figura 17</b> – Volume molar dos solventes eutéticos secos estudados em função da temperatura (T): [N <sub>4444</sub> ]Cl:AcHex ( $\blacktriangle$ ), [N <sub>4444</sub> ]Cl:AcOct ( $\blacksquare$ ), [N <sub>4444</sub> ]Cl:AcDod ( $\bullet$ ) .....	35
<b>Figura 18</b> - Densidade ( $\rho$ ) dos solventes eutéticos saturados com glicerol e etilenoglicol como HBD estudados em função da temperatura (T): [Ch]Cl:EG( $\square$ ), [C <sub>6</sub> Ch]Br:EG( $\blacksquare$ ), [C <sub>8</sub> Ch]Br:EG( $\blacksquare$ ), [Ch]Cl:Gli ( $\Delta$ ), [C <sub>6</sub> Ch]Br:Gli( $\blacktriangle$ ), [C <sub>8</sub> Ch]Br:Gli( $\blacktriangle$ ).....	36
<b>Figura 19</b> - Densidade ( $\rho$ ) dos solventes eutéticos secos e saturados com etilenoglicol como HBD estudados em função da temperatura (T): [Ch]Cl:EGseco( $\Delta$ ), [C <sub>6</sub> Ch]Br:EGseco( $\square$ ),	

[C <sub>8</sub> Ch]Br:EGseco(○), [Ch]Cl:EGsaturado (▲), [C <sub>6</sub> Ch]Br:EGsaturado(■), [C <sub>8</sub> Ch]Br:EGsaturado(●).....	37
<b>Figura 20</b> - Densidade (ρ) dos solventes eutéticos secos e saturados com glicerol como HBD estudados em função da temperatura (T): [Ch]Cl:Gliseco(Δ), [C <sub>6</sub> Ch]Br:Gliseco(□), [C <sub>8</sub> Ch]Br:Gliseco(○), [Ch]Cl:Glisaturado (▲), [C <sub>6</sub> Ch]Br:Glisaturado(■), [C <sub>8</sub> Ch]Br:Glisaturado(Δ).....	37
<b>Figura 21</b> - Densidade (ρ) dos solventes eutéticos saturados com o ácido glicólico e o ácido levulínico como HBD estudados em função da temperatura (T): [Ch]Cl:AcGli(□), [C <sub>6</sub> Ch]Br:AcGli(■), [C <sub>8</sub> Ch]Br:AcGli(■), [Ch]Cl:AcLev(Δ), [C <sub>6</sub> Ch]Br:AcLev(▲), [C <sub>8</sub> Ch]Br:AcLev(▲).....	38
<b>Figura 22</b> - Densidade (ρ) dos solventes eutéticos secos e saturados com ácido glicólico como HBD estudados em função da temperatura (T): [Ch]Cl:AcGliseco(Δ), [C <sub>6</sub> Ch]Br:AcGliseco(□), [C <sub>8</sub> Ch]Br:AcGliseco(○), [Ch]Cl:AcGlisaturado (▲), [C <sub>6</sub> Ch]Br:AcGlisaturado(■), [C <sub>8</sub> Ch]Br:AcGlisaturado (●).....	39
<b>Figura 23</b> - Densidade (ρ) dos solventes eutéticos secos e saturados com ácido levulínico como HBD estudados em função da temperatura (T): [Ch]Cl:AcLevseco(Δ), [C <sub>6</sub> Ch]Br:AcLevseco(□), [C <sub>8</sub> Ch]Br:AcLevseco(○), [Ch]Cl:AcLevsaturado (▲), [C <sub>6</sub> Ch]Br:AcLevsaturado (■), [C <sub>8</sub> Ch]Br:AcLevsaturado (●).....	39
<b>Figura 24</b> - Volume molar dos solventes eutéticos saturados com etilenoglicol e glicerol como HBD estudados em função da temperatura (T): [Ch]Cl:EG(□), [C <sub>6</sub> Ch]Br:EG(■), [C <sub>8</sub> Ch]Br:EG (■), [Ch]Cl:Gli (Δ), [C <sub>6</sub> Ch]Br:Gli(▲), [C <sub>8</sub> Ch]Br:Gli(▲).....	42
<b>Figura 25</b> - Volume molar dos solventes eutéticos saturados com os ácidos como HBD estudados em função da temperatura (T): [Ch]Cl:AcGli(□), [C <sub>6</sub> Ch]Br:AcGli(■), [C <sub>8</sub> Ch]Br:AcGli(■), [Ch]Cl:EG (Δ), [C <sub>6</sub> Ch]Br:EG(▲), [C <sub>8</sub> Ch]Br:EG(▲).....	42
<b>Figura 26</b> – Viscosidade (η) dos solventes eutéticos estudados em função da temperatura (T): [Ch]Cl:EG(□), [C <sub>6</sub> Ch]Br:EG(■), [C <sub>8</sub> Ch]Br:EG(■), [Ch]Cl:Gli (Δ), [C <sub>6</sub> Ch]Br:Gli(▲), [C <sub>8</sub> Ch]Br:Gli(▲).....	43
<b>Figura 27</b> – Viscosidade (η) dos solventes eutéticos secos com ácido glicólico e ácido levulínico como HBD estudados em função da temperatura (T): [Ch]Cl:AcGli(□), [C <sub>6</sub> Ch]Br:AcGli(■), [C <sub>8</sub> Ch]Br:AcGli(■), [Ch]Cl:AcLev (Δ), [C <sub>6</sub> Ch]Br:AcLev(▲), [C <sub>8</sub> Ch]Br:AcLev(▲).....	44
<b>Figura 28</b> - Viscosidade dos solventes eutéticos secos com o cloreto de colina como HBA e os 4 HBD estudados em função da temperatura (T) : [Ch]Cl:AcGli(+), [Ch]Cl:AcLev(x), [Ch]Cl:EG(■), [Ch]Cl:Gli (▲).....	45
<b>Figura 29</b> - Viscosidade (η) dos solventes eutéticos estudados em função da temperatura (T): [N <sub>4444</sub> ]Cl:AcHex (▲), [N <sub>4444</sub> ]Cl:AcOct (■), [N <sub>4444</sub> ]Cl:AcDod (●).....	46
<b>Figura 30</b> - Energia de ativação (E <sub>a</sub> ) dos solventes eutéticos que possuem como HBA o [Ch]Cl, [C <sub>6</sub> Ch]Br e [C <sub>8</sub> Ch]Br: [Ch]Cl (■), [C <sub>6</sub> Ch]Br (■), [C <sub>8</sub> Ch]Br (■).....	48
<b>Figura 31</b> - Energia de ativação (E <sub>a</sub> ) dos solventes eutéticos que possuem como HBA o [N <sub>4444</sub> ]Cl e como o HBD os ácidos: AcHex (■), AcOct (■), AcDod (■).....	48

<b>Figura 32</b> - Viscosidade ( $\eta$ ) dos solventes eutéticos saturados estudados em função da temperatura (T): [Ch]Cl:EG( $\square$ ), [C <sub>6</sub> Ch]Br:EG( $\blacksquare$ ), [C <sub>8</sub> Ch]Br:EG( $\blacksquare$ ), [Ch]Cl:Gli ( $\Delta$ ), [C <sub>6</sub> Ch]Br:Gli( $\blacktriangle$ ), [C <sub>8</sub> Ch]Br:Gli( $\blacktriangle$ ).....	50
<b>Figura 33</b> - Viscosidade ( $\eta$ ) dos solventes eutéticos saturados estudados em função da temperatura (T): [Ch]Cl:AcGli( $\square$ ), [C <sub>6</sub> Ch]Br:AcGli( $\blacksquare$ ), [C <sub>8</sub> Ch]Br:AcGli( $\blacksquare$ ), [Ch]Cl:AcLev ( $\Delta$ ), [C <sub>6</sub> Ch]Br:AcLev( $\blacktriangle$ ), [C <sub>8</sub> Ch]Br:AcLev( $\blacktriangle$ ).....	50
<b>Figura 34</b> – Comparação dos valores de densidade experimentais ( $\blacktriangle$ ) e de literatura ( $\Delta$ ).....	52
<b>Figura 35</b> – Comparação dos valores de viscosidades experimentais ( $\blacktriangle$ ) e de literatura ( $\Delta$ )....	53
<b>Figura 36</b> – Comparação dos valores da energia de ativação experimentais ( $\blacktriangle$ ) e de literatura ( $\Delta$ ).....	53
<b>Figura 37</b> - Valores da percentagem de água existente no ponto de saturação dos SEs obtidos no karl Fisher em que o HBA são: [Ch]Cl ( $\blacksquare$ ), [C <sub>6</sub> Ch]Br ( $\blacksquare$ ), [C <sub>8</sub> Ch]Br ( $\blacksquare$ ).....	55
<b>Figura 38</b> - Quantidade de água absorvida ao longo do tempo: [Ch]Cl:EG (x), [C <sub>6</sub> Ch]Br:EG ( $\blacktriangle$ ), [C <sub>8</sub> Ch]Br:EG ( $\blacksquare$ ).....	56
<b>Figura 39</b> - Quantidade de água absorvida ao longo do tempo: [Ch]Cl:Gli (x), [C <sub>6</sub> Ch]Br:Gli ( $\blacktriangle$ ), [C <sub>8</sub> Ch]Br:Gli ( $\blacksquare$ ).....	57
<b>Figura 40</b> - Quantidade de água absorvida ao longo do tempo: [Ch]Cl:AcGli (x), [C <sub>6</sub> Ch]Br:AcGli ( $\blacktriangle$ ), [C <sub>8</sub> Ch]Br:AcGli ( $\blacksquare$ ).....	57
<b>Figura 41</b> - Quantidade de água absorvida ao longo do tempo: [Ch]Cl:AcLev (x), [C <sub>6</sub> Ch]Br:AcLev ( $\blacktriangle$ ), [C <sub>8</sub> Ch]Br:AcLev.....	57
<b>Figura 42</b> - Curva típica de time-lag ao longo do tempo. <sup>108</sup> .....	61
<b>Figura 43</b> - Esquema representativo do aparelho time-lag.....	63
<b>Figura 44</b> - Variação da permeação da pressão em função do tempo para os ensaios realizados com membrana de [Ch]Cl:Gli na proporção de 1:2 suportado.....	66
<b>Figura 45</b> – Esquema da montagem do equipamento da absorção de gás.....	67
<b>Figura 46</b> – Valores de pressão experimentais ao longo do tempo da absorção de CO <sub>2</sub> no SE [Ch]Cl:EGseco.....	69
<b>Figura 47</b> - RMN do C <sub>6</sub> ChBr.....	89
<b>Figura 48</b> - RMN do C <sub>8</sub> ChBr.....	89



## Lista de Tabelas

<b>Tabela 1</b> - Classificação dos solventes eutéticos segundo Abbott <sup>60</sup> .....	10
<b>Tabela 2</b> - Combinações entre HBA e HBD variando as composições .....	22
<b>Tabela 3</b> - Combinações entre HBA e HBD variando as composições .....	22
<b>Tabela 4</b> - Propriedades dos solventes eutéticos estudados neste trabalho .....	25
<b>Tabela 5</b> - Parâmetros de ajuste da expressão linear da equação 1 e o respectivo fator de correlação, $R^2$ .....	30
<b>Tabela 6</b> - Coeficiente de expansão térmica para os solventes eutéticos secos em que HBD são álcoois, a várias temperaturas e à pressão atmosférica .....	31
<b>Tabela 7</b> - Coeficiente de expansão térmica para os solventes eutéticos secos em que HBD são ácidos carboxílicos a várias temperaturas e à pressão atmosférica .....	31
<b>Tabela 8</b> - Coeficiente de expansão térmica para os solventes eutéticos secos em que HBD são ácidos gordos a várias temperaturas e à pressão atmosférica .....	32
<b>Tabela 9</b> - Parâmetros de ajuste da expressão linear da equação 1 e o respectivo $R^2$ .....	40
<b>Tabela 10</b> - Coeficiente de expansão térmica para os solventes eutético saturados em que HBD são álcoois a várias temperaturas à pressão atmosférica .....	41
<b>Tabela 11</b> - Coeficiente de expansão térmica para os solventes eutético saturados em que HBD são ácidos a várias temperaturas à pressão atmosférica .....	41
<b>Tabela 12</b> - Parâmetros de ajuste do método VFT, respectivo $R^2$ e energia de ativação dos solventes eutéticos não saturados .....	47
<b>Tabela 13</b> - Parâmetros de ajuste do método VFT, respectivo $R^2$ e energia de ativação dos solventes eutéticos saturados .....	51
<b>Tabela 14</b> - Valores experimentais e de literatura da densidade, viscosidade e energia de ativação. <sup>68,90</sup> .....	52
<b>Tabela 15</b> - Água absorvida pelos solventes eutéticos no ponto de saturação.....	54
<b>Tabela 16</b> - Quantidades de água existente no solvente eutético saturado.....	55
<b>Tabela 17</b> - Membranas de SEs suportados que foram preparadas e testados no aparelho de time-lag. ....	65
<b>Tabela 18</b> - Valores da densidade obtidos para os SEs secos com os álcoois como HBD, os quais foram determinados a várias temperaturas e à pressão atmosférica.....	81
<b>Tabela 19</b> - Valores da densidade obtidos para os SEs secos com os ácidos como HBD, os quais foram determinados a várias temperaturas e à pressão atmosférica.....	81
<b>Tabela 20</b> - Valores da densidade obtidos para os SEs secos com o $[N_{444}][Cl]$ como HBA, os quais foram determinados a várias temperaturas e à pressão atmosférica.....	82
<b>Tabela 21</b> - Volume molar dos SEs secos em que os HBD são álcoois, determinados a várias temperaturas e à pressão atmosférica. ....	82
<b>Tabela 22</b> - Volume molar dos SEs secos em que os HBD são ácidos, determinados a várias temperaturas e à pressão atmosférica. ....	83

<b>Tabela 23</b> - Volume molar dos SEs secos em que os HBD são ácidos gordos e o HBA é o [N <sub>4444</sub> ]Cl, determinado a várias temperaturas e à pressão atmosférica. ....	84
<b>Tabela 24</b> - Valores da densidade obtidos para os SEs saturados em que HBD são álcoois, os quais foram determinados a diferentes temperaturas e à pressão atmosférica. ....	84
<b>Tabela 25</b> - Valores da densidade obtidos para os SEs saturados em que os HBD são ácidos, determinados a várias temperaturas e à pressão atmosférica. ....	85
<b>Tabela 26</b> - Volume molar dos SES saturados em que HBD são álcoois, determinados a várias temperaturas e à pressão atmosférica. ....	85
<b>Tabela 27</b> - Volume molar dos SEs saturados em que HBD são ácidos, determinados a várias temperaturas e à pressão atmosférica. ....	86
<b>Tabela 28</b> - Valores da viscosidade para os SEs secos com álcoois como HBD, determinados a várias temperaturas e à pressão atmosférica. ....	86
<b>Tabela 29</b> - Valores da viscosidade obtidos para os SEs secos com ácidos como HBD, determinados a várias temperaturas e à pressão atmosférica. ....	87
<b>Tabela 30</b> - Valores de viscosidade obtidos para os SEs com [N <sub>4444</sub> ]Cl como HBA e os ácidos gordos como HBD, determinados a várias temperaturas e à pressão atmosférica. ....	87
<b>Tabela 31</b> - Valores da viscosidade dos SEs saturados em que os HBD são álcoois, os quais foram determinados a várias temperaturas e à pressão atmosférica. ....	88
<b>Tabela 32</b> - Valores da viscosidade dos SEs saturados em que os HBD são ácidos, os quais foram determinados a várias temperaturas e à pressão atmosférica. ....	88

## Lista de Abreviaturas

CCS	Captura e armazenamento de dióxido de carbono
[Ch]Cl	Cloreto de Colina
[Ch]Cl:Ureia	Cloreto de Colina:Ureia 1:2
[C <sub>6</sub> Ch]Br	Brometo de N-(2-hidroxietyl)-N,N-dimetil-N-hexilamónio
[C <sub>8</sub> Ch]Br	Brometo de N-(2-hidroxietyl)-N,N-dimetil-N-octilamónio
[Ch]Cl:Gli	Cloreto de Colina:Glicerol 1:2
[Ch]Cl:EG	Cloreto de Colina:Etilenoglicol 1:2
[Ch]Cl:AcLev	Cloreto de Colina:AcLevulinico 1:2
[Ch]Cl:AcGli	Cloreto de Colina:AcGlicólico 1:2
[C <sub>6</sub> Ch]Br :Gli	Brometo de N-(2-hidroxietyl)-N,N-dimetil-N-hexilamónio:Glicerol 1:2
[C <sub>8</sub> Ch]Br:Gli	Brometo de N-(2-hidroxietyl)-N,N-dimetil-N-octilamónio:Glicerol 1:2
[C <sub>6</sub> Ch]Br:EG	Brometo de N-(2-hidroxietyl)-N,N-dimetil-N-hexilamónio: Etilenoglicol 1:2
[C <sub>8</sub> Ch]Br:EG	Brometo de N-(2-hidroxietyl)-N,N-dimetil-N-octilamónio: Etilenoglicol 1:2
[C <sub>6</sub> Ch]Br :AcLev	Brometo de N-(2-hidroxietyl)-N,N-dimetil-N-hexilamónio:Ácido Levulinico 1:2
[C <sub>8</sub> Ch]Br:AcLev	Brometo de N-(2-hidroxietyl)-N,N-dimetil-N-octilamónio:Ácido Levulinico 1:2
[C <sub>6</sub> Ch]Br:AcGli	Brometo de N-(2-hidroxietyl)-N,N-dimetil-N-hexilamónio:Ácido Glicólico 1:1
[C <sub>8</sub> Ch]Br:AcGli	Brometo de N-(2-hidroxietyl)-N,N-dimetil-N-octilamónio:Ácido Glicólico 1:1
[N <sub>4444</sub> ]Cl:AcHex	CloretoTetrabutylamonia:ÁcidoHexanóico1:2
[N <sub>4444</sub> ]Cl:AcOct	CloretoTetrabutylamonia:ÁcidoOctanóico1:2
[N <sub>4444</sub> ]Cl:AcDod	CloretoTetrabutylamonia:ÁcidoDodecanóico1:2
LIs	Líquidos Iónicos
SEs	Solventes eutéticos
HBA	Aceitadores de pontes de Hidrogénio
HBD	Doadores de pontes de Hidrogénio
CG	Compartimento de gás
CA	Compartimento de absorção
$V^F$	Volume do gás de alimentação
$V^P$	Volume do gás permeado
SLM	Supported liquid membrane
SILM	Supported ionic liquid membranes



## Lista de Símbolos

T	Temperatura
K	Kelvin
kPa	Quilopascal
mL	Mililitros
g	Gramas
°C	Grau Celsius
M	Massa molar
$\rho$	Densidade
$\alpha_p$	Coefficiente de expansão térmica
$\eta$	Viscosidade
$E_a$	Energia de ativação
R	Constante dos gases perfeitos
P	Permeabilidade
J	Fluxo
l	Espessura
$\Delta p$	Queda de pressão
D	Difusidade
$\theta$	Time lag
S	Solubilidade
$\mu m$	Micrometro
V	Volts



# 1 INTRODUÇÃO

---

## 1.1 MOTIVAÇÃO

As alterações climáticas são um problema bastante discutido, fruto de preocupações para quase toda a população. Uma das principais causas que leva à ocorrência destas alterações é sobretudo a emissão de gases causadores de efeito de estufa. O dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) é um dos gases responsáveis pelo efeito de estufa, contribuindo com cerca de 60% dos efeitos do aquecimento global, sendo grande parte produzido na combustão dos combustíveis fósseis (carvão, petróleo e gás natural).<sup>1</sup> Entre 1970 e 2004 registou-se um aumento de 80% nas emissões globais anuais de  $\text{CO}_2$ .<sup>2</sup> Um passo importante para proceder à redução das emissões de  $\text{CO}_2$  para a atmosfera é a captura do  $\text{CO}_2$  gerado durante a combustão e o seu armazenamento num local adequado. A esta tecnologia dá-se o nome de captura e armazenamento de  $\text{CO}_2$  (“*Carbon Capture and Storage*” - CCS). A CCS prevê reduzir as emissões mundiais de  $\text{CO}_2$  de energia em 20%.<sup>3,4</sup> A captura e armazenamento de  $\text{CO}_2$  visa reduzir as emissões de gases de efeito estufa geradas em centrais de produção de energia, seguido por compressão, transporte e armazenamento permanente.<sup>2</sup> A CCS contempla também outras estratégias, nomeadamente melhorar a eficiência energética, possibilitar a mudança para combustíveis menos “ricos” em carbono, como é o caso do gás natural e incrementar o uso de energias renováveis. Durante as últimas décadas, várias tecnologias têm sido desenvolvidas para CCS, tais como a absorção em solventes, adsorção em sólidos e membranas.<sup>2,5</sup> Estas tecnologias, para além de capturar, também purificam e concentram o  $\text{CO}_2$  proveniente da queima de combustíveis fósseis em centrais termoelétricas.<sup>3</sup> A CCS possui tecnologias que permitem a captura do  $\text{CO}_2$  em pontos distintos, como na pré-combustão ou pós-combustão e ainda em combustões alternativas, como no caso da oxí-combustão.

No processo de pós-combustão, um solvente absorve o  $\text{CO}_2$  presente no gás de combustão proveniente da queima de combustíveis fósseis e é regenerado por aquecimento durante várias horas em colunas de recuperação a 150 °C.<sup>3</sup> Este processo não requer tecnologias de captura de  $\text{CO}_2$  tão caras como as usadas na pré-combustão, em que existe a separação de gás de síntese. É o processo mais importante para evitar as emissões de  $\text{CO}_2$ , porque oferece flexibilidade e não é necessário alterar o ciclo de combustão.<sup>6</sup> É importante evitar que o solvente se degrade devido às impurezas do gás de combustão.<sup>3</sup> O  $\text{CO}_2$  capturado é pressurizado a 70 bar, formando um líquido que pode ser transportado para armazenamento, onde tipicamente o fluido é injetado nos poros de uma rocha a 800 metros abaixo da superfície.<sup>3,7,8</sup> Neste processo, as grandes desvantagens são as elevadas condições de pressão e temperatura e a baixa concentração de  $\text{CO}_2$  (4-14 % v/v) nas correntes gasosas resultantes da pós-combustão.<sup>9,10</sup>

Na captura de pré-combustão do CO<sub>2</sub>, faz-se reagir o CO<sub>2</sub> com um combustível (gás natural por exemplo) a pressões parciais e temperaturas elevadas formando um gás de síntese.<sup>11</sup> O gás de síntese é composto por monóxido de carbono e hidrogénio. Num reator catalítico o monóxido de carbono reage com vapor de água, originando CO<sub>2</sub> e hidrogénio. O CO<sub>2</sub> é então separado, geralmente por destilação criogénica ou absorção, o que resulta num combustível rico em hidrogénio que pode ser utilizado em muitas aplicações, tais como fornos, turbinas a gás, motores e células de combustível.<sup>6,12,13</sup> A grande vantagem na captura de pré-combustão é a redução da energia de 10 a 16% na captação do CO<sub>2</sub>, que é cerca de metade da energia gasta no caso do processo pós-combustão,<sup>2,11</sup> porém possui a desvantagem de a conversão do combustível ser mais dispendioso e mais elaborado que no caso da pós-combustão.<sup>2</sup>

A oxi-combustão é uma técnica promissora quando o gás de combustão tem uma elevada concentração de CO<sub>2</sub>. O combustível é queimado em uma corrente de oxigénio que produz uma corrente gasosa que é composta predominantemente por CO<sub>2</sub> e água. A água é facilmente removida por condensação e o CO<sub>2</sub> restante é purificado. As principais desvantagens desta tecnologia são os elevados custos de capital e grande necessidade de energia elétrica para separar o oxigénio do ar.<sup>14</sup> A grande vantagem deste método é a concentração de CO<sub>2</sub> na corrente de saída ser elevada ( $> 80\% \text{ v / v}$ ).<sup>6</sup>

Como já foi referido anteriormente, a captura do CO<sub>2</sub> existente em fábricas que utilizam combustíveis fósseis tem vindo a ser cada vez mais investigada de modo a controlar as emissões de gases de efeito estufa. O sistema de captura de pós-combustão tem sido o mais promissor nas reduções das emissões de CO<sub>2</sub> porque pode ser adaptado nas unidades existentes que geram dois terços das emissões de CO<sub>2</sub> no sector da energia. Porém, existe uma elevada energia associada ao processo de pós-combustão, devido à perda e regeneração de solvente durante a absorção. Por este motivo é necessário reduzir os custos através do desenvolvimento de novas tecnologias que sejam eficazes e possuam uma alta performance para a separação de CO<sub>2</sub>.<sup>14</sup>

## 1.2 TECNOLOGIAS DE SEPARAÇÃO DO CO<sub>2</sub>

Existem várias tecnologias que podem ser utilizadas para separação de CO<sub>2</sub>: a absorção com aminas; a adsorção em sólidos porosos; a destilação criogénica e as membranas.

### 1.2.1 Absorção com aminas

A absorção com aminas (MEA, MDEA E DEA) tem sido uma das tecnologias de separação mais usadas no processo de pós-combustão devido à grande afinidade química existente entre as aminas e o CO<sub>2</sub>.<sup>1</sup> No entanto, a recuperação do solvente torna-se muito dispendiosa, uma vez que o passo de regeneração requer uma grande quantidade de energia para quebrar as ligações químicas entre os absorventes e o CO<sub>2</sub>.<sup>1</sup> Para além desta desvantagem, o uso de aminas envolve várias outras desvantagens nomeadamente a sua natureza corrosiva e a sua volatilidade.<sup>15</sup> Portanto, a procura de solventes alternativos que possuam a mesma afinidade pelo CO<sub>2</sub> mas que tenham uma regeneração mais fácil e menos dispendiosa trará claros benefícios. Os líquidos iónicos surgiram como alternativas promissoras e tornaram-se potenciais candidatos.<sup>1</sup>

### 1.2.2 Adsorção com sólidos porosos

A adsorção com adsorventes sólidos porosos nomeadamente zeólitos e materiais à base de carbono podem ser utilizados para separar o CO<sub>2</sub> de misturas de gases. O melhor adsorvente deve possuir uma elevada capacidade de CO<sub>2</sub> a baixa pressão, elevada seletividade, rápida cinética de adsorção/dessorção, boas propriedades mecânicas, hidrotérmica e alta estabilidade química, bem como baixos custos de síntese.<sup>16</sup> Os adsorventes usados na separação de CO<sub>2</sub> podem ser adsorventes físicos (fisissorção) ou químicos (quimissorção).<sup>6</sup> A quimissorção é impulsionada por uma reação química que ocorre na superfície exposta. A grande desvantagem de adsorventes químicos é o difícil processo de regeneração.<sup>6,17</sup> A Fisissorção é um processo em que a adsorção ocorre por interações físicas. As moléculas ou átomos aderem à superfície através de forças de *van der Waals*. Os principais adsorventes físicos são os zeólitos e o carvão ativado.<sup>6</sup>

### **1.2.3 Destilação Criogénica**

O método da destilação criogénica utiliza baixas temperaturas para a separação e a purificação do CO<sub>2</sub> dos outros gases de combustão. Neste método os componentes podem ser separados por uma série de etapas, compressão, refrigeração e expansão. Este método permite a produção direta de CO<sub>2</sub> líquido que pode ser armazenado a alta pressão, tornando fácil o seu armazenamento.<sup>6,18,19</sup> É uma tecnologia relativamente simples que não envolve solventes e pode ser usada à escala industrial.<sup>6,20-22</sup> Os principais inconvenientes deste processo é a grande quantidade de energia necessária para fornecer a refrigeração e a solidificação de CO<sub>2</sub> a uma temperatura baixa, o que provoca vários problemas operacionais.<sup>6,23-25</sup> Esta técnica é mais rentável quando o gás de alimentação está a altas pressões e concentrações, não sendo adequada para pós-combustão e sendo eficaz em técnicas como pré-combustão e oxí-combustão.<sup>6</sup>

### **1.2.4 Membranas**

As membranas funcionam como um filtro permitindo a passagem do CO<sub>2</sub>, podem ser classificadas como inorgânicas, poliméricas e matriz mista (combinação de vantagens do material polimérico e membranas inorgânicas) dependendo do material de que é feita. A força motriz para este processo de separação é um diferencial de pressão através da membrana, criado pela compressão do gás no lado da alimentação do material ou através da criação de vácuo. Os parâmetros físicos mais importantes de uma membrana são a permeabilidade e seletividade.<sup>26</sup>

As membranas possuem várias vantagens em relação aos outros métodos de separação, nomeadamente na poupança de energia, isto para além de ser um método limpo e simples. Este processo oferece melhor desempenho na separação quando a concentração de CO<sub>2</sub> na alimentação é elevada. Devido à baixa pressão dos gases de combustão, a força motriz é demasiado baixa para a tecnologia de membranas em processos de pós-combustão (baixa pressão e baixa concentração de CO<sub>2</sub>).<sup>6,27,28</sup> A energia necessária para a recuperação de CO<sub>2</sub> por sistemas membranas depende da pureza, da composição dos gases de combustão e da seletividade da membrana para o CO<sub>2</sub>.<sup>6</sup> No processo de pós-combustão as membranas usadas na captura do CO<sub>2</sub> devem possuir algumas especificações, nomeadamente elevada permeabilidade e seletividade ao CO<sub>2</sub>, boa estabilidade térmica e química, resistência à plastificação, resistência ao envelhecimento e um baixo custo de produção para diferentes módulos de membrana.<sup>6,29,30</sup>

As membranas poliméricas são de particular interesse comercial devido ao seu baixo custo e à facilidade de fabrico em grande escala,<sup>31</sup> podendo ser divididas em duas categorias: vítreas e borracha.<sup>32</sup> Esta distinção baseia-se na temperatura de formação em relação à sua transição vítrea, os polímeros formados a temperaturas inferiores à temperatura vítrea são de borracha.<sup>33</sup> As vítreas são as mais adequadas para a separação do CO<sub>2</sub> devido à sua elevada seletividade e às suas boas propriedades mecânicas.<sup>34</sup> As moléculas de gás tendem a mover-se através do volume livre entre as estruturas poliméricas. As vítreas normalmente possuem um volume livre menor que as de borracha, por este motivo, as membranas poliméricas de borracha possuem uma maior capacidade de permeação do gás.<sup>29</sup>

As membranas inorgânicas são formadas a partir de metais, cerâmica ou carbono e são caracterizadas por terem elevadas estabilidades térmicas e químicas e elevadas seletividades, podendo ser densas ou porosas.<sup>35</sup> As densas são muito seletivas para a separação de hidrogénio ou oxigénio,<sup>36</sup> as porosas como são suportadas num suporte de cerâmica possuem uma maior resistência mecânica, mas menor resistência mínima de transferência de massa. As membranas densas possuem uma baixa permeabilidade em comparação às porosas.<sup>35</sup>

As membranas de matriz mista são uma combinação de vantagens dos materiais poliméricos e inorgânicos, podem ser classificadas como simétricas e assimétricas. A simétrica é mais estudada devido à simplicidade no processo de fabrico e a resistência é maior. Uma desvantagem deste tipo de membrana é a baixa permeabilidade e o facto de o transporte de gás através da membrana ser dominado pela fase do polímero. São necessários os dois materiais para que a membrana seja mais seletiva. Um pequeno volume de parte inorgânica dentro da matriz do polímero pode aumentar significativamente a eficiência da separação.<sup>37</sup>

### **1.2.5 Membranas Líquidas Suportadas**

Uma membrana líquida é formada por uma camada fina (fase orgânica) entre duas fases aquosas de diferentes composições. Esta camada fina pode ser imobilizada num suporte microporoso inerte que quando se encontra entre duas soluções aquosas é denominada por membrana líquida suportada.<sup>38</sup> Existem vários tipos de membranas líquidas: membranas de emulsão líquidas, membrana líquida a granel e a membrana líquida suportada (*supported liquid membrane-SLM*). A grande vantagem das membranas líquidas suportadas é a quantidade insignificante de líquido necessária para a impregnação em comparação aos outros dois tipos existentes.<sup>39</sup> As SLMs consistem em duas fases: uma de suporte porosa e uma fase de solvente líquido que reside nos poros. As moléculas do soluto dissolvem-se no líquido e difundem através dele e no lado oposto da membrana ocorre a dessorção.<sup>40</sup> Esta separação ocorre na fase líquida de acordo com o modelo de solução-difusão. As SLMs tem vindo a ser foco de investigação devido à sua elevada permeabilidade. A transferência de massa depende da solubilidade da substância que se analisa no solvente que se encontra dentro dos poros bem como da viscosidade do solvente. Os solventes orgânicos convencionais quando usados em SLMs são instáveis e a longo prazo possuem um mau desempenho, essencialmente devido à evaporação do solvente.<sup>41</sup> A estabilidade da membrana e a viscosidade do solvente são pontos fortes desta

tecnologia. A viscosidade influencia bastante a permeabilidade do gás, em geral, quanto mais baixa a viscosidade maior será a permeabilidade do gás através da SLM.<sup>42</sup> Deste modo, pensou-se nos líquidos iônicos como solventes, não só pela baixa viscosidade de alguns LIs mas também pelas suas características promissoras, nomeadamente a sua baixa pressão de vapor que elimina o problema de evaporação do solvente que pode ocorrer nas SLMs convencionais. Assim apareceram as membranas suportadas com líquidos iônicos (*supported ionic liquid membranes* - SILM).

### 1.3 PRINCÍPIOS DA QUÍMICA VERDE

Globalmente existe uma consciência crescente do impacto dos produtos químicos sintéticos no meio ambiente o que resulta em legislações e restrições mais severas.<sup>43</sup> Neste contexto surgiram os 12 Princípios da Química Verde formulados por Anastas e Warner.<sup>44</sup>

Idealmente e segundo o princípio 8 da Química Verde, deve evitar-se a formação de derivados, devido ao aumento de reagentes, solventes, energia consumida e/ou resíduos gerados. Os processos de derivação podem implicar vários passos demorados e o uso de reagentes/solventes perigosos ou tóxicos sob condições extremas de temperatura e pressão. Outros princípios da Química Verde podem ser diretamente aplicados a esses procedimentos, em particular na redução dos resíduos gerados, a utilização de solventes e reagentes mais seguros, de preferência por reagentes obtidos a partir de fontes renováveis, o uso eficiente de energia e minimização do risco de acidentes.<sup>45</sup> A implementação de processos sem solventes seria o ideal, no entanto a sua utilização é quase inevitável. Assim, as propostas principais para o desenvolvimento de novos solventes verdes prendem-se na substituição dos solventes derivados do petróleo por outros obtidos a partir de recursos renováveis, e a substituição de solventes perigosos por solventes que não sejam prejudiciais para o ambiente e a saúde.<sup>46</sup> O potencial de grande parte dos líquidos iônicos em cumprir os requisitos da sustentabilidade ambiental é notável, desde a síntese sustentável (princípio 2), a baixa toxicidade (princípio 3) e a biocompatibilidade (princípio 10).<sup>43,44</sup>

## 1.4 LÍQUIDOS IÔNICOS

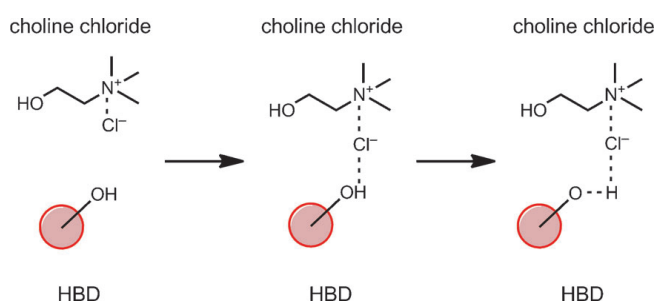
Ao longo das últimas duas décadas, os líquidos iônicos (LIs) geraram muita atenção na comunidade científica, e o número de artigos publicados na literatura tem crescido exponencialmente. Os LIs são sais inteiramente compostos por íons (catiões orgânicos e aniões inorgânicos ou orgânicos), que têm pontos de fusão inferiores à temperatura de ebulição da água (100°C), portanto são líquidos à temperatura ambiente.<sup>47</sup>

Este crescente interesse nos LIs surgiu devido às suas propriedades físico-químicas (viscosidade, densidade, hidrofiliabilidade e solubilidade), que podem ser alteradas através da combinação de diferentes catiões e aniões.<sup>48-50</sup> Para além das propriedades termofísicas, existem outras propícias para a substituição dos solventes orgânicos tradicionais, nomeadamente, a sua pressão de vapor desprezível,<sup>51</sup> a sua elevada estabilidade térmica,<sup>52</sup> a baixa inflamabilidade e a condutividade iónica alta.<sup>53</sup> A principal característica dos LIs é sem dúvida a possibilidade de obter as propriedades físico-químicas desejadas, através de combinações adequadas entre o catião e o anião ou pela adição de grupos funcionais (tunabilidade), o que os levou a ser conhecidos como “designer solvents”.<sup>54</sup>

Apesar dos LIs terem sido definidos inicialmente como solventes verdes, uma das maiores preocupações atuais é a sua toxicidade existente em alguns LIs. Geralmente é o catião que determina a toxicidade do LI,<sup>55,56</sup> embora haja uma certa contribuição do anião.<sup>57</sup> Assim, é possível manipular a estrutura do líquido iónico a fim de obter um líquido iónico com baixa toxicidade e com as propriedades termofísicas únicas que os distinguem. Os LIs muitas vezes não são considerados verdes devido à sua fraca biodegradabilidade, biocompatibilidade e sustentabilidade.<sup>50</sup>

## 1.5 SOLVENTES EUTÉTICOS

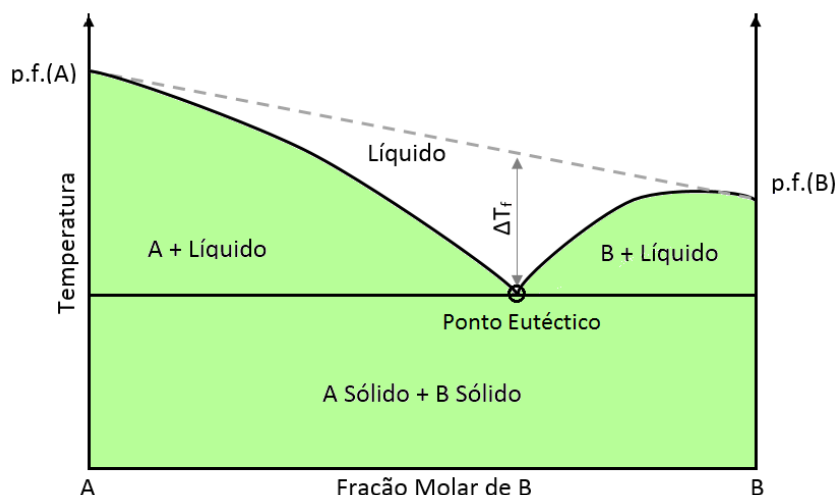
Em 2003 *Abbott et al*<sup>58</sup> introduziram um novo tipo de solventes, chamados solventes eutéticos profundos. O primeiro solvente eutético (SE) proposto era constituído por cloreto de colina e ureia (ambos com pontos de fusão elevados) na proporção 1:2. Esta mistura forma uma mistura eutética líquida à temperatura ambiente podendo ser utilizada como solvente. As ligações por pontes de hidrogénio e interações de *van der Waals* entre os dois constituintes do SE, o dador de pontes de hidrogénio (HBD) e o aceitador de pontes de hidrogénio (HBA), são a principal força motriz deste fenómeno. Na figura 1, pode observar-se um exemplo do estabelecimento de ligações entre um HBA (cloreto de colina) e um HBD, onde o ião cloreto do HBA irá ligar-se ao hidrogénio do grupo funcional, OH, do HBD através de uma ponte de hidrogénio.<sup>59</sup>



**Figura 1** – Exemplo da formação de um solvente eutético

O primeiro artigo sobre solventes eutéticos foi publicado em 2001 e na última década tem havido uma grande evolução neste campo. As principais áreas de aplicação dos solventes eutéticos são o processamento de metais e os meios de síntese.<sup>60</sup> Estes novos compostos contêm materiais de origem natural, tais como ácidos orgânicos, aminoácidos, açúcares, colina, ou ureia, e com base nas propriedades dos componentes individuais sendo considerados como não-tóxicos e biodegradáveis.<sup>61</sup>

O termo "eutético" é utilizado para descrever uma mistura de dois ou mais compostos que, a uma composição bem definida, composição eutética exhibe um ponto de fusão único e mínimo no diagrama de fases. O ponto de fusão mínimo é significativamente menor do que os pontos de fusão dos componentes individuais, e refletem as afinidades não covalentes a nível molecular. Estas interações levam à redução de energia caracterizada por uma redução do ponto de fusão da mistura.<sup>62</sup> Na figura 2 encontra-se um exemplo de um diagrama de fases de dois componentes e o respetivo ponto eutético da mistura.<sup>60</sup>

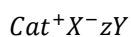


**Figura 2** - Representação esquemática do ponto eutético de um diagrama de fases de dois componentes

Os solventes eutéticos são formados pela mistura de um aceitador de pontes de hidrogénio (HBA), que pode ser um líquido iónico ou um composto neutro e um doador de pontes de hidrogénio (HBD). A diminuição do ponto de fusão da mistura é justificada pelas fortes interações intermoleculares entre HBA e HBD.<sup>63,64</sup> As combinações entre o HBA e HBD permitem adaptar as propriedades físicas e a natureza química do solvente eutético.<sup>59</sup>

O Termo “*Deep Eutectic Solvent*” (DES) foi introduzido originalmente na literatura por A. P. Abbott para descrever uma mistura com uma composição fixa que é caracterizada por um decréscimo significativo na temperatura de fusão, em comparação com o ponto de fusão dos compostos puros.<sup>62-60</sup> Os solventes eutéticos são um solvente iónico constituídos geralmente por um sal e moléculas neutras (doador de hidrogénio).<sup>65</sup> São obtidos pela complexação do sal com o HBD.<sup>60</sup> A deslocalização da carga do anião que ocorre através de ligações de hidrogénio é responsável pela diminuição do ponto de fusão da mistura em relação ao ponto de fusão dos compostos puros.<sup>60</sup> As ligações de hidrogénio e interações de *van der Waals* evitam a cristalização do composto inicial, resultando em misturas no estado líquido. A força e a natureza das forças intermoleculares resultam numa ampla variedade estruturas ao nível, fazendo com que haja maior ou menor mobilidade de moléculas e iões.

Os solventes eutéticos utilizando a fórmula geral:<sup>60</sup>



em que o  $Cat^+$  é um catião amónio, fosfónio ou sulfónio, o símbolo  $X^-$  representa uma base de *Lewis* que normalmente é um anião haleto (por exemplo Cl<sup>-</sup>). A espécie aniónica complexa é formada entre um  $X^-$  e o ácido Y seja de *Lewis* ou *Bronsted* (em que z representa o número de moléculas que interage com o anião). A maioria dos estudos foca-se no uso de catiões de amónio quaternário ou de imidazólio com ênfase particular em sistemas mais práticos baseados em cloreto de colina.

Os SEs podem ser classificados dependendo da natureza do agente complexante, como é listado na tabela 1.

**Tabela 1** - Classificação dos solventes eutéticos segundo Abbott<sup>60</sup>

Tipo	Fórmula Geral	Termos
I	$Cat^+X^-zMCl_x$	$M = Zn, Sn, Fe, Al, Ga, In$
II	$Cat^+X^-zMCl_x \cdot yH_2O$	$M = Cu, Co, Cr, Ni, Fe$
III	$Cat^+X^-zRZ$	$Z = CONH_2, COOH, OH$
IV	$MCl_x + RZ = MCl_{x-1}^+RZ + MCl_{x+1}^-$	$M = Al, Zn e Z = COOH_2, OH$

Os SEs do tipo I são formados a partir de um cloreto de um metal (MCl<sub>x</sub>) e sais de amónio quaternário ou de imidazólio com um halogeneto metálico não hidratados. A gama de halogenetos de metais não hidratados é limitada. No entanto, podemos considerar também halogenetos de metais hidratados e cloreto de colina, sendo que estes já são SEs do tipo II. O SEs do tipo II possuem várias vantagens, pois os sais metálicos hidratados têm um baixo custo e possuem uma baixa reatividade ao ar atmosférico e à humidade.

No caso dos SEs do tipo III, estes são formados a partir de um sal quaternário (cloreto de colina) e um doador de pontes de hidrogénio. Estes SEs têm método de preparação simples, são muito biodegradáveis e possuem um custo relativamente baixo. Visto que existem vários doadores de ligações de hidrogénio, tal significa que existe um grande numero de solventes eutéticos do tipo III e é possível escolher as propriedades termofísicas do solvente consoante as aplicações.<sup>66</sup> Esta classe de SEs tem mostrado ser particularmente versátil, com uma vasta variedade de aplicações possíveis incluindo a remoção de glicerol do biodiesel e processamento de óxidos metálicos.<sup>60</sup> Por último, os SEs do tipo IV, são formados por um cloreto de um metal hidratado e um doador de pontes de hidrogénio.<sup>60</sup> Estudos já realizados por Abbott, em 2007<sup>67</sup>, afirmam que os SEs do tipo IV são considerados uma classe de líquidos iónicos. Estes estudos são baseados nas propriedades físicas, nomeadamente a energia de ativação e a condutividade.<sup>67</sup> Os mesmos autores mostraram que uma variedade de metais de transição pode ser incorporada em eutéticos à temperatura ambiente, e estes foram denominados SEs do tipo IV.<sup>60</sup>

Do ponto de vista da Química Verde, estes SEs são ainda mais atraentes que a maioria dos líquidos iónicos, uma vez que grande parte dos SEs são biodegradáveis. Além disso, a síntese dos SEs possui uma economia de átomos de 100%, é fácil de manusear e não é necessária purificação, viabilizando assim a sua utilização em larga escala.<sup>68</sup>

## 1.6 SOLVENTES EUTÉTICOS *VERSUS* LÍQUIDOS IÔNICOS

Os solventes eutéticos são reconhecidos como “primos” dos líquidos iônicos uma vez que partilham muitas características e propriedades (por exemplo densidade, viscosidade, índice de refração, condutividade, tensão superficial), o que os torna possíveis soluções para vários processos industriais. Além disso, os SEs são compostos baratos, sendo assim mais favoráveis vistos de uma perspectiva econômica.<sup>68</sup> Os SEs, como os LIs, também exibem uma pressão de vapor baixa e não são inflamáveis.<sup>60</sup> Na preparação dos SEs não ocorre nenhuma reação, ao contrário do que acontece com os LIs, as interações intermoleculares originam a formação do líquido numa determinada composição, o que faz com que a capacidade de dissolução, as propriedades físicas e o comportamento da fase possam ser alteradas fazendo variar as proporções dos seus compostos. Outra vantagem está no procedimento de preparação dos SEs uma vez que a mistura ou o aquecimento não requerem passos adicionais de purificação. Embora na indústria de química fina sejam úteis as aplicações de líquidos iônicos, na indústria farmacêutica estas são muito limitadas devido a problemas de toxicidade, pureza e elevados custos. Neste sentido, os SEs são mais vantajosos uma vez que podem ser facilmente preparados com elevada pureza e a um custo baixo.<sup>69</sup>

A toxicidade dos solventes eutéticos ainda não foi relatada, mas vários autores (Jhong et al,<sup>70</sup> Hayyan et al,<sup>64,71</sup> Singh et al,<sup>65</sup>) afirmam que, em geral, os SEs são não-tóxicos e biodegradáveis. <sup>64,65,70,71</sup> Por estes motivos os solventes eutéticos são considerados uma melhor alternativa aos solventes voláteis convencionais do que os líquidos iônicos.<sup>72</sup>

No estudo realizado por *Florindo et al*,<sup>73</sup> é possível ver a comparação entre os SEs que possuem como HBD ácidos carboxílicos e LIs à base de cloreto de colina com os respectivos carboxilatos como aniões. Os autores concluíram que a densidade não varia significativamente entre SEs e LIs, mas a viscosidade dos SEs é em geral mais baixa. Estes resultados mostram que as operações de transferência de massa efetuadas no SEs requerem menor energia que nos LIs correspondentes, sendo assim mais uma vantagem dos SEs em relação aos LIs.

## 1.7 MEMBRANAS COM LÍQUIDO IÓNICOS SUPORTADOS

As membranas com líquidos iónicos suportados tem sido bastante estudadas devido às propriedades intrínsecas dos LIs, nomeadamente a baixa volatilidade, a alta estabilidade térmica e a baixa inflamabilidade. As SILMs evitam a evaporação do solvente através dos poros e permitem a formação de membranas mais estáveis devido à viscosidade mais elevada dos LIs que tornam as forças capilares entre o LI e o suporte mais fortes.<sup>41,47</sup> A utilização LIs em membranas líquidas suportadas para separação do CO<sub>2</sub> tem despertado bastante interesse, não só pelos elevados níveis de solubilidade e seletividade de CO<sub>2</sub> dos LIs, mas também pela capacidade de adaptar as propriedades termofísicas nos LIs através de diferentes combinações catião-anião ou pela adição de grupos funcionais (tunabilidade).<sup>15</sup>

## 1.8 MEMBRANAS COM SOLVENTES EUTÉTICOS SUPORTADOS

Muitos líquidos iónicos possuem a capacidade de dissolver o CO<sub>2</sub>, semelhantemente os SEs que são constituídos predominantemente por espécies iónicas também têm propriedades interessantes como solventes que dissolvem o CO<sub>2</sub>.<sup>68</sup> Os aniões dos LIs têm uma maior influência sobre a solubilidade de CO<sub>2</sub> do que os catiões,<sup>74,75</sup> e as moléculas de CO<sub>2</sub> possuem geralmente uma maior afinidade para se associarem ao anião do que ao catião.<sup>76</sup> As interações entre o anião e o CO<sub>2</sub> são as forças de solvatação presentes mais fortes. No contexto de separação de CO<sub>2</sub>, os LIs são solventes bem sucedidos e têm sido bastante estudados pelo facto de o momento quadrupolo da molécula de CO<sub>2</sub> interagir favoravelmente com as cargas elétricas dos líquidos iónicos.<sup>47</sup> Uma das características mais importantes dos LIs é a adaptação das suas propriedades físicas e químicas através da combinação de diferentes catiões e aniões ou pela adição de grupos funcionais. Visto que os SEs são predominantemente constituídos por espécies iónicas e também é possível manipular as propriedades físicas e químicas, a solubilidade do CO<sub>2</sub> em solventes eutéticos têm sido investigada mais recentemente.

A pressão, a temperatura e o rácio molar dos constituintes dos SEs influenciam bastante a solubilidade do CO<sub>2</sub>. Em 2008, *Li et al*<sup>77</sup> determinaram a solubilidade do CO<sub>2</sub> no SE [Ch]Cl:Ureia na proporção 1:2, nas temperaturas 313.15 K, 323.15 K e 333.15 K, pressões até 13 MPa e rácios molares diferentes (1:1.5, 1:2 e 1:2.5). Em 2012, os mesmos autores determinaram a solubilidade do CO<sub>2</sub> no mesmo SE na proporção 1:2 na gama de temperaturas de 303.15 até 343.15 K até uma pressão de 5.9 MPa.

Os SEs baseados em [Ch]Cl são muito higroscópicos pelo que normalmente contêm água na sua composição. *Su et al*,<sup>78</sup> determinaram a solubilidade do CO<sub>2</sub> no solvente eutético [Ch]Cl:Ureia e concluíram que a solubilidade do CO<sub>2</sub> diminui com o aumento do teor de água, uma vez que a água atua como anti-solvente, afetando assim a solubilidade do CO<sub>2</sub>.<sup>68,78</sup> Este facto acontece porque a água absorvida pelos SEs pode competir com as moléculas de CO<sub>2</sub> pelos locais de absorção<sup>79</sup>, o que leva à diminuição da capacidade de captura do CO<sub>2</sub> pelo SE.<sup>78</sup>

Leron e Li<sup>80</sup> estudaram a solubilidade do CO<sub>2</sub> no solvente eutético composto por cloreto de colina e etilenoglicol na proporção 1:2 ([Ch]Cl:EG) (303.15-343.15 K e P < 6 MPa) e verificaram que a solubilidade do CO<sub>2</sub> aumentava com o aumento da pressão e que diminuía com o aumento da temperatura, tal como acontecia com o SE [Ch]Cl:Ureia.<sup>80</sup>

O SE [Ch]Cl:Ureia (1:2) mostrou um melhor desempenho até à data (2015) com uma absorção de CO<sub>2</sub> de 3.559 mmol/g (303.15 K e 60 bar), no entanto este valor é comparativamente menor do que 4.52 mol de CO<sub>2</sub>/Kg retido por LIs sulfonatos (307 K 80 bar).<sup>63,81</sup> À temperatura ambiente e pressão atmosférica o SE [Ch]Cl:Gli (1:1) tem maior absorção de CO<sub>2</sub> até à data, 0.678 g/g, o que pode ser comparado ao valor de absorção do LI com monoetanolamina 0.28 mol/mol (298 K e 10bar).<sup>82</sup> Com estes resultados é possível verificar que alterando as proporções molares e o HBD obtém-se valores de solubilidades bastante distintos, ou seja, manipulando o SE é possível que este absorva mais CO<sub>2</sub> que alguns LIs tóxicos. Um estudo comparativo entre a solubilidade de CO<sub>2</sub> nos SEs [Ch]Cl:Ureia e [Ch]Cl:EG têm mostrado resultados promissores em comparação a LIs que são constituídos por imidazólio.<sup>83</sup>

Como referido anteriormente, a viscosidade é um parâmetro importante no design de SILMs pois influencia diretamente a transferência de massa dos gases dentro do solvente. Segundo o artigo publicado por *Florindo et al*,<sup>73</sup> no qual os autores fazem uma comparação entre SEs e LIs à base de cloreto de colina e ácidos carboxílicos, conclui-se que a viscosidade dos SEs são significativamente mais baixas (no caso do ácido levulínico a viscosidade é oito vezes mais baixa) do que a viscosidade dos respectivos LIs. Sendo a viscosidade dos SEs mais baixa, a energia necessária para ocorrer a transferência de massa é menor e, portanto torna-se mais vantajoso usar SEs impregnados em membranas em vez de LIs. Outra vantagem do uso dos SEs está na sua preparação, que para além de ter menos custos e ser mais simples, também é possível manipular as proporções molares de HBA:HBD proporcionando um grau extra de tunabilidade. Por estas razões, os SEs podem ser uma boa alternativa para preparar membranas líquidas suportadas.<sup>73</sup>

O objetivo deste estudo é avaliar o potencial de membranas suportadas com solventes eutéticos para a captura do CO<sub>2</sub> e estudar as propriedades destes solventes consoante vários parâmetros de modo a obter membranas com uma boa estabilidade, resistência, permeabilidade e seletividade ao CO<sub>2</sub>. Visto que a separação do CO<sub>2</sub> envolve um gasto elevado de energia, torna-se necessário desenvolver tecnologias de baixo custo e bom desempenho na captura do CO<sub>2</sub>.



## 2 SECÇÃO EXPERIMENTAL

---

Nesta seção serão descritos os vários reagentes e equipamentos utilizados, assim como os procedimentos experimentais usados na síntese dos solventes eutéticos.

### 2.1 MATERIAIS E EQUIPAMENTOS

#### 2.1.1 Reagentes

Foram vários os reagentes utilizados como aceitadores de pontes de hidrogénio (Figura 3), nomeadamente: DL-Mentol ( $\geq 95\%$ ), cloreto de colina ( $\geq 98\%$ ), brometo de N-(2-hidroxietil)-N,N-dimetil-N-hexilamónio ( $[\text{C}_6\text{Ch}]\text{Br}$ ), brometo de N-(2-hidroxietil)-N,N-dimetil-N-octilamónio ( $[\text{C}_8\text{Ch}]\text{Br}$ ), e cloreto tetrabutilamónio ( $\geq 97\%$ ). Os compostos  $[\text{C}_6\text{Ch}]\text{Br}$  e o  $[\text{C}_8\text{Ch}]\text{Br}$  foram sintetizados a partir de dos seguintes reagentes: 2-dimetiletanolamina ( $\geq 99.5\%$ ), 1-bromohexano (98%) e 1-bromooctano ( $\geq 98\%$ ), respetivamente

Como doadores de pontes de hidrogénio foram usados ácidos carboxílicos, álcoois, aminas, aminoácidos e açúcares (Figura 4). Relativamente aos ácidos, foram utilizados os seguintes: levulínico (98%), glicólico ( $\geq 97\%$ ), málico (99%), glucónico ( $\geq 99\%$ ), malónico (99%), dodecanóico ( $\geq 98\%$ ), octanóico ( $\geq 98\%$ ) e hexanóico ( $\geq 99.5\%$ ). Os álcoois usados foram o glicerol ( $\geq 99\%$ ) e o etilenoglicol ( $\geq 99.5\%$ ). As aminas usadas foram a etinoamina ( $\geq 98\%$ ), dietanolamina ( $\geq 98\%$ ), n-metil-dietanolamina ( $\geq 99\%$ ) e a ureia (98%). Os aminoácidos usados foram a taurina ( $\geq 99\%$ ), glicina ( $\geq 98.5\%$ ), serina ( $\geq 99\%$ ) e prolina ( $\geq 99\%$ ). Por fim, os açúcares usados como doadores de pontes de hidrogénio foram a ribose ( $\geq 98\%$ ), e a frutose ( $\geq 99\%$ ).

Todos os reagentes foram adquiridos pela *Sigma Aldrich*, à exceção da ribose que foi adquirida pela *Alfa Aesar*.

---

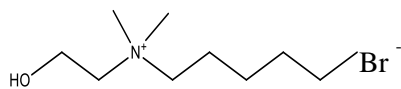
---

**HBA**

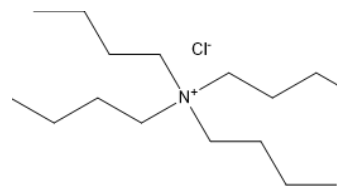
---

---

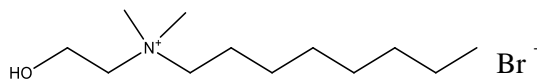
Brometo de hexocolina  
(brometo de N-(2-hidroxietil)-N,N-dimetil-N-hexilamónio)



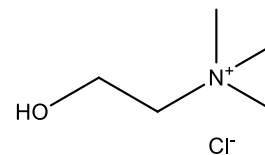
Cloreto tetrabutilamonio  
(Cloreto N,N,N-tributilbutano-1-amónio)



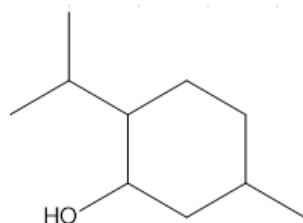
Brometo octocolina  
(brometo de N-(2-hidroxietil)-N,N-dimetil-N-octilamónio)



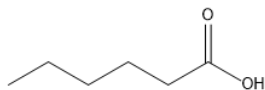
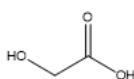
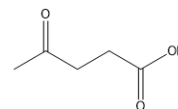
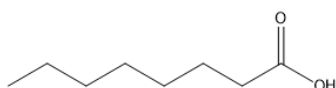
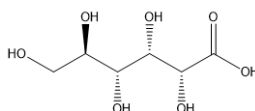
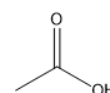
Cloreto de Colina  
(Cloreto de N-(2-hidroxietil)-N,N,N-trimetilamónio)



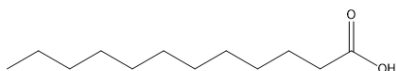
DL-Mentol  
(2-isopropil-5-Metilciclohexanol)



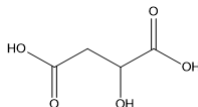
**Figura 3** - Estruturas químicas dos compostos HBA dos solventes eutéticos testados

**HBD****Ácidos**caproico  
(n-hexanóico)glicólico  
(2-hidroxi etanoico)levulínico  
(4-oxopentanoico)caprílico  
(n-octanóico)glucónico  
(d-glucónico)acético  
(etanoico)

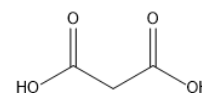
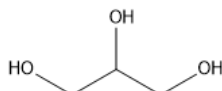
laurico (dodecanóico)



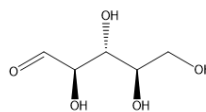
málico (hidroxibutanodioico)



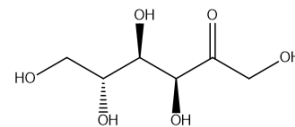
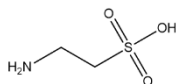
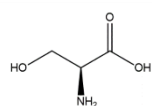
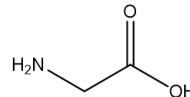
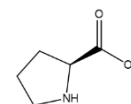
malónico (propanodioico)

**Alcoois**etilenoglicol  
(etano-1,2-diol)glicerol  
(propano-1,2,3-triol)

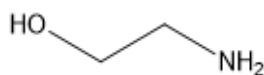
ribose

**Açúcares**

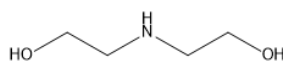
frutose

**Aminoácidos**taurina  
(2-aminoetanossulfónico)serina  
(s-2-amino-3-hidroxiopropanoico)glicina  
(2-aminoacético)prolina  
(S-pirrolidina-2-carboxílico)**Aminas**

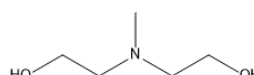
etanamina (MEA)



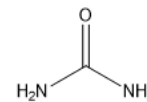
dietanamina (DEA)



metil-dietanamina (MDEA)



ureia

**Figura 4 - Estruturas químicas dos compostos HBD dos solventes eutéticos testados**

### 2.1.2 Medição da Densidade e da Viscosidade

Na medição da densidade e da viscosidade consideramos a gama de temperatura desde 293.15 K até 353.15 K em intervalos de 5 K e à pressão atmosférica normal. Foi usado o SVM 3000 Anton Paar rotational Stabinger viscometer-densimeter, com uma incerteza de temperatura  $\pm 0.02$  K. A incerteza da viscosidade é de  $\pm 0.5$  % e da densidade de  $0.0005 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ . Em cada medição é necessário garantir que existe líquido suficiente, neste caso são 3 mL, e a não existência de bolhas de modo a não interferir na leitura destas propriedades. Para obter o melhor ajuste dos dados experimentais realizaram-se 3 ensaios em cada amostra, apresentando os valores médios. Na figura 5 está apresentado o viscosímetro/densímetro usado neste trabalho.



*Figura 5 – Viscosímetro/Densímetro SVM 3000 Anton Paar rotational Stabinger*

## 2.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

### 2.2.1 Síntese dos brometos de *N*-(2-hidroxietyl)-*N,N*-dimetil-*N*-alquilamônio

Os derivados de colina, [C<sub>6</sub>Ch]Br e [C<sub>8</sub>Ch]Br, foram sintetizadas a partir de 2-dimetiletanolamina, 1-bromohexano e 1-bromooctano. O procedimento de síntese é o mesmo nos dois casos, diferenciando-se apenas num dos reagentes usados e no tempo de aquecimento. No caso do [C<sub>6</sub>Ch]Br os reagentes são o bromohexano e 2-dimetiletanolamina e no caso do [C<sub>8</sub>Ch]Br são o bromooctano e 2-dimetilaminoethanol. Iniciou-se a pesagem dos compostos numa proporção 1:1.2 de 2-dimetiletanolamina e bromooctano/bromohexano respectivamente. No caso do [C<sub>6</sub>Ch]Br pesaram-se 14.00 gramas (0.1571 mol) de 2-dimetiletanolamina e 31.11 gramas (0.1885 mol) de bromohexano e na síntese do [C<sub>8</sub>Ch]Br pesaram-se 14 gramas (0.1571 mol) de 2-dimetiletanolamina e 36.40 gramas (0.1885 mol) de bromooctano. Introduziu-se o 2-dimetiletanolamina num balão de fundo redondo num banho de silicone à temperatura de 333.15 K com agitação. Foi introduzido, gota a gota, o bromohexano com o auxílio de uma pipeta Pasteur no balão que está no aquecimento. Após introduzir todo o bromohexano deixou-se 16 horas a reagir no caso do [C<sub>6</sub>Ch]Br, enquanto que o [C<sub>8</sub>Ch]Br deixou-se a reagir durante 24 horas. No final da reação, colocou-se os balões à temperatura ambiente de modo a arrefecerem e depois precipitaram-se os compostos em acetato de etilo a baixas temperaturas. Filtrou-se o composto com acetato de etilo em condições de vácuo. Após a filtração o composto é introduzido na linha de vácuo para solidificar.

As purezas destes compostos sintetizados foram confirmadas por análise da ressonância magnética nuclear (RMN) de protão (<sup>1</sup>H), e de carbono (<sup>13</sup>C) (ver figuras 47 e 48 do anexo 2).

## 2.2.2 Síntese dos Solventes Eutéticos

Neste estudo as técnicas de síntese utilizadas foram a moagem e o aquecimento com agitação. Os solventes eutéticos compostos por ácidos foram sintetizados por moagem devido à formação de impurezas quando aquecidos, nomeadamente ésteres.<sup>73</sup> Os solventes eutéticos compostos por álcoois foram sintetizados por aquecimento e agitados até aos 343.15 K, aproximadamente. Após a formação dos líquidos homogêneos procedeu-se à secagem dos compostos.

Neste trabalho foram testadas várias combinações de HBD e HBA, sendo que algumas nem sequer formaram uma mistura líquida homogênea e noutros casos formaram misturas líquidas homogêneas em que a viscosidade era tão grande que o solvente eutético permanecia intacto mesmo quando se mexia no tubo. Posto isto, escolheram-se solventes eutéticos que não precipitavam em condições de vácuo, que neste caso foram os seguintes: Cloreto de Colina:Glicerol 1:2 ([Ch]Cl:Gli), Cloreto de Colina:Etilenoglicol 1:2 ([Ch]Cl:EG), Cloreto de Colina:Ácido Levulínico 1:2 ([Ch]Cl:AcLev), Cloreto de Colina:Ácido Glicólico1:1 ([Ch]Cl:AcGli), CloretoTetrabutilamónio:ÁcidoHexanóico1:2([N<sub>4444</sub>]Cl:AcHex), CloretoTetrabutilamónio:ÁcidoOctanóico 1:2 ([N<sub>4444</sub>]Cl:AcOct), Cloreto Tetrabutilamónio:Ácido Decanoico 1:2 ([N<sub>4444</sub>]Cl:AcDec), brometo de N-(2-hidroxietyl)-N,N-dimetil-N-hexilamónio:Glicerol 1:2 ([C<sub>6</sub>Ch]Br:Gli), brometo de N-(2-hidroxietyl)-N,N-dimetil-N-octilamónio:Glicerol 1:2 ([C<sub>8</sub>Ch]Br:Gli), brometo de N-(2-hidroxietyl)-N,N-dimetil-N-hexilamónio:Etilenoglicol 1:2 ([C<sub>6</sub>Ch]Br:EG), brometo de N-(2-hidroxietyl)-N,N-dimetil-N-octilamónio:Etilenoglicol 1:2 ([C<sub>8</sub>Ch]Br:EG), brometo de N-(2-hidroxietyl)-N,N-dimetil-N-hexilamónio:Ácido Levulinico 1:2 ([C<sub>6</sub>Ch]Br:AcLev), brometo de N-(2-hidroxietyl)-N,N-dimetil-N-octilamónio:Ácido Levulinico 1:2 ([C<sub>8</sub>Ch]Br:AcLev), brometo de N-(2-hidroxietyl)-N,N-dimetil-N-hexilamónio:Ácido Glicólico 1:1 ([C<sub>6</sub>Ch]Br:AcGli), brometo de N-(2-hidroxietyl)-N,N-dimetil-N-octilamónio:Ácido Glicólico 1:1 ([C<sub>8</sub>Ch]Br:AcGli).

Na figura 7, pode-se observar os dois compostos sólidos antes de serem misturados e na figura 6, a mistura líquida homogênea após a moagem dos dois compostos iniciais.



**Figura 7** - Dois compostos sólidos antes da moagem



**Figura 6** - Moagem dos dois compostos iniciais e formação do solvente eutético

Os solventes eutéticos adequados para a aplicação em questão têm de ser estáveis à temperatura ambiente e à pressão atmosférica. Para isso é necessário que os solventes testados apresentem uma mistura líquida homogênea quando misturados e que com a secagem em vácuo não precipitem. Nas figuras 8 e 9 vê-se os compostos iniciais e o solvente eutético obtido. Na figura 8 os compostos iniciais são dois sólidos, que através da moagem obtém-se também uma mistura líquida homogênea. Já no caso da figura 9 inicialmente têm-se um composto líquido e um composto sólido que através do aquecimento e agitação constante dão origem a uma mistura líquida homogênea.



**Figura 9** - Na figura os compostos presentes da esquerda para a direita são: [Ch]Cl, Etilenoglicol e o solvente eutético [Ch]Cl:EG



**Figura 8** - Na figura os compostos presentes da esquerda para a direita são: [Ch]Cl, ácido Glicólico e o solvente eutético [Ch]Cl:AcGli

Na tabela 2 são apresentados os resultados obtidos na combinação de vários doadores e aceitadores de pontes de hidrogénio, considerando proporções diferentes. Com um certo (✓) estão representadas as combinações em que foi possível obter uma mistura líquida homogénea enquanto que com uma cruz (X) encontram-se as combinações que não formaram misturas líquidas homogéneas.

**Tabela 2** - Combinações entre HBA e HBD variando as composições

		Aceitadores de pontes de hidrogénio												
		DL-Mentol			[Ch]Cl			[C <sub>6</sub> Ch]Br		[C <sub>8</sub> Ch]Br			[N <sub>4444</sub> ]Cl	
		1:1	1:2	2:1	1:1	1:2	2:1	1:1	1:2	1:1	1:2	2:1	1:1	1:2
Doadores de pontes de hidrogénio	etilenoglicol	X	X	✓	X	✓	X		✓		✓		✓	
	glicerol	X	X	X	X	✓	X		✓		✓		✓	
	ácido acético	✓	✓	✓										
	ácido levulínico	✓	X	✓		✓		✓		✓	X		✓	
	ácido glucónico	X		X	X					X	X			
	ácido glicólico			X		✓		✓	✓	✓			✓	
	ácido malónico				X	X							X	
	ácido málico				✓	✓		✓		✓				
	ácido octanóico				X								✓	✓
	ácido hexanóico					X							✓	✓
	ácido dodecanóico				X	X	X	X		X		X	✓	✓
	ribose		X			✓			✓		✓			
	frutose		X			✓			✓		✓			
	ureia					✓			X		X			X
	etanolamina	✓			X	✓								✓
	metildietanolamina	✓			X	✓								✓
dietanolamina	✓				✓								✓	

**Tabela 3** – Combinações entre HBA e HBD variando as composições

	Aceitadores de pontes de hidrogénio								
	taurina		prolina		serina		glicina		
	1:1	1:2	1:1	1:2	1:1	1:2	1:1	1:2	2:1
DL-Mentol	X	X	X	X	X	X	X	X	X

Apesar de existirem várias combinações possíveis em que o resultado são misturas líquidas homogéneas, após a secagem dos solventes eutéticos sob vácuo verificou-se que o solvente eutético precipitava. Noutros casos, o líquido homogéneo era demasiado viscoso (não se movia com o movimento do tubo) para que pudesse ser manuseado e caracterizado.

### **2.2.3 Efeito da água nas propriedades**

Com o objetivo de estudar o efeito da água nos solventes eutéticos procedeu-se a um ensaio de absorção de água em condições controladas durante vários dias. Os solventes eutéticos foram secos numa linha de vácuo, de modo a minimizar a quantidade de água neles existente. Após a secagem, introduzimos os solventes numa câmara de vácuo que continha um sal em solução aquosa, nitrato de magnésio hexahidratado com uma percentagem de humidade relativa a 297.65 K de 52%. Dentro da câmara de vácuo introduziu-se um higrómetro para medir continuamente o valor da humidade relativa e a respetiva temperatura. Considerando a massa inicial do solvente eutético e a quantidade de água, realizaram-se várias pesagens ao longo dos dias até ser atingido um patamar de saturação. Por fim, sabendo a massa de água existente no solvente eutético, a massa inicial de solvente eutético e a massa inicial de água determinou-se a percentagem de água teórica. Para confirmar o ponto de saturação determinou-se a quantidade de água através do aparelho *Karl Fisher*. Na figura 10 está representada a câmara de vácuo que contém os solventes eutéticos, o sal em solução aquosa e o higrómetro para controlar a humidade relativa e a temperatura.



**Figura 10** - Solventes eutéticos dentro de uma câmara de vácuo a serem saturados



### 3 PROPRIEDADES TERMOFÍSICAS DOS SOLVENTES EUTÉTICOS

O estudo das propriedades termofísicas dos solventes eutéticos é muito relevante neste trabalho, uma vez que as mesmas têm grande influência na solubilidade dos gases. Neste trabalho, as propriedades determinadas foram a densidade e a viscosidade. O coeficiente de expansão e o volume molar foram determinados posteriormente a partir da densidade, enquanto que a energia de ativação foi calculada a partir da viscosidade. Estas propriedades foram estudadas na gama de temperatura dos 293.15K até aos 353.15K e à pressão atmosférica para cada solvente eutético, variando no número de carbonos, de modo a estudar a influência do aumento das cadeias, tanto no HBD ( $C_6H_{12}O_2$ ,  $C_8H_{16}O_2$ ,  $C_{12}H_{24}O_2$ ) como no HBA ([Ch]Cl, [C<sub>6</sub>Ch]Br, [C<sub>8</sub>Ch]Br), nas propriedades termofísicas.

Uma vez que a literatura indica que a quantidade de água existente em cada solvente eutético irá influenciar as suas propriedades termofísicas, foram medidas as mesmas propriedades dos solventes saturados e dos solventes secos. Com o intuito de determinar o ponto de saturação de cada solvente eutético, realizou-se um teste de absorção de água. Os solventes eutéticos foram colocados dentro de um excicador onde se encontra uma solução aquosa de nitrato de magnésio hexahidratado, que proporciona uma atmosfera com uma humidade relativa de 52 %, à temperatura de 297.65 K e pressão atmosférica. A quantidade de água absorvida pelo solvente eutético foi medida ao longo de vários dias, até que a sua variação fosse quase insignificante, e portanto o equilíbrio atingido. Os solventes eutéticos foram secos antes de iniciar o teste de absorção de água.

Na tabela 4 estão apresentados os solventes eutéticos estudados neste trabalho, a respetiva razão molar, massa molar e a percentagem de água existente no SE quer esteja seco quer saturado. Os SEs [N<sub>4444</sub>]Cl:AcHex, [N<sub>4444</sub>]Cl:AcOct e [N<sub>4444</sub>]Cl:AcDod saturados não foram estudados uma vez que o processo de absorção de água na câmara de vácuo é bastante lento.

**Tabela 4** – Propriedades dos solventes eutéticos estudados neste trabalho.

HBA	HBD	Razão Molar	M (g.mol <sup>-1</sup> )	% água SE seco	% água SE saturado
[Ch]Cl			107.93	0.13	28.3
[C <sub>6</sub> Ch]Br	glicerol	1:2	146.13	0.06	17.0
[C <sub>8</sub> Ch]Br			155.48	0.04	15.2
[Ch]Cl			87.92	0.20	32.0
[C <sub>6</sub> Ch]Br	etilenoglicol	1:2	126.12	1.25	17.9
[C <sub>8</sub> Ch]Br			135.47	1.37	15.1
[Ch]Cl			123.95	1.10	16.4
[C <sub>6</sub> Ch]Br	ác levulínico	1:2	162.14	1.31	9.7
[C <sub>8</sub> Ch]Br			171.49	0.69	8.7
[Ch]Cl			107.84	0.95	24.8
[C <sub>6</sub> Ch]Br	ác glicólico	1:1	165.13	0.82	10.3
[C <sub>8</sub> Ch]Br			179.16	1.00	9.6
[N <sub>4444</sub> ]Cl	ác hexanóico		170.08	0.21	-
	ác octanóico	1:2	168.78	0.30	-
	ác dodecanóico		207.48	0.49	-

### 3.1 RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1.1 Densidade e propriedades derivadas

A densidade foi medida usando o densímetro *Anton Paar* na gama de temperatura entre 293.15K e 353.15K e à pressão atmosférica normal. Dividiram-se os resultados de acordo com o teor de água existente nos solventes eutéticos (secos e saturados). Primeiro serão apresentados os resultados para os solventes eutéticos secos e posteriormente para os solventes eutéticos saturados. Optou-se por comparar os resultados para os três HBA derivados do catião colina ([Ch]Cl, [C<sub>6</sub>Ch]Br, [C<sub>8</sub>Ch]Br) com cada HBD (glicerol, etilenoglicol, ácido levulínico e ácido glicólico) e em último caso também se comparou o HBA, [N<sub>4444</sub>]Cl, com os três ácidos gordos (hexanóico, octanóico e dodecanóico). Assim, é possível verificar como as propriedades termofísicas são alteradas quando aumentamos o comprimento da cadeia alquílica no HBA e no HBD e efeito da água. De salientar o facto de HBD estar numa proporção de 1:2 em relação ao HBA, o que pode explicar o maior impacto do HBD nas propriedades termofísicas dos SE<sub>s</sub> estudados.

##### 3.1.1.1 Solventes Eutéticos Secos

Na figura 11 é possível observar a evolução da densidade com a temperatura dos solventes eutéticos com HBA baseados no catião colina em que os HBD são os álcoois, nomeadamente etilenoglicol e glicerol. Os valores experimentais da densidade representados no gráfico da figura 11 encontram-se no anexo 1 na tabela 18.

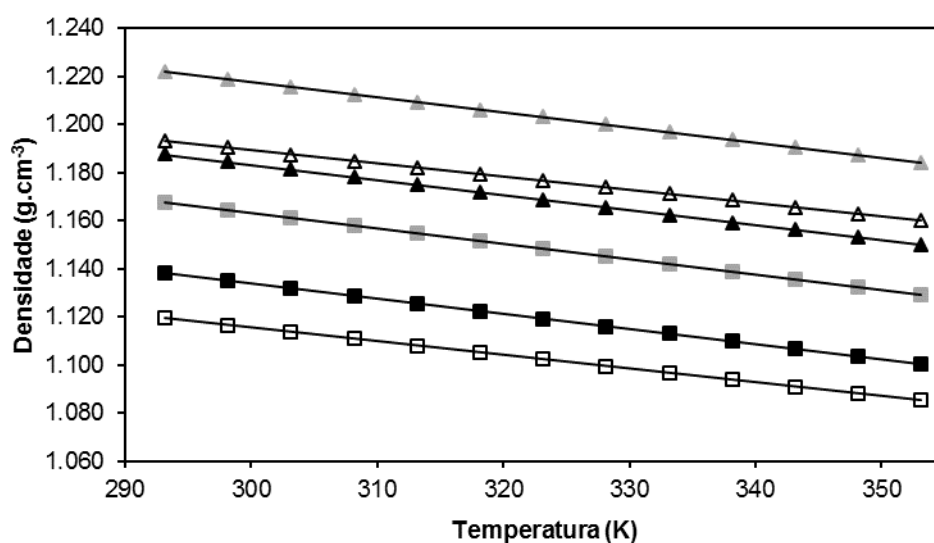
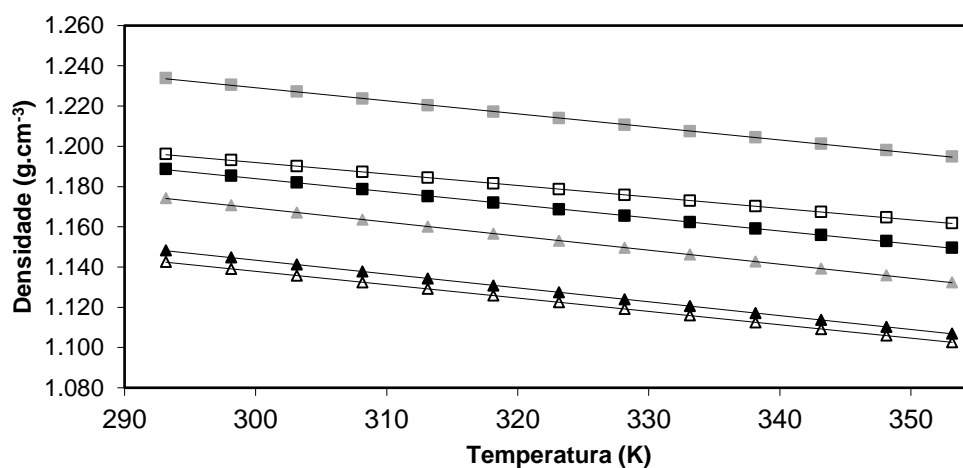


Figura 11 - Densidade ( $\rho$ ) dos solventes eutéticos secos com glicerol e etilenoglicol como HBD estudados em função da temperatura ( $T$ ): [Ch]Cl:EG(□), [C<sub>6</sub>Ch]Br:EG(■), [C<sub>8</sub>Ch]Br:EG(■), [Ch]Cl:Gli (Δ), [C<sub>6</sub>Ch]Br:Gli(▲), [C<sub>8</sub>Ch]Br:Gli (▲).

Através da análise da figura 11 conclui-se que a densidade diminui linearmente com o aumento da temperatura, tal como era esperado. No caso do EG a densidade varia consoante a seguinte ordem:  $[\text{Ch}]\text{Cl} < [\text{C}_8\text{Ch}]\text{Br} < [\text{C}_6\text{Ch}]\text{Br}$ . Relativamente ao glicerol, a densidade varia segundo a ordem:  $[\text{C}_8\text{Ch}]\text{Br} < [\text{Ch}]\text{Cl} < [\text{C}_6\text{Ch}]\text{Br}$ .

Considerando agora os solventes eutéticos  $[\text{Ch}]\text{Cl}:\text{EG}$ ,  $[\text{C}_8\text{Ch}]\text{Br}:\text{EG}$ ,  $[\text{Ch}]\text{Cl}:\text{Gli}$ ,  $[\text{C}_8\text{Ch}]\text{Br}:\text{Gli}$ , estes possuem densidades inferiores aos SEs  $[\text{C}_6\text{Ch}]\text{Br}:\text{EG}$  e  $[\text{C}_6\text{Ch}]\text{Br}:\text{Gli}$ . As densidades dos solventes eutéticos que possuem o glicerol são superiores às densidades dos SEs que possuem o etilenoglicol. Este facto pode dever-se à existência de um grupo hidroxilo adicional na estrutura química do glicerol que aumenta consequentemente a densidade.<sup>84</sup>

Na figura 12 é possível observar-se um decréscimo da densidade com a temperatura dos solventes eutéticos com HBA baseados no catião colina em que os HBD são os ácidos, nomeadamente o ácido levulínico e o ácido glicólico. Os valores experimentais da densidade representados na figura 12 encontram-se também listados na tabela 19 do anexo 1.

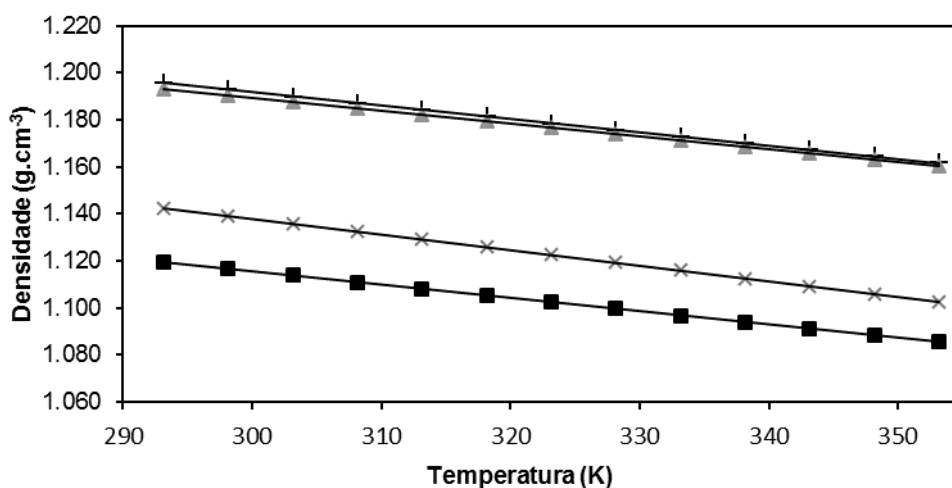


**Figura 12** – Densidade ( $\rho$ ) dos solventes eutéticos secos com ácido glicólico e ácido levulínico como HBD estudados em função da temperatura ( $T$ ):  $[\text{Ch}]\text{Cl}:\text{AcGli}(\square)$ ,  $[\text{C}_6\text{Ch}]\text{Br}:\text{AcGli}(\blacksquare)$ ,  $[\text{C}_8\text{Ch}]\text{Br}:\text{AcGli}(\blacksquare)$ ,  $[\text{Ch}]\text{Cl}:\text{AcLev}(\Delta)$ ,  $[\text{C}_6\text{Ch}]\text{Br}:\text{AcLev}(\blacktriangle)$ ,  $[\text{C}_8\text{Ch}]\text{Br}:\text{AcLev}(\blacktriangle)$ .

Através da análise da figura 12, pode concluir-se que a densidade diminui linearmente com o aumento da temperatura, tal como aconteceu nos álcoois. No caso do ácido levulínico a densidade varia consoante a seguinte ordem: [Ch]Cl < [C<sub>8</sub>Ch]Br < [C<sub>6</sub>Ch]Br. Relativamente ao ácido glicólico, a densidade varia segundo a ordem: [C<sub>8</sub>Ch]Br < [Ch]Cl < [C<sub>6</sub>Ch]Br.

Também é possível verificar que em relação aos ácidos a densidade é menor nos SEs que contêm ácido levulínico comparativamente com os que contêm ácido glicólico. Este facto pode ser justificado pelo comprimento das cadeias alquílicas dos ácidos: ácido levulínico (C<sub>5</sub>) apresenta cadeias mais longas que o ácido glicólico (C<sub>2</sub>).<sup>73</sup>

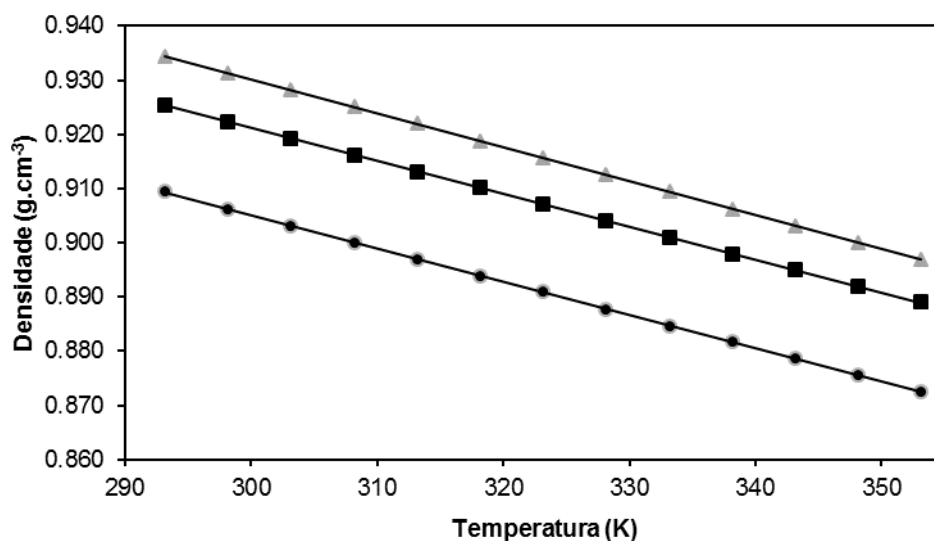
Na figura 13 fez-se uma comparação da densidade de quatro solventes eutéticos que possuem o mesmo HBA, cloreto de colina, com os respetivos HBD estudados (etilenoglicol, glicerol, ácido levulínico e ácido glicólico) ao longo do aumento da temperatura.



**Figura 13** - Densidade ( $\rho$ ) dos solventes eutéticos secos com o cloreto de colina como HBA e os 4 HBD estudados em função da temperatura ( $T$ ): [Ch]Cl:AcGli(+), [Ch]Cl:AcLev(x), [Ch]Cl:EG(■), [Ch]Cl:Gli (▲).

Verifica-se a partir da figura 13, que a densidade para o mesmo HBA (cloreto de colina), é superior para os SEs [Ch]Cl:Gli e [Ch]Cl:AcGli isto deve-se possivelmente ao facto de existir um grupo hidróxido adicional nestes dois SEs. Comparando os dois solventes eutéticos com densidades inferiores, verifica-se que o [Ch]Cl:AcLev possui uma densidade superior ao [Ch]Cl:EG.

Na figura 14 é possível observar um decréscimo da densidade com o aumento da temperatura dos solventes eutéticos com  $[N_{4444}]Cl$  e o HBD são os ácidos hexanóico, octanóico e dodecanóico. Os valores experimentais da densidade representados nos gráficos da figura 14 encontram-se no anexo 1 na tabela 20.



**Figura 14** - Densidades dos solventes eutéticos estudados em função da temperatura ( $T$ ):  $[N_{4444}]Cl:AcHex$  (▲),  $[N_{4444}]Cl:AcOct$  (■),  $[N_{4444}]Cl:AcDod$  (●).

Tal como para os SEs baseados em sais derivados do catião colina, a densidade diminui com o aumento de temperatura. Verifica-se ainda que a densidade pode ser ordenada da seguinte forma:  $[N_{4444}]Cl:AcDod < [N_{4444}]Cl:AcOct < [N_{4444}]Cl:AcHex$ , indicando que a densidade aumenta com a diminuição do comprimento da cadeia alquílica dos ácidos. Este facto já tinha sido verificado no caso dos SEs constituídos pelo ácido levulínico e o ácido glicólico.

Os valores de densidade variam linearmente com os valores de temperatura e podem ser ajustados recorrendo à seguinte equação:

$$\rho = aT + b \quad (1)$$

Os valores correspondentes às variáveis  $a, b$  assim como o coeficiente de correlação,  $R^2$ , para os SEs em estudo estão apresentados na tabela 5.

**Tabela 5** – Parâmetros de ajuste da expressão linear da equação 1 e o respetivo fator de correlação,  $R^2$

HBA	HBD	Razão Molar	a (g.cm <sup>-3</sup> )	b (g.cm <sup>-3</sup> K <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
[Ch]Cl			1.35	-0.0005	1
[C <sub>6</sub> Ch]Br	glicerol	1:2	1.41	-0.0006	0.9999
[C <sub>8</sub> Ch]Br			1.37	-0.0006	0.9999
[Ch]Cl			1.286	-0.0006	1
[C <sub>6</sub> Ch]Br	etilenoglicol	1:2	1.36	-0.0006	1
[C <sub>8</sub> Ch]Br			1.32	-0.0006	1
[Ch]Cl			1.34	-0.0007	1
[C <sub>6</sub> Ch]Br	ác Levulínico	1:2	1.38	-0.0007	1
[C <sub>8</sub> Ch]Br			1.35	-0.0007	1
[Ch]Cl			1.36	-0.0006	0.9999
[C <sub>6</sub> Ch]Br	ác Glicólico	1:1	1.42	-0.0006	0.9999
[C <sub>8</sub> Ch]Br			1.38	-0.0007	0.9998
	ác hexanóico		1.12	-0.0006	1
[N <sub>4444</sub> ]Cl	ác octanóico	1:2	1.10	-0.0006	1
	ác dodecanóico		1.09	-0.0006	1

A partir dos valores experimentais da densidade e dos parâmetros de ajuste é possível determinar o volume molar e o coeficiente de expansão térmica dos solventes eutéticos.

O coeficiente de expansão térmica, ( $\alpha_p$ ), considera as alterações volumétricas de uma substância com o aumento da temperatura a uma pressão constante.

Os coeficientes de expansão térmica foram calculados a partir dos valores dos parâmetros de ajuste determinados para densidade de cada SEs, nas mesmas condições de temperatura e pressão.

$$\alpha_p = -\frac{1}{\rho} \left( \frac{d \ln \rho}{dT} \right)_p = - \left( \frac{d \ln \rho}{dT} \right)_p = - \frac{b}{(a + bT)} \quad (2)$$

onde  $\rho$  é a densidade em g.cm<sup>-3</sup>,  $T$  é a temperatura K,  $P$  é a pressão em kPa e  $a$  e  $b$  correspondem aos parâmetros de ajuste calculados pela densidade.

Da tabela 6 até à tabela 8 estão apresentados os valores obtidos dos coeficientes de expansão térmica solventes eutéticos secos para as várias temperaturas estudadas.

**Tabela 6** – Coeficiente de expansão térmica para os solventes eutéticos secos em que HBD são álcoois, a várias temperaturas e à pressão atmosférica

T (K)	Coeficiente de Expansão x 10 <sup>4</sup> (K <sup>-1</sup> )					
	[Ch]Cl:EG	[C <sub>6</sub> Ch]Br:EG	[C <sub>8</sub> Ch]Br:EG	[Ch]Cl:Gli	[C <sub>6</sub> Ch]Br:Gli	[C <sub>8</sub> Ch]Br:Gli
293.15	5.407	5.086	5.235	4.141	4.877	5.015
298.15	5.422	5.099	5.249	4.150	4.889	5.028
303.15	5.437	5.112	5.263	4.158	4.901	5.041
308.15	5.452	5.126	5.277	4.167	4.913	5.053
313.15	5.466	5.139	5.290	4.176	4.925	5.066
318.15	5.481	5.152	5.305	4.184	4.937	5.079
323.15	5.496	5.165	5.319	4.193	4.949	5.092
328.15	5.512	5.179	5.333	4.202	4.962	5.105
333.15	5.527	5.192	5.347	4.211	4.974	5.118
338.15	5.542	5.206	5.361	4.220	4.986	5.131
343.15	5.558	5.219	5.376	4.229	4.999	5.144
348.15	5.573	5.233	5.390	4.238	5.011	5.158
353.15	5.589	5.247	5.405	4.247	5.024	5.171

**Tabela 7** – Coeficiente de expansão térmica para os solventes eutéticos secos em que HBD são ácidos carboxílicos a várias temperaturas e à pressão atmosférica

T (K)	Coeficiente de Expansão x 10 <sup>4</sup> (K <sup>-1</sup> )					
	[Ch]Cl:ÁcLev	[C <sub>6</sub> Ch]Br:AcLev	[C <sub>8</sub> Ch]Br:AcLev	[Ch]Cl:AcGli	[C <sub>6</sub> Ch]Br:AcGli	[C <sub>8</sub> Ch]Br:AcGli
293.15	6.185	5.966	6.116	5.055	4.808	5.963
298.15	6.204	5.984	6.134	5.068	4.820	5.981
303.15	6.223	6.002	6.153	5.081	4.832	5.999
308.15	6.243	6.020	6.172	5.094	4.843	6.017
313.15	6.262	6.038	6.191	5.107	4.855	6.035
318.15	6.282	6.056	6.211	5.120	4.867	6.053
323.15	6.302	6.075	6.230	5.133	4.879	6.072
328.15	6.322	6.093	6.249	5.146	4.891	6.090
333.15	6.342	6.112	6.269	5.159	4.903	6.109
338.15	6.362	6.131	6.289	5.173	4.915	6.127
343.15	6.382	6.150	6.309	5.186	4.927	6.146
348.15	6.403	6.169	6.329	5.200	4.939	6.165
353.15	6.423	6.188	6.349	5.213	4.951	6.184

**Tabela 8** – Coeficiente de expansão térmica para os solventes eutéticos secos em que HBD são ácidos gordos a várias temperaturas e à pressão atmosférica

T (K)	Coeficiente de Expansão x 10 <sup>4</sup> (K <sup>-1</sup> )		
	[N <sub>4444</sub> ]Cl:AcHex	[N <sub>4444</sub> ]Cl:AcOct	[N <sub>4444</sub> ]Cl:AcDec
293.15	6.367	6.473	6.566
298.15	6.387	6.494	6.588
303.15	6.407	6.515	6.609
308.15	6.428	6.537	6.631
313.15	6.449	6.558	6.653
318.15	6.470	6.580	6.675
323.15	6.491	6.601	6.698
328.15	6.512	6.623	6.720
333.15	6.533	6.645	6.743
338.15	6.554	6.667	6.766
343.15	6.576	6.690	6.789
348.15	6.598	6.712	6.812
353.15	6.620	6.735	6.835

Através dos resultados obtidos e apresentados nas tabelas 6, 7 e 8, podemos observar que o coeficiente não varia apreciavelmente com a temperatura. Este tipo de comportamento já foi observado anteriormente para líquidos iónicos baseados em imidazólio<sup>85</sup> e aminácidos<sup>86</sup>.

No caso em que o HBA são sais com catiões derivados da colina, verifica-se que a cadeia alquílica do catião não tem uma influencia igual para todos os SEs estudados. Por exemplo, no caso do SE com ácido levulínico como HBD a tendência observada para  $\alpha_p$  é C<sub>6</sub>Ch < C<sub>8</sub>Ch < Ch, enquanto que para o ácido glicólico é C<sub>6</sub>Ch < Ch < C<sub>8</sub>Ch <. No caso dos álcoois como HBD, observa-se que para o etilenoglicol o  $\alpha_p$  varia de acordo com a seguinte ordem C<sub>6</sub>Ch < C<sub>8</sub>Ch < Ch, enquanto que para o glicerol a ordem observada é Ch < C<sub>6</sub>Ch < C<sub>8</sub>Ch.

Em relação à utilização de [N<sub>4444</sub>]Cl como HBA, o aumento da cadeia alquílica no HBD aumenta sempre o coeficiente de expansão térmica. Este facto já tinha sido verificado por Muhammad et al <sup>87</sup> para alguns LIs baseados em colina.

Outra propriedade calculada a partir dos valores de densidade é o volume molar, sendo esta uma propriedade que influencia diretamente a solubilidade e a difusividade do gás. <sup>88</sup> O volume molar dos solventes eutéticos foi calculado considerando a massa molar de cada SE e a respetiva densidade como é demonstrado na equação 3.

$$V_M = \frac{MM}{\rho} \quad (3)$$

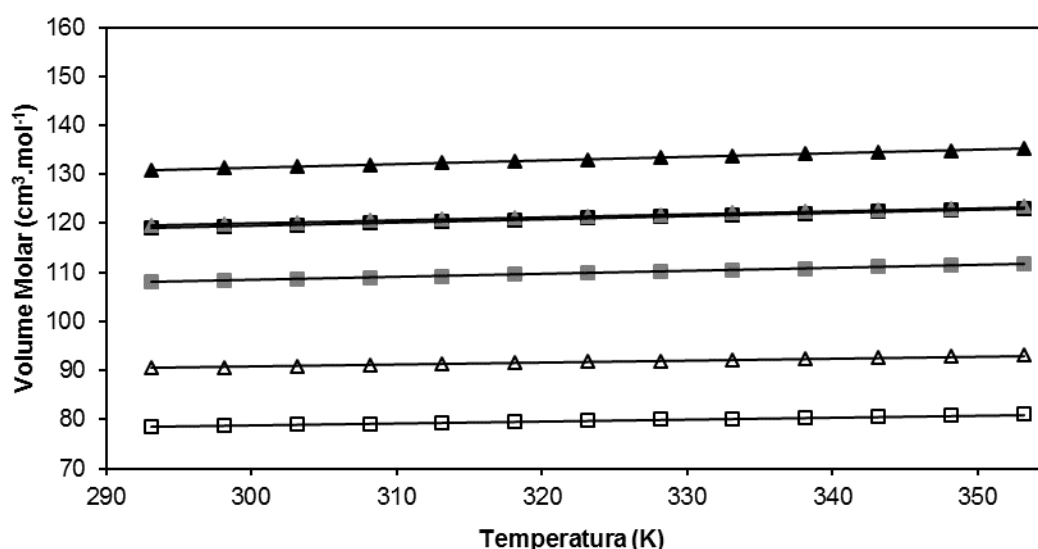
em que  $\rho$  corresponde à densidade do solvente eutético para uma dada temperatura em g.cm<sup>-3</sup> e o  $MM$  corresponde à massa molar em g.mol<sup>-1</sup>.

A massa molar do solvente eutético foi calculada através da seguinte equação:

$$MM = \frac{x_1 M_1 + x_2 M_2}{x_1 + x_2} \quad (4)$$

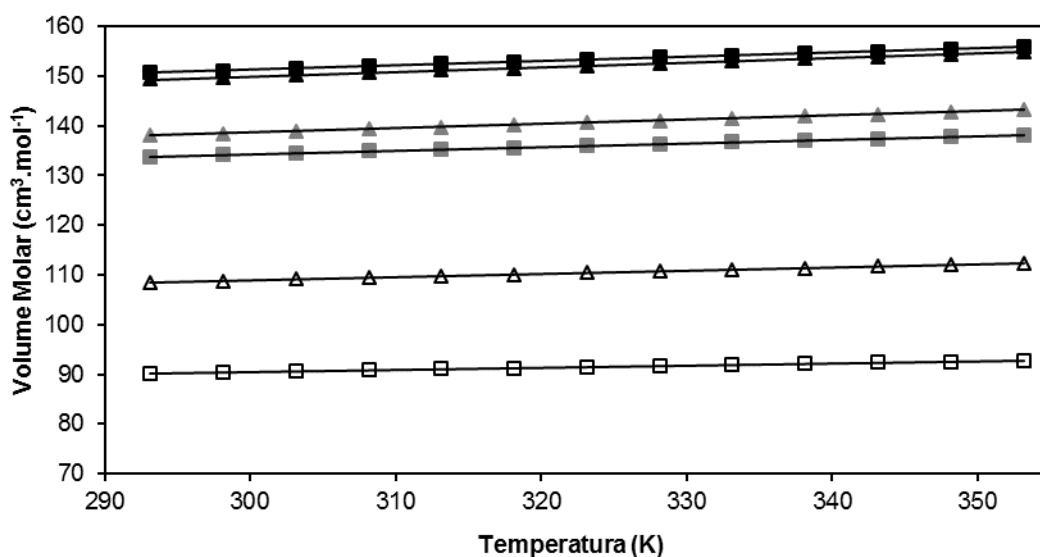
onde o  $MM$  corresponde à massa molar em  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , o  $x$  corresponde à proporção molar de cada componente no solvente eutético e o  $M$  corresponde à massa molar de um dos compostos puros em  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

Na figura 15 estão representados os valores do volume molar calculados pela equação 3 em função da temperatura estudada. Os valores do volume molar encontram-se na tabela 21 no anexo 1.



**Figura 15** - Volume molar dos solventes eutéticos secos com etilenoglicol e glicerol como HBD estudados em função da temperatura ( $T$ ): [Ch]Cl:EG(○), [C<sub>6</sub>Ch]Br:EG(◻), [C<sub>8</sub>Ch]Br:EG(◻), [Ch]Cl:Gli (Δ), [C<sub>6</sub>Ch]Br:Gli(▲), [C<sub>8</sub>Ch]Br:Gli (▲).

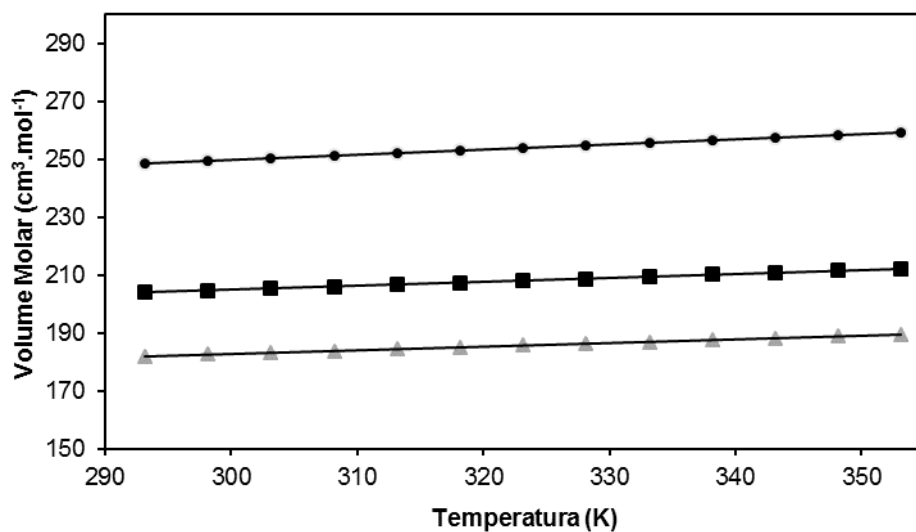
Verifica-se que o volume molar aumenta com o aumento da temperatura. Nos líquidos iônicos já se tinha verificado que o volume molar aumentava com o aumento da cadeia alquílica do cátion e, analisando os dados experimentais, verifica-se que com o aumento da cadeia do aceitador de pontes de hidrogénio se verifica um aumento do volume molar.<sup>89</sup> O SE que possui como HBD o EG tem um menor volume molar que o que possui como HBD o Gli. Verifica-se a mesma tendência no caso do HBA [C<sub>6</sub>Ch]Br e do [C<sub>8</sub>Ch]Br.



**Figura 16** - Volume molar dos solventes eutéticos secos com ácido levulínico e ácido glicólico como HBD estudados em função da temperatura (T): [Ch]Cl:AcGli(□), [C<sub>6</sub>Ch]Br:AcGli(■), [C<sub>8</sub>Ch]Br:AcGli(■), [Ch]Cl:AcLev (Δ), [C<sub>6</sub>Ch]Br:AcLev(▲), [C<sub>8</sub>Ch]Br:AcLev(▲).

Na figura 16 é apresentado um gráfico com os valores experimentais do volume molar em função do aumento da temperatura. Para o caso dos SE que possuem como HBD os ácidos, os valores do volume molar encontram-se listados na tabela 22 do anexo 1. Em relação ao volume molar dos solventes eutéticos em que o HBD é um ácido carboxílico verifica-se que o volume molar também aumenta com o aumento da temperatura, como no caso dos álcoois como HBD. A ordem do aumento do volume molar é a seguinte: [Ch]Cl:AcGli < [Ch]Cl:AcLev < [C<sub>6</sub>Ch]Br:AcGli < [C<sub>6</sub>Ch]Br:AcLev < [C<sub>8</sub>Ch]Br:AcLev < [C<sub>8</sub>Ch]Br:AcGli. Como seria esperado, o volume molar aumenta com o aumento da cadeia alquílica do HBA para os dois HBD.

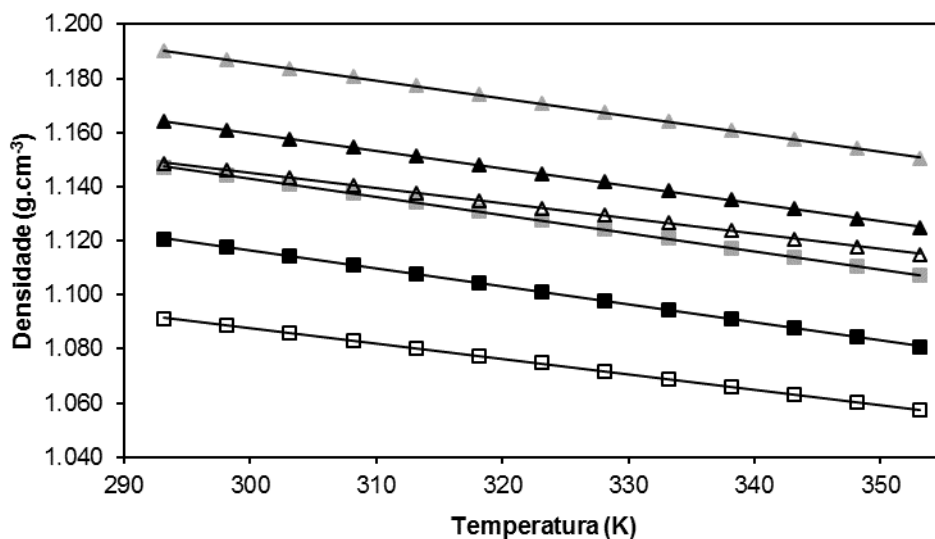
Pela figura 17 verifica-se que o volume molar é maior no caso do  $[N_{4444}]Cl:AcDod$  e menor no caso do  $[N_{4444}]Cl:AcHex$ . Os valores do volume molar encontram-se na tabela 23 no anexo 1.



**Figura 17** – Volume molar dos solventes eutéticos secos estudados em função da temperatura (T):  $[N_{4444}]Cl:AcHex$  ( $\Delta$ ),  $[N_{4444}]Cl:AcOct$  ( $\blacksquare$ ),  $[N_{4444}]Cl:AcDod$  ( $\bullet$ ).

### 3.1.1.2 Solventes Eutéticos Saturados

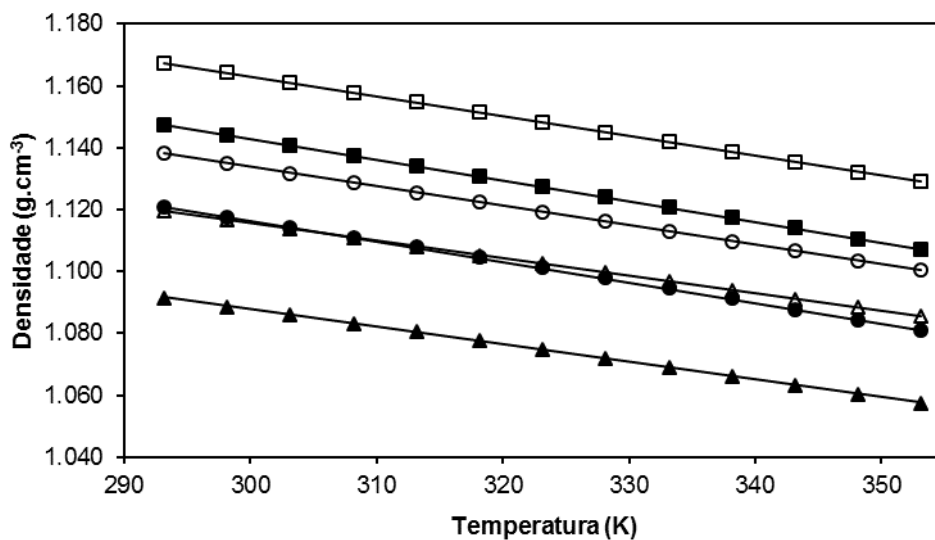
Nesta secção vão ser apresentados os gráficos da variação da densidade em função da temperatura considerando os mesmos solventes eutéticos, mas neste caso saturados com água numa atmosfera com 52 % de humidade relativa. As densidades foram medidas com o mesmo densímetro nas mesmas temperaturas e à pressão atmosférica dos SE secos. Os valores estão apresentados na tabela 24 que se encontra no anexo 1, enquanto que na figura 18 estão representados os valores experimentais ao longo da temperatura.



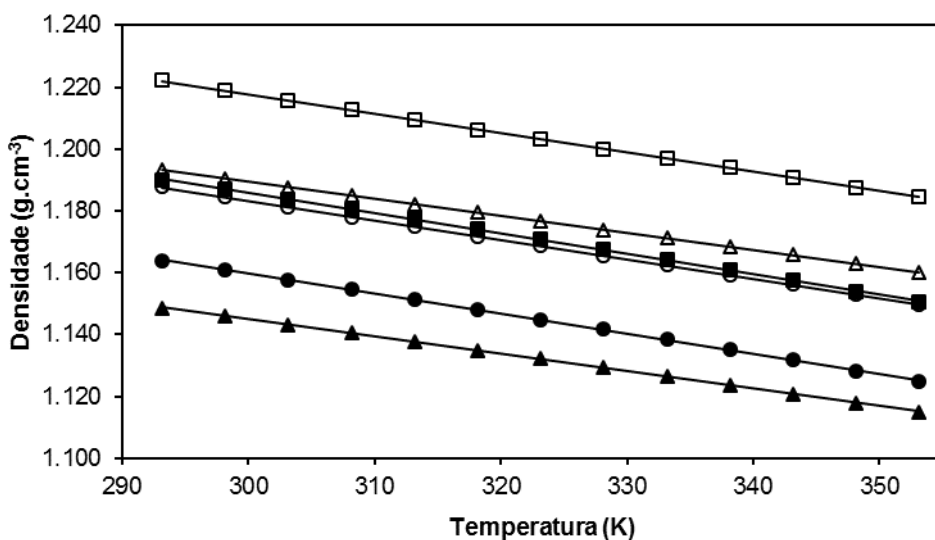
**Figura 18** - Densidade ( $\rho$ ) dos solventes eutéticos saturados com glicerol e etilenoglicol como HBD estudados em função da temperatura ( $T$ ): [Ch]Cl:EG(□), [C<sub>6</sub>Ch]Br:EG(■), [C<sub>8</sub>Ch]Br:EG(▣), [Ch]Cl:Gli (△), [C<sub>6</sub>Ch]Br:Gli(▲), [C<sub>8</sub>Ch]Br:Gli(▲).

Pode observar-se que a densidade diminui com o aumento da temperatura, tal como acontecia no caso dos SEs secos. É de notar que a densidade não é muito influenciada pela presença da água no solvente eutético, por exemplo, no caso do [Ch]Cl:EG, que é o SE que possui uma maior quantidade de água na saturação (32 % (m/m)) em comparação com o SE seco (0.2 % (m/m)), a densidade do solvente eutético saturado é 1.15 g.cm<sup>-3</sup> e no caso do solvente seco é 1.19 g.cm<sup>-3</sup>, a 298 K à pressão atmosférica.

Uma comparação mais detalhada para todos os solventes eutéticos (secos e saturados) é apresentada nas figuras 19 e 20.

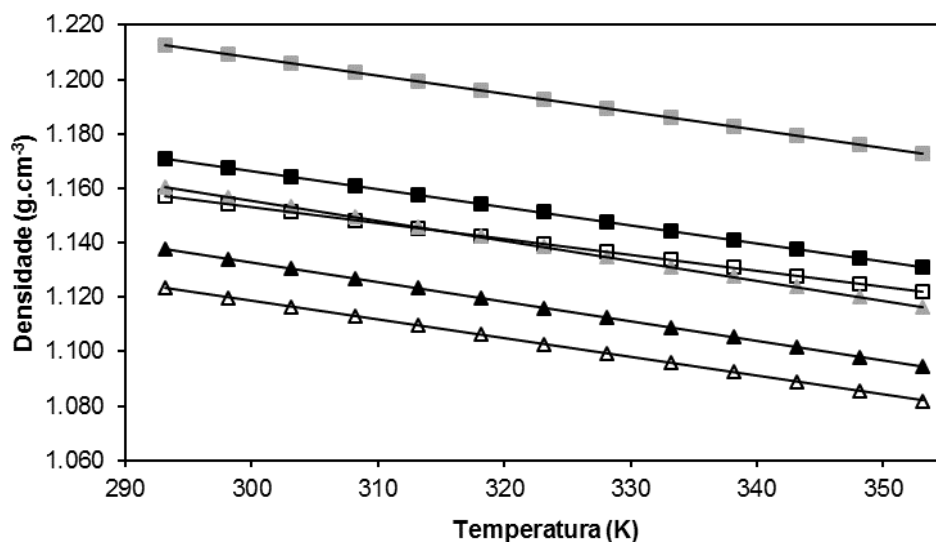


**Figura 19** - Densidade ( $\rho$ ) dos solventes eutéticos secos e saturados com etilenoglicol como HBD estudados em função da temperatura ( $T$ ): [Ch]Cl:EGseco( $\Delta$ ), [C<sub>6</sub>Ch]Br:EGseco( $\square$ ), [C<sub>8</sub>Ch]Br:EGseco( $\circ$ ), [Ch]Cl:EGsaturado ( $\blacktriangle$ ), [C<sub>6</sub>Ch]Br:EGsaturado( $\blacksquare$ ), [C<sub>8</sub>Ch]Br:EGsaturado( $\bullet$ ).



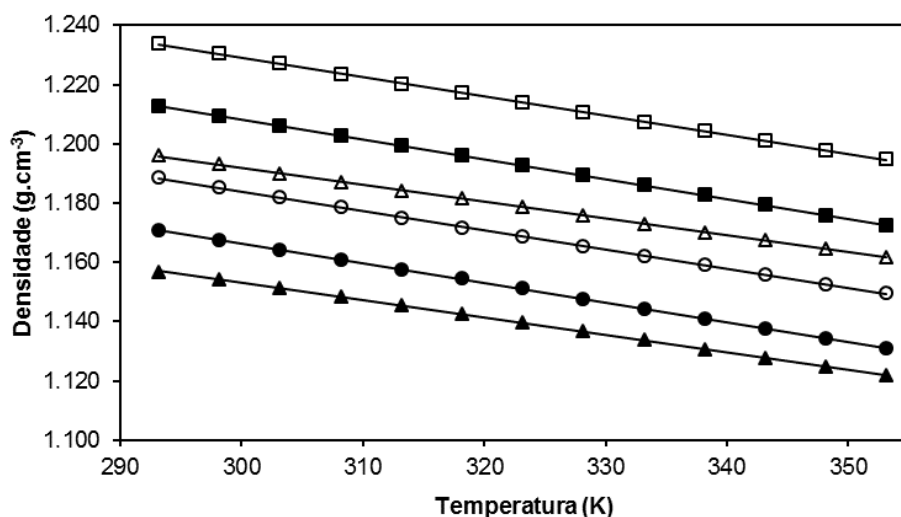
**Figura 20** - Densidade ( $\rho$ ) dos solventes eutéticos secos e saturados com glicerol como HBD estudados em função da temperatura ( $T$ ): [Ch]Cl:Gliseco( $\Delta$ ), [C<sub>6</sub>Ch]Br:Gliseco( $\square$ ), [C<sub>8</sub>Ch]Br:Gliseco( $\circ$ ), [Ch]Cl:Glisaturado ( $\blacktriangle$ ), [C<sub>6</sub>Ch]Br:Glisaturado( $\blacksquare$ ), [C<sub>8</sub>Ch]Br:Glisaturado( $\bullet$ ).

Na figura 21 estão representados os valores experimentais da densidade dos SEs saturados em que os HBD são os ácidos carboxílicos, os valores encontram-se na tabela 25 dos anexos 1.

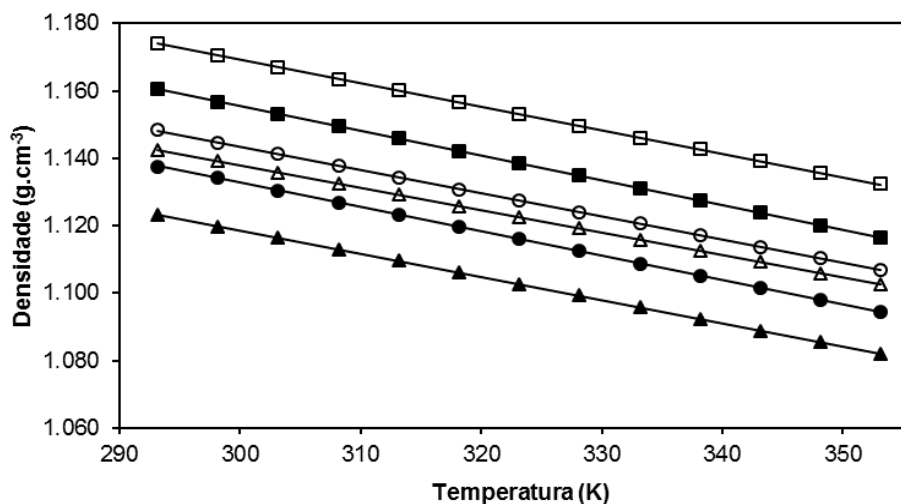


**Figura 21** - Densidade ( $\rho$ ) dos solventes eutéticos saturados com o ácido glicólico e o ácido levulínico como HBD estudados em função da temperatura ( $T$ ): [Ch]Cl:AcGli(□), [C<sub>6</sub>Ch]Br:AcGli(■), [C<sub>8</sub>Ch]Br:AcGli(■), [Ch]Cl:AcLev(Δ), [C<sub>6</sub>Ch]Br:AcLev(▲), [C<sub>8</sub>Ch]Br:AcLev(▲).

Pela análise do gráfico da figura 21 verifica-se que a densidade dos SEs que possuem como HBD o ácido levulínico varia de igual forma como no caso em que estão secos (Ch < C8 < C6). Já em relação ao HBD ácido glicólico, a presença da água altera o modo como varia a densidade com o aumento da cadeia no HBA (Ch < C8 < C6). Uma comparação mais detalhada para todos os SEs (secos e saturados) é apresentada nas figuras 22 e 23.



**Figura 22**- Densidade ( $\rho$ ) dos solventes eutéticos secos e saturados com ácido glicólico como HBD estudados em função da temperatura ( $T$ ): [Ch]Cl:AcGliseco( $\Delta$ ), [C<sub>6</sub>Ch]Br:AcGliseco( $\square$ ), [C<sub>6</sub>Ch]Br:AcGliseco( $\circ$ ), [Ch]Cl:AcGlisaturado ( $\blacktriangle$ ), [C<sub>6</sub>Ch]Br:AcGlisaturado( $\blacksquare$ ), [C<sub>8</sub>Ch]Br:AcGlisaturado ( $\bullet$ )



**Figura 23** - Densidade ( $\rho$ ) dos solventes eutéticos secos e saturados com ácido levulínico como HBD estudados em função da temperatura ( $T$ ): [Ch]Cl:AcLevseco( $\Delta$ ), [C<sub>6</sub>Ch]Br:AcLevseco( $\square$ ), [C<sub>6</sub>Ch]Br:AcLevseco( $\circ$ ), [Ch]Cl:AcLevsaturado ( $\blacktriangle$ ), [C<sub>6</sub>Ch]Br:AcLevsaturado ( $\blacksquare$ ), [C<sub>8</sub>Ch]Br:AcLevsaturado ( $\bullet$ )

Na tabela 9 encontram-se os valores dos parâmetros dos ajustes da expressão linear da equação 1 e o respetivo coeficiente de correlação,  $R^2$ , para os solventes eutéticos saturados.

**Tabela 9** - Parâmetros de ajuste da expressão linear da equação 1 e o respetivo  $R^2$

HBA	HBD	Razão Molar	% água SE saturado	a (g.cm <sup>-3</sup> )	b (g/cm <sup>3</sup> K)	R <sup>2</sup>
[Ch]Cl			28.3	1.314	-0.0006	0.9997
[C <sub>6</sub> Ch]Br	glicerol	1:2	17.0	1.383	-0.0007	0.9999
[C <sub>8</sub> Ch]Br			15.2	1.355	-0.0007	0.9998
[Ch]Cl			32.0	1.258	-0.0006	0.9998
[C <sub>6</sub> Ch]Br	etilenoglicol	1:2	17.9	1.344	-0.0007	0.9999
[C <sub>8</sub> Ch]Br			15.1	1.315	-0.0007	0.9998
[Ch]Cl			16.4	1.325	-0.0007	1
[C <sub>6</sub> Ch]Br	ác levulínico	1:2	9.7	1.376	-0.0007	1
[C <sub>8</sub> Ch]Br			8.7	1.350	-0.0007	1
[Ch]Cl			24.8	1.328	-0.0006	0.9999
[C <sub>6</sub> Ch]Br	ác glicólico	1:1	10.3	1.409	-0.0007	1
[C <sub>8</sub> Ch]Br			9.6	1.366	-0.0007	1

É de realçar o facto de o coeficiente de correlação  $R^2$  no caso dos solventes eutéticos saturados tem um bom ajuste.

Na tabela 10 e 11 estão representados os valores obtidos dos coeficientes de expansão térmica pela equação 2 para uma gama de temperaturas de 293.15 K até 353.15 K à pressão atmosférica.

**Tabela 10** - Coeficiente de expansão térmica para os solventes eutético saturados em que HBD são álcoois a várias temperaturas à pressão atmosférica

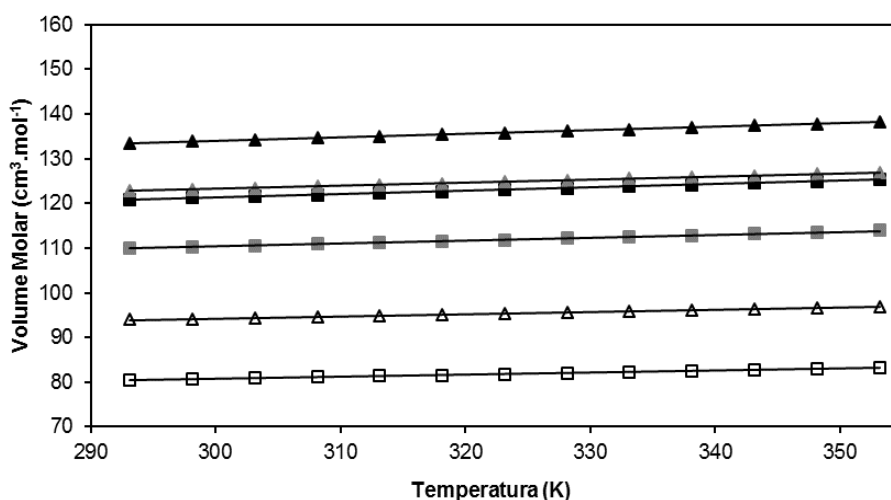
T (K)	Coeficiente de Expansão x 10 <sup>4</sup> (K <sup>-1</sup> )					
	[Ch]Cl:Gli	[C <sub>6</sub> Ch]Br:Gli	[C <sub>8</sub> Ch]Br:Gli	[Ch]Cl:EG	[C <sub>6</sub> Ch]Br:EG	[C <sub>8</sub> Ch]Br:EG
293.15	5.273	5.942	6.089	5.547	6.146	6.305
298.15	5.287	5.960	6.107	5.562	6.165	6.325
303.15	5.301	5.978	6.126	5.578	6.184	6.345
308.15	5.315	5.996	6.145	5.593	6.204	6.365
313.15	5.329	6.014	6.164	5.609	6.223	6.386
318.15	5.344	6.032	6.183	5.625	6.242	6.406
323.15	5.358	6.050	6.202	5.641	6.262	6.427
328.15	5.372	6.069	6.221	5.657	6.281	6.447
333.15	5.387	6.087	6.241	5.673	6.301	6.468
338.15	5.401	6.106	6.260	5.689	6.321	6.489
343.15	5.416	6.124	6.280	5.705	6.341	6.510
348.15	5.431	6.143	6.300	5.721	6.361	6.532
353.15	5.446	6.162	6.319	5.738	6.382	6.553

**Tabela 11** - Coeficiente de expansão térmica para os solventes eutético saturados em que HBD são ácidos a várias temperaturas à pressão atmosférica

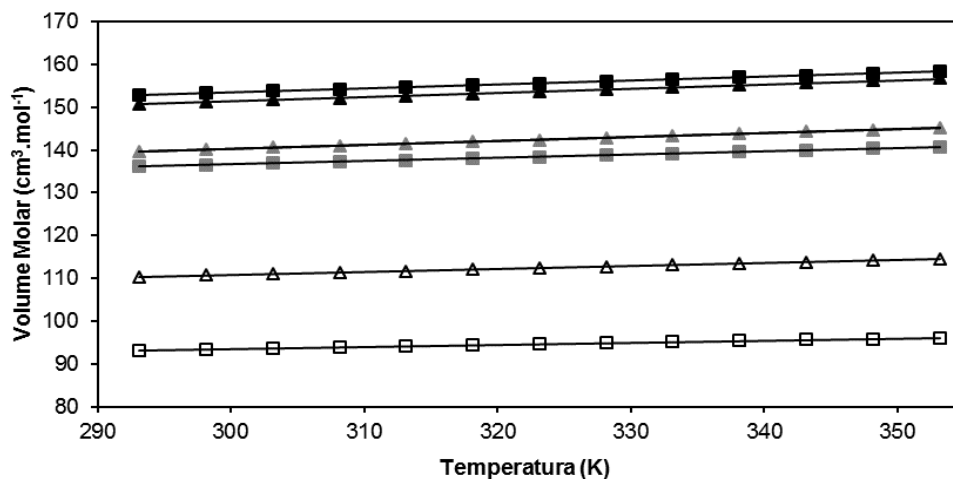
T (K)	Coeficiente de Expansão x 10 <sup>4</sup> (K <sup>-1</sup> )					
	[Ch]Cl:ÁcLev	[C <sub>6</sub> Ch]Br:AcLev	[C <sub>8</sub> Ch]Br:AcLev	[Ch]Cl:AcGli	[C <sub>6</sub> Ch]Br:AcGli	[C <sub>8</sub> Ch]Br:AcGli
293.15	6.250	5.981	6.117	5.210	5.816	6.033
298.15	6.270	5.999	6.136	5.223	5.833	6.051
303.15	6.289	6.017	6.154	5.237	5.850	6.070
308.15	6.309	6.035	6.173	5.251	5.868	6.088
313.15	6.329	6.053	6.193	5.264	5.885	6.107
318.15	6.349	6.072	6.212	5.278	5.902	6.125
323.15	6.369	6.090	6.231	5.292	5.920	6.144
328.15	6.390	6.109	6.251	5.306	5.937	6.163
333.15	6.410	6.127	6.270	5.321	5.955	6.182
338.15	6.431	6.146	6.290	5.335	5.973	6.201
343.15	6.452	6.165	6.310	5.349	5.991	6.221
348.15	6.473	6.184	6.330	5.363	6.009	6.240
353.15	6.494	6.204	6.350	5.378	6.027	6.260

O coeficiente de expansão térmica aumenta com o aumento do comprimento da cadeia do HBA no caso dos SEs saturados. É de realçar o facto de no caso dos solventes eutéticos secos não ter sido possível observar uma tendência, no caso do [Ch]Cl:EG, em que ele está saturado, já é possível verificar uma tendência.

Nas figuras 24 e 25 representaram-se os valores do volume molar calculado a partir da equação 3 ao longo da temperatura para o caso dos SEs saturados que possuem os álcoois e ácidos como HBD, respetivamente.



**Figura 24** - Volume molar dos solventes eutéticos saturados com etilenoglicol e glicerol como HBD estudados em função da temperatura (T): [Ch]Cl:EG(□), [C<sub>6</sub>Ch]Br:EG(■), [C<sub>8</sub>Ch]Br:EG (■), [Ch]Cl:Gli (Δ), [C<sub>6</sub>Ch]Br:Gli(▲), [C<sub>8</sub>Ch]Br:Gli(▲).



**Figura 25** - Volume molar dos solventes eutéticos saturados com os ácidos como HBD estudados em função da temperatura (T): [Ch]Cl:AcGli(□), [C<sub>6</sub>Ch]Br:AcGli(■), [C<sub>8</sub>Ch]Br:AcGli (■), [Ch]Cl:EG (Δ), [C<sub>6</sub>Ch]Br:EG (▲), [C<sub>8</sub>Ch]Br:EG (▲).

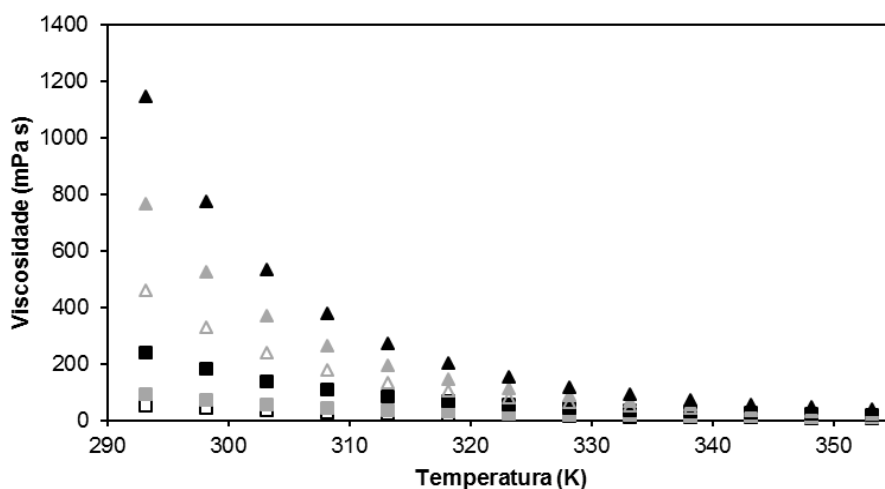
Os valores experimentais encontram-se na tabela 26 e 27 do anexo 1. A variação do volume molar com o aumento das cadeias tem a mesma tendência em todos os solventes eutéticos (secos e saturados), quer para os ácidos quer para os álcoois, ou seja, o volume molar aumenta com o aumento do comprimento da cadeia (Ch < C6 < C8).

### 3.1.2 Viscosidade e propriedades derivadas

A viscosidade é uma propriedade termofísica que tem grande influência na permeação gasosa: quanto mais viscoso for o solvente eutético mais difícil será a permeação do gás. Para a sua medição foi usado um viscosímetro *Anton Paar* na gama de temperaturas entre 293.15 K e 353.15 K e à pressão atmosférica. Dividiram-se os resultados de acordo com o teor de água existente nos solventes eutéticos. Primeiro serão apresentados os resultados para os solventes eutéticos secos e posteriormente para os saturados. Optou-se por comparar os resultados para os três HBA ([Ch]Cl, [C<sub>6</sub>Ch]Br, [C<sub>8</sub>Ch]Br) com cada HBD (glicerol, etilenoglicol, ácido levulínico e ácido glicólico) e em último caso também se comparou o HBA, [N<sub>4444</sub>]Cl, com os ácidos gordos (hexanóico, octanóico e dodecanóico).

#### 3.1.2.1 Solventes Eutéticos Secos

As viscosidades dos solventes eutéticos foram medidas nas unidades mPa.s numa gama de temperaturas de 293.15 K até 353.15 K e pressão atmosférica. Na figura 26 é possível observar um gráfico que relaciona os valores experimentais da viscosidade com a temperatura no caso dos HBD serem álcoois (etilenoglicol e glicerol). Os valores estão apresentados na tabela 28 do anexo 1.



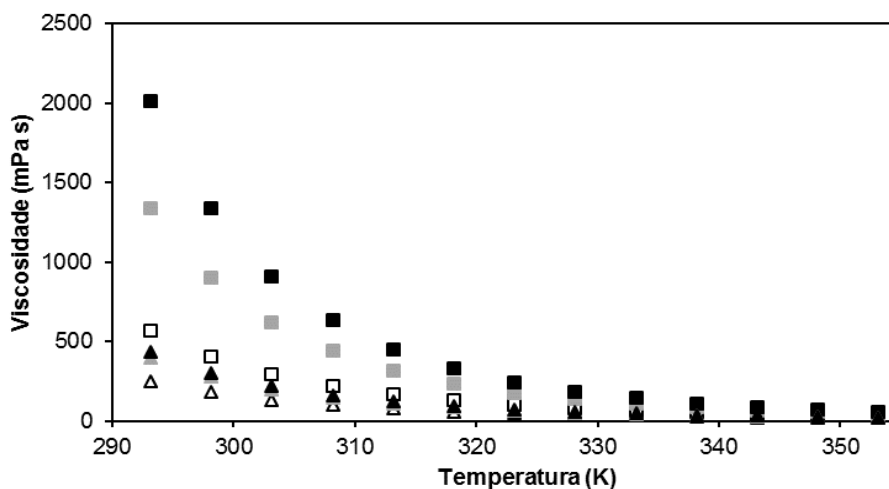
**Figura 26** – Viscosidade ( $\eta$ ) dos solventes eutéticos estudados em função da temperatura ( $T$ ): [Ch]Cl:EG(□), [C<sub>6</sub>Ch]Br:EGi(■), [C<sub>8</sub>Ch]Br:EG(■), [Ch]Cl:Gli (Δ), [C<sub>6</sub>Ch]Br:Gli(▲), [C<sub>8</sub>Ch]Br:Gli(▲).

A viscosidade diminui ao longo da temperatura para todos os SEs testados. Este facto pode estar ligado à diminuição da intensidade das interações de pontes de hidrogénio com o aumento da temperatura.<sup>73</sup>

Em relação à família dos SEs baseados em catiões derivados do catião colina ([Ch]Cl, [C<sub>6</sub>Ch]Br, [C<sub>8</sub>Ch]Br) com HBA e álcoois (glicerol e etilenoglicol) como HBD, observa-se que a viscosidade aumenta com o aumento da cadeia alquílica do catião do HBA

É de realçar o facto de os SEs que contém o etilenoglicol como HBD possuírem uma viscosidade muito mais baixa que no caso do glicerol, independentemente do comprimento da cadeia alquílica do catião do HBA. Este facto já tinha sido verificado por Harris, Robert (2008) na sua tese de doutoramento com outros HBA.<sup>90</sup>

Na figura 27 é possível observar um gráfico que relaciona os valores experimentais da viscosidade com a temperatura no caso dos HBD serem ácidos (ácido glicólico e ácido levulínico). Os valores estão apresentados na tabela 29 no anexo 1.



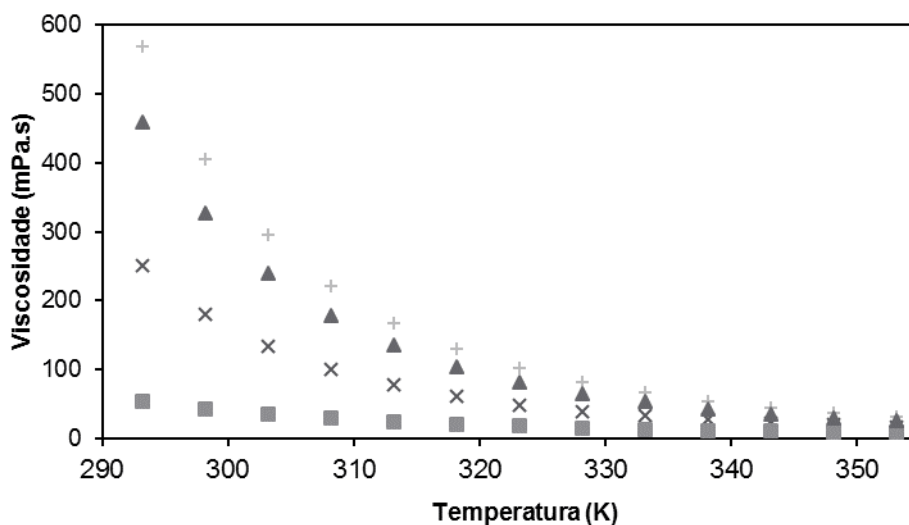
**Figura 27** – Viscosidade ( $\eta$ ) dos solventes eutéticos secos com ácido glicólico e ácido levulínico como HBD estudados em função da temperatura ( $T$ ): [Ch]Cl:AcGli(□), [C<sub>6</sub>Ch]Br:AcGli(■), [C<sub>8</sub>Ch]Br:AcGli(■), [Ch]Cl:AcLev(Δ), [C<sub>6</sub>Ch]Br:AcLev(▲), [C<sub>8</sub>Ch]Br:AcLev(▲).

No caso dos solventes eutéticos baseados em catiões derivados da colina ([Ch]Cl, [C<sub>6</sub>Ch]Br, [C<sub>8</sub>Ch]Br) com HBA em que o HBD é um ácido podemos observar o mesmo comportamento na viscosidade, ou seja, a viscosidade diminui com o aumento da temperatura. É de realçar o facto de no caso do ácido levulínico a viscosidade do [C<sub>6</sub>Ch]Br:ÁcLev e do [C<sub>8</sub>Ch]Br:ÁcLev serem muito próximas. Pode-se ainda observar que as viscosidades dos SEs com ácido levulínico como HBD são sempre menores que as dos SEs com ácido glicólico como HBD, independentemente do tamanho da cadeia do catião do HBA.

Os solventes eutéticos têm uma elevada capacidade para estabelecer pontes de hidrogénio entre os seus dois componentes, que são muito sensíveis à temperatura. No caso do glicerol existe um grupo hidroxilo adicional, pelo que é possível estabelecer pontes de hidrogénio adicionais em relação ao etilenoglicol. No entanto as interações de *London* entre as cadeias alquílicas são também responsáveis pela viscosidade dos SEs, quanto mais fortes forem maior será a viscosidade e estas aumentam com o aumento do número de carbonos na cadeia.<sup>91</sup> Este facto verifica-se nos SEs que possuem como HBD os álcoois e os ácidos.

Por outro lado, considerando o volume molar dos solventes eutéticos concluímos que estes possuem maiores viscosidades se possuírem um volume molar maior.

Na figura 28 representaram-se os valores das viscosidades em função do aumento da temperatura fixando o HBA ([Ch]Cl) e variando o HBD, etilenoglicol, glicerol, ácido levulínico e ácido glicólico.



**Figura 28** - Viscosidade dos solventes eutéticos secos com o cloreto de colina como HBA e os 4 HBD estudados em função da temperatura ( $T$ ): [Ch]Cl:AcGli(+), [Ch]Cl:AcLev(x), [Ch]Cl:EG(■), [Ch]Cl:Gli (▲).

Fixando o HBA pode observar-se a seguinte ordem para a viscosidade: [Ch]Cl:EG < [Ch]Cl:AcLev < [Ch]Cl:Gli < [Ch]Cl:AcGli.

Os valores de viscosidade foram ajustados segundo o modelo de *Vogel-Fulcher-Tammann* (VFT), descrito na equação 5.

$$\ln \eta = A_{\eta} + \frac{B_{\eta}}{(T - C_{\eta})} \quad (5)$$

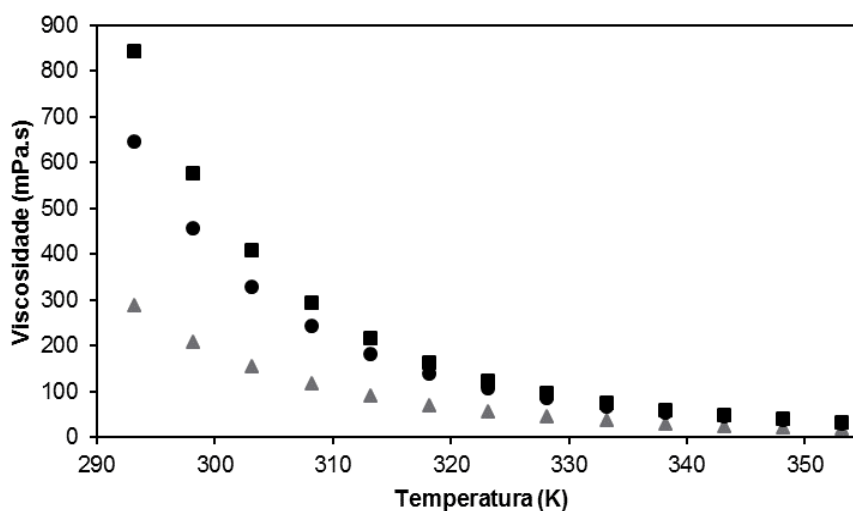
onde  $\eta$  é a viscosidade em mPa.s,  $T$  é a temperatura em K, e  $A_{\eta}$ ,  $B_{\eta}$ , e  $C_{\eta}$  são os parâmetros ajustáveis. Estes parâmetros foram ajustados aos valores experimentais.

Também é possível determinar o valor da energia de ativação ( $E_a$ ) pela equação 6.

$$E_a = R \frac{d(\ln \eta)}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = R \left( \frac{B_{\eta}}{\left(\frac{C_{\eta}^2}{T} - \frac{2C_{\eta}}{T} + 1\right)} \right) \quad (6)$$

onde a  $E_a$  é a energia de ativação expressa em  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  e o  $R$  é a constante dos gases perfeitos em  $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ .

Na figura 29 apresentam-se os valores experimentais da viscosidade ao longo da temperatura com o HBA [N<sub>4444</sub>]Cl e os ácidos gordos. Os valores estão apresentados na tabela 30 no anexo 1.



**Figura 29** - Viscosidade ( $\eta$ ) dos solventes eutéticos estudados em função da temperatura ( $T$ ): [N<sub>4444</sub>]Cl:AcHex ( $\blacktriangle$ ), [N<sub>4444</sub>]Cl:AcOct ( $\blacksquare$ ), [N<sub>4444</sub>]Cl:AcDod ( $\bullet$ ).

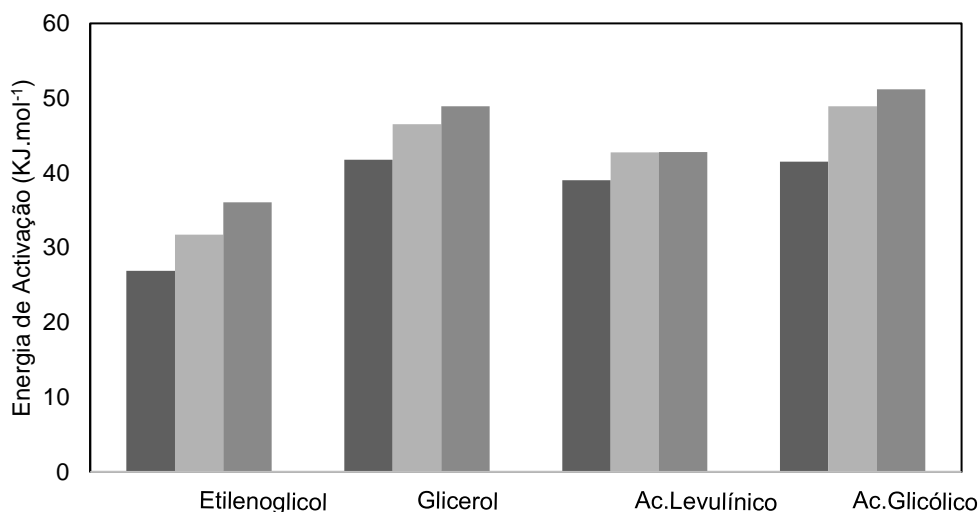
No que diz respeito ao cloreto de tetrabutilamônio, a viscosidade varia consoante a seguinte ordem: [N<sub>4444</sub>]Cl:AcHex < [N<sub>4444</sub>]Cl:AcDod < [N<sub>4444</sub>]Cl:AcOct. Esta ordem não era esperada uma vez que a viscosidade normalmente aumenta com o aumento da cadeia alquílica dos solventes.

Na tabela 12 encontram-se listados os parâmetros de ajuste da equação (5) para todos os SEs estudados assim como energia de ativação média no intervalo de temperatura estudado. Como é possível verificar pelo  $R^2$ , o método usado foi revelou bom ajuste aos dados experimentais.

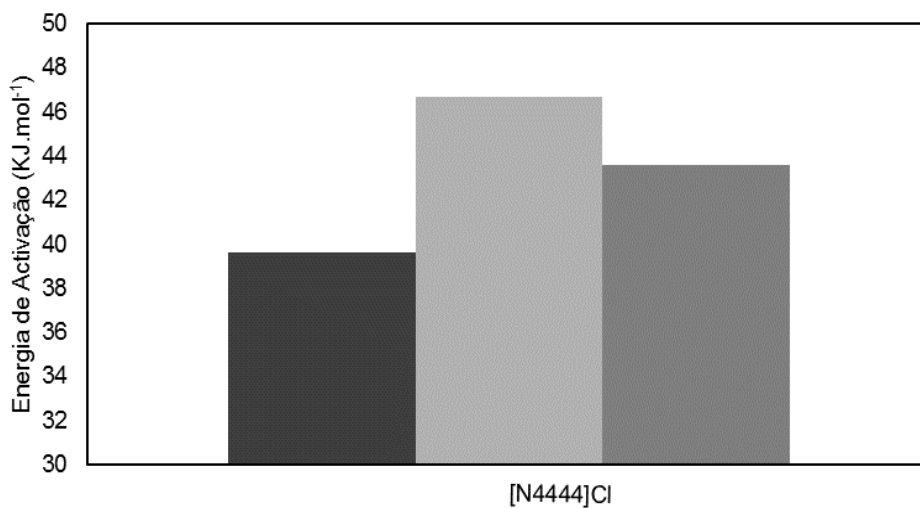
**Tabela 12** - Parâmetros de ajuste do método VFT, respetivo  $R^2$  e energia de ativação dos solventes eutéticos não saturados

HBA	HBD	Razão Molar	$A_\eta$ (mPa s)	$B_\eta$ (K)	$C_\eta$ (K)	$R^2$	$E_a$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )
[Ch]Cl			-3.03	1188.44	163.43	1.00	41.80
[C <sub>6</sub> Ch]Br	glicerol	1:2	-3.40	1274.11	166.24	1.00	46.50
[C <sub>8</sub> Ch]Br			-3.67	1387.96	163.67	1.00	48.90
[Ch]Cl			-2.40	923.29	148.33	1.00	26.90
[C <sub>6</sub> Ch]Br	etilenoglicol	1:2	-3.23	1172.69	142.06	1.00	31.80
[C <sub>8</sub> Ch]Br			-2.98	1210.93	150.20	1.00	36.10
[Ch]Cl			-2.19	858.75	181.88	1.00	39.00
[C <sub>6</sub> Ch]Br	ác levulínico	1:2	-2.61	981.69	179.02	1.00	42.76
[C <sub>8</sub> Ch]Br			-2.65	1016.81	176.59	1.00	42.80
[Ch]Cl			-2.64	1141.74	166.04	1.00	41.50
[C <sub>6</sub> Ch]Br	ác glicólico	1:1	-3.52	1387.96	163.67	1.00	48.90
[C <sub>8</sub> Ch]Br			-3.80	1513.12	160.51	1.00	51.20
	ác hexanóico		-3.22	1188.71	159.20	1.00	39.60
[N <sub>4444</sub> ]Cl	ác octanóico	1:2	-3.84	1438.08	157.24	1.00	46.70
	ác dodecanóico		-3.54	1308.44	154.94	1.00	43.60

Nas figuras 30 e 31 estão representados os gráficos da energia de ativação de cada solvente eutético.



**Figura 30** - Energia de ativação ( $E_a$ ) dos solventes eutéticos que possuem como HBA o [Ch]Cl, [C<sub>6</sub>Ch]Br e [C<sub>8</sub>Ch]Br: [Ch]Cl (■), [C<sub>6</sub>Ch]Br (■), [C<sub>8</sub>Ch]Br (■).



**Figura 31** - Energia de ativação ( $E_a$ ) dos solventes eutéticos que possuem como HBA o [N<sub>4444</sub>]Cl e como o HBD os ácidos: AcHex (■), AcOct (■), AcDod (■).

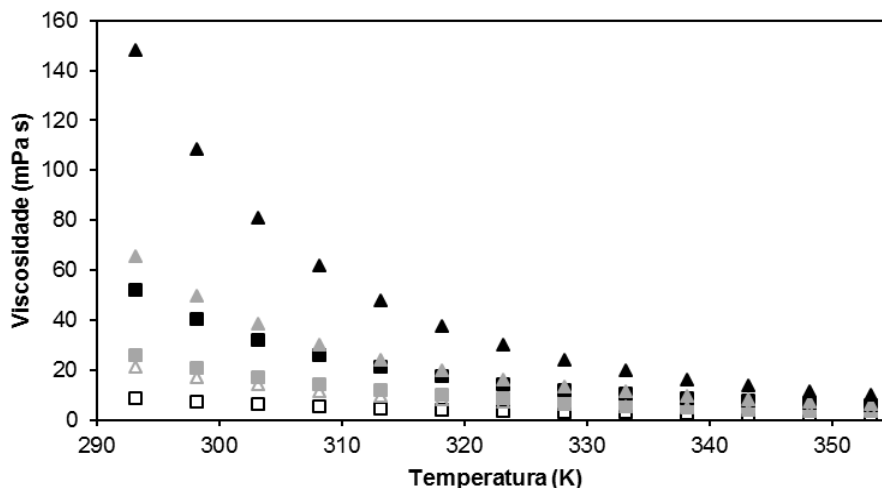
A energia de ativação pode ser usada para quantificar a dependência da viscosidade com a temperatura e a intensidade das forças intermoleculares no SE.<sup>63</sup> Quanto maior for a  $E_a$  mais difícil é para os iões moverem-se, podendo ser uma consequência do tamanho dos iões e/ou da presença de interações mais fortes dentro do fluído. Em relação ao tamanho e considerando o volume molar já calculado, concluí-se que a influência deste parâmetro não é significativa,<sup>73</sup> porque o SE [Ch]Cl:AcLev possui um grande volume molar ( $108.5 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$  a 293 K) no entanto é pouco viscoso (251.51 mPa.s a 293 K) comparando com o [Ch]Cl:AcGli (568.38 mPa.s a 293 K). Nos SEs em que o HBD é o etilenoglicol (tem menor viscosidade que o glicerol), obtemos uma energia de ativação bastante inferior à dos SEs constituídos por glicerol. A energia de ativação nos solventes eutéticos em que o HBD é o etilenoglicol e glicerol varia crescentemente da seguinte forma: [Ch]Cl < [C<sub>6</sub>Ch]Br < [C<sub>8</sub>Ch]Br.

No caso dos solventes eutéticos formados pela família do cloreto de colina e por ácidos (levulínico e glicólico) verifica-se também um aumento da energia de ativação com o aumento da cadeia do catião mas muito menos acentuado que no caso dos álcoois. Como já foi referido no caso anterior, neste também se verifica que a energia de ativação é superior no solvente eutético mais viscoso, que neste caso é o ácido glicólico. Nos SEs em que o HBA é o [N<sub>4444</sub>]Cl a energia de ativação varia consoante a sequência: [N<sub>4444</sub>]Cl:AcHex < [N<sub>4444</sub>]Cl:AcDod < [N<sub>4444</sub>]Cl:AcOct.

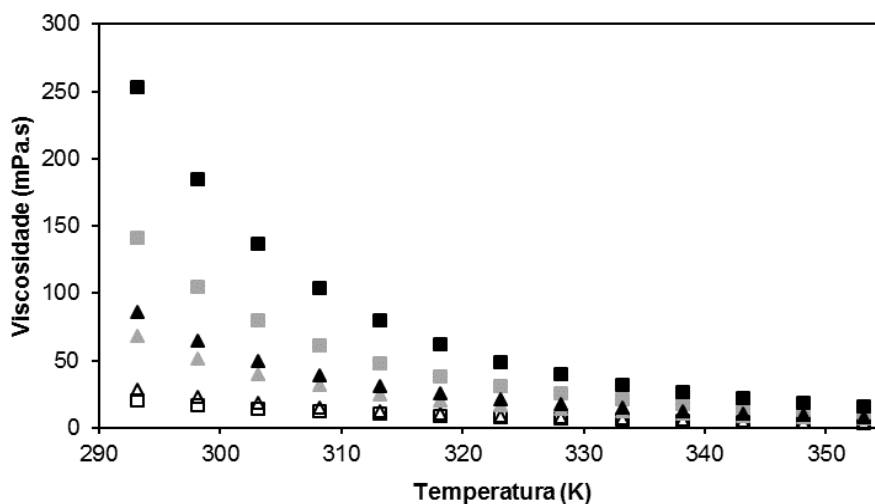
A viscosidade é mais elevada em solventes que possuam uma energia coesiva maior, sugerindo que as ligações de hidrogénio são mais fortes e conseqüentemente a energia de ativação é maior. Por este motivo é que os solventes mais viscosos possuem energias de ativação elevadas.<sup>84</sup>

### 3.1.2.2 Saturados

As figuras 32 e 33 representam os valores experimentais da viscosidade ao longo do aumento da temperatura. Os valores estão apresentados na tabela 31 e 32 no anexo 1.



**Figura 32** - Viscosidade ( $\eta$ ) dos solventes eutéticos saturados estudados em função da temperatura ( $T$ ): [Ch]Cl:EG(□), [C<sub>6</sub>Ch]Br:EG(■), [C<sub>8</sub>Ch]Br:EG(▣), [Ch]Cl:Gli (Δ), [C<sub>6</sub>Ch]Br:Gli(▲), [C<sub>8</sub>Ch]Br:Gli(▴).



**Figura 33** - Viscosidade ( $\eta$ ) dos solventes eutéticos saturados estudados em função da temperatura ( $T$ ): [Ch]Cl:AcGli(□), [C<sub>6</sub>Ch]Br:AcGli(■), [C<sub>8</sub>Ch]Br:AcGli(▣), [Ch]Cl:AcLev (Δ), [C<sub>6</sub>Ch]Br:AcLev(▲), [C<sub>8</sub>Ch]Br:AcLev(▴).

Os solventes eutéticos saturados possuem viscosidades muito inferiores comparativamente aos secos. A diminuição da viscosidade com o aumento da quantidade de água sugere que o solvente eutético estabelece ligações de pontes de hidrogénio com a água, quebrando ligações intermoleculares entre duas ou mais “moléculas” de solventes eutético ou mesmo quebrando as ligações entre o HBA e HBD. Assim a energia coesiva do sistema diminui, diminuindo a viscosidade, conseqüentemente.<sup>92</sup>

De salientar que a água absorvida pelos solventes eutéticos não altera a tendência da viscosidade com o aumento da temperatura tanto no caso dos alcoois como no caso dos ácidos como HBD.

A dependência da viscosidade dos solventes eutéticos saturados com a temperatura foi estudada pela mesma equação 5 e os resultados encontram-se listados na tabela 13.

**Tabela 13** - Parâmetros de ajuste do método VFT, respectivo  $R^2$  e energia de ativação dos solventes eutéticos saturados

HBA	HBD	Razão Molar	$A_\eta$ (mPa.s)	$B_\eta$ (K)	$C_\eta$ (K)	$R^2$	$E_a$ (KJ.mol <sup>-1</sup> )
[Ch]Cl			-2.86	798.93	158.09	1.00	26.2
[C <sub>6</sub> Ch]Br	glicerol	1:2	-3.05	908.83	167.61	1.00	33.8
[C <sub>8</sub> Ch]Br			-4.30	1352.25	147.63	1.00	39.1
[Ch]Cl			-3.34	921.22	125.71	1.00	20.9
[C <sub>6</sub> Ch]Br	etilenoglicol	1:2	-3.03	883.88	152.56	1.00	27.1
[C <sub>8</sub> Ch]Br			-3.78	1184.03	139.88	1.00	31.3
[Ch]Cl			-2.48	714.88	170.49	1.00	27.6
[C <sub>6</sub> Ch]Br	ác Levulínico	1:2	-2.53	774.38	178.51	1.00	33.5
[C <sub>8</sub> Ch]Br			-2.57	831.33	174.91	1.00	34.1
[Ch]Cl			-3.03	937.81	138.06	1.00	24.3
[C <sub>6</sub> Ch]Br	ác Glicólico	1:1	-2.91	986.16	167.67	1.00	36.6
[C <sub>8</sub> Ch]Br			-3.85	1330.86	151.34	1.00	40.2

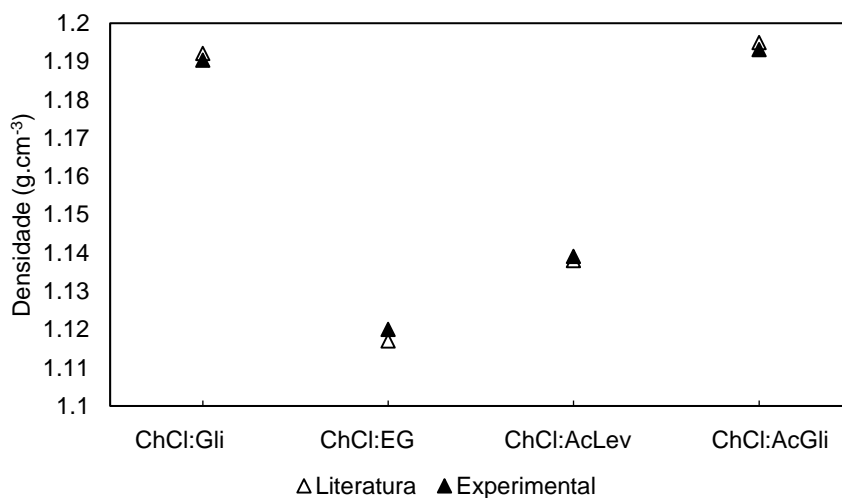
A energia de ativação diminui significativamente na presença de água, o que era esperado uma vez que a água influencia bastante a viscosidade dos solventes eutéticos. Apesar da energia de ativação ser influenciada pela água, a sua tendência com o aumento da cadeia alquílica do catião do HBA é a mesma no caso dos solventes saturados e secos, ou seja, aumenta com o aumento da cadeia no HBA. Na presença da água é necessária menos energia, promovendo um fluxo mais fácil. Por este motivo é compreensível que os SEs sejam muitas vezes utilizados como solventes através de soluções aquosas.<sup>73</sup>

### 3.2 COMPARAÇÃO DOS DADOS EXPERIMENTAIS COM A LITERATURA

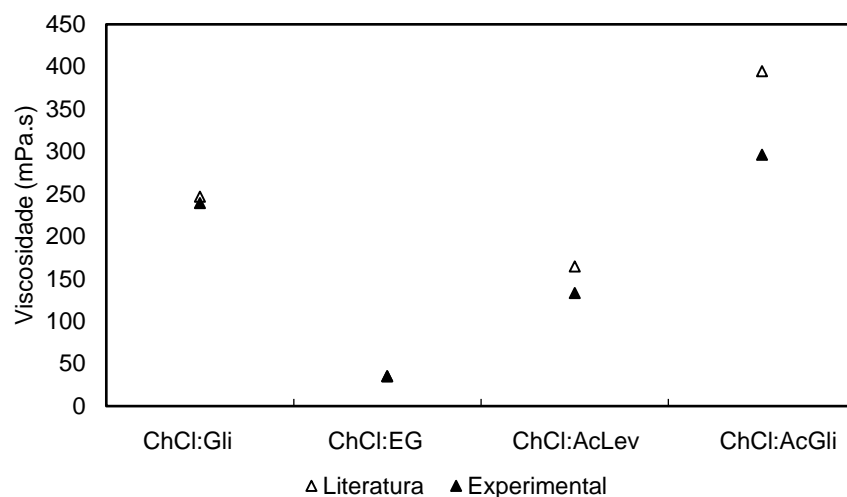
Como as propriedades termofísicas dos solventes eutéticos ainda estão em estudo, apenas foi possível encontrar alguns valores de densidades, viscosidades e energia de ativação. Os valores encontrados na literatura para a viscosidade estão à temperatura de 303.15 K e à pressão atmosférica. Em relação aos valores de densidade, estes foram comparados à temperatura de 298.15 K com exceção do solvente eutético [Ch]Cl:EG que se encontrava na literatura a 293.15 K e pressão atmosférica. Por último, a energia de ativação encontra-se na literatura entre as temperaturas 293.15 K até 348.15 K com exceção do [Ch]Cl:EG que se encontra de 298.15 K até 328.15 K e pressão atmosférica. Os valores estão representados nos gráficos das figuras 34, 35 e 36. Na tabela 14 encontram-se listados os valores de literatura assim como os valores experimentais.<sup>68,90</sup>

**Tabela 14** - Valores experimentais e de literatura da densidade, viscosidade e energia de ativação.<sup>68,90</sup>

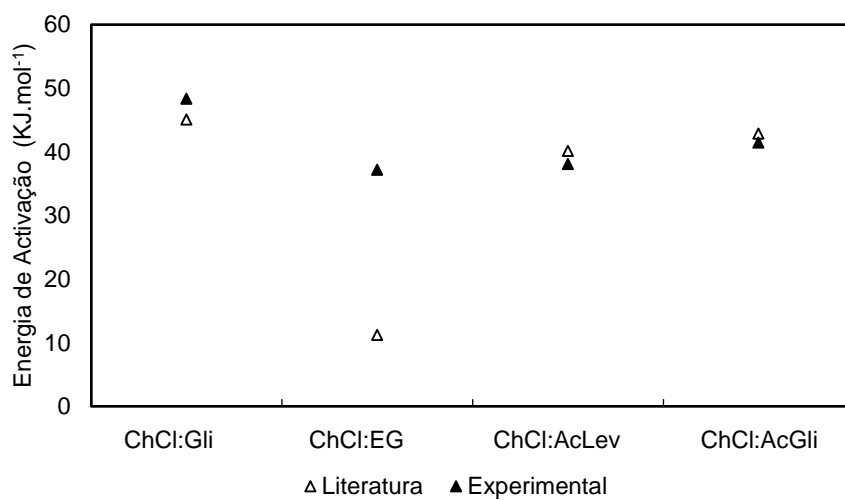
	Densidade (g.cm <sup>-3</sup> )		Viscosidade (mPa.s)		E ativação (KJ.mol <sup>-1</sup> )	
	T= 298.15 K		T= 303.15 K		T = 293.15–328.15	
ChCl:Gli	Literatura	Experimental	Literatura	Experimental	Literatura	Experimental
	1.1921	1.1904	246.79	239.21	45.1	48.39
ChCl:EG	T=293.15 K		T= 303.15 K		T = 298–328	
	Literatura	Experimental	Literatura	Experimental	Literatura	Experimental
	1.117	1.120	35	35	11.26	37.18
ChCl:AcLev	T= 298.15 K		T= 303.15 K		T = 293-248	
	Literatura	Experimental	Literatura	Experimental	Literatura	Experimental
	1.138	1.139	164.5	133.35	40.19	38.1
ChCl:AcGli	T= 298.15 K		T= 303.15 K		T = 293-248	
	Literatura	Experimental	Literatura	Experimental	Literatura	Experimental
	1.195	1.193	394.8	296.21	42.88	41.5



**Figura 34** – Comparação dos valores de densidade experimentais (▲) e de literatura (Δ)



**Figura 35** – Comparação dos valores de viscosidades experimentais (▲) e de literatura (Δ)



**Figura 36** – Comparação dos valores da energia de ativação experimentais (▲) e de literatura (Δ)

Como é possível observar os dados experimentais estão bastante próximos dos dados da literatura, com exceção da energia de ativação do solvente eutético [Ch]Cl:EG.

### 3.3 ABSORÇÃO DE ÁGUA

Foi realizado o teste da absorção de água com o objetivo de determinar qual seria a quantidade de água máxima absorvida pelos solventes eutéticos nas condições de humidade relativa de 52 %, 24.5 °C e pressão atmosférica. Os resultados obtidos encontram-se listados na tabela 15.

**Tabela 15** - Água absorvida pelos solventes eutéticos no ponto de saturação

HBA	HBD	Razão Molar	m água absorvida (g)
[Ch]Cl			0.9572
[C <sub>6</sub> Ch]Br	glicerol	1:2	0.5142
[C <sub>8</sub> Ch]Br			0.4600
[Ch]Cl			1.0649
[C <sub>6</sub> Ch]Br	etilenoglicol	1:2	0.4959
[C <sub>8</sub> Ch]Br			0.4002
[Ch]Cl			0.7287
[C <sub>6</sub> Ch]Br	ác levulínico	1:2	1.0661
[C <sub>8</sub> Ch]Br			0.3826
[Ch]Cl			0.4402
[C <sub>6</sub> Ch]Br	ác glicólico	1:1	0.3276
[C <sub>8</sub> Ch]Br			0.3010

Foram calculados os valores da percentagem mássica e o número de moles do SE e da água em cada caso. A percentagem de água no ponto de saturação faz-se usando o valor da quantidade de água no ponto de saturação ( $m_{sat}$ ), a massa de solvente eutético após a secagem ( $m_{SE}$ ) através seguinte equação:

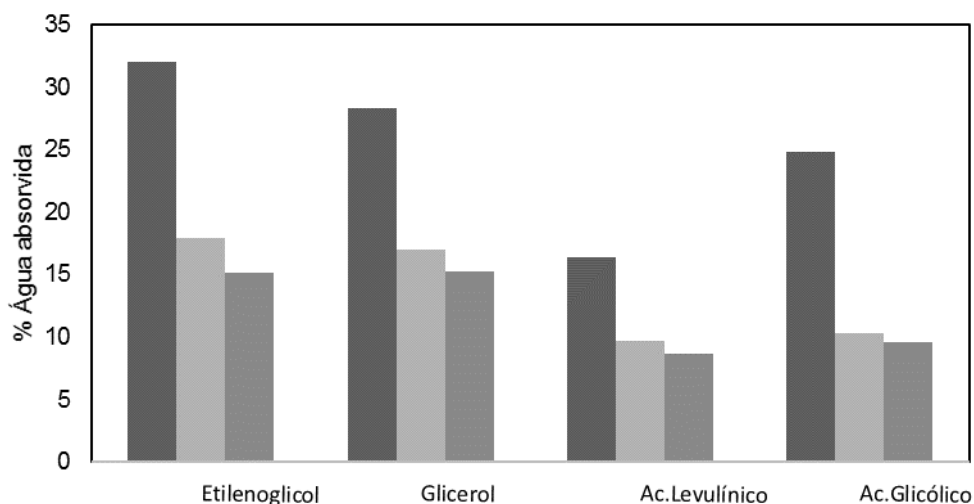
$$\% \text{ Água no pto saturação} = \frac{m_{sat}}{m_{SE}} \times 100 \quad (7)$$

Na tabela 16 apresentam-se os valores das percentagens de água calculadas, em massa, no ponto de saturação do solvente eutético. De modo a confirmar a percentagem mássica de água existente nos SEs saturados foi determinado o seu valor através do aparelho *Karl Fisher*.

**Tabela 16** - Quantidades de água existente no solvente eutético saturado

	% mássica		Nº moles		Fração molar		% água no ponto saturação	% Karl Fisher
	SEs	água	SEs	água	SEs	água		
[Ch]Cl:Gli	75.51	24.49	0.03	0.05	0.35	0.65	32.44	28.3
[Ch]Cl:EG	73.37	26.52	0.03	0.06	0.37	0.63	36.29	32.0
[C <sub>6</sub> Ch]Br:Gli	73.31	14.84	0.02	0.03	0.41	0.59	17.58	17.0
[C <sub>6</sub> Ch]Br:EG	73.18	14.39	0.02	0.03	0.46	0.54	17.06	17.9
[C <sub>8</sub> Ch]Br:Gli	73.34	13.48	0.02	0.03	0.43	0.57	15.70	15.2
[C <sub>8</sub> Ch]Br:EG	72.14	11.94	0.02	0.02	0.478	0.522	14.52	15.1
[Ch]Cl:AcLev	83.94	16.06	0.03	0.04	0.43	0.57	19.90	16.41
[Ch]Cl:AcGli	79.48	20.52	0.04	0.06	0.39	0.61	28.60	24.81
[C <sub>6</sub> Ch]Br:AcLev	90.57	9.43	0.02	0.02	0.52	0.48	10.89	9.74
[C <sub>6</sub> Ch]Br:AcGli	91.45	8.55	0.03	0.02	0.54	0.46	10.43	10.26
[C <sub>8</sub> Ch]Br:AcLev	91.50	8.50	0.02	0.02	0.53	0.47	9.79	8.68
[C <sub>8</sub> Ch]Br:AcGli	91.27	8.73	0.02	0.02	0.51	0.49	10.64	9.55

Na figura 37 representaram-se os valores obtidos no *karl Fisher* em percentagem mássica para cada SE.



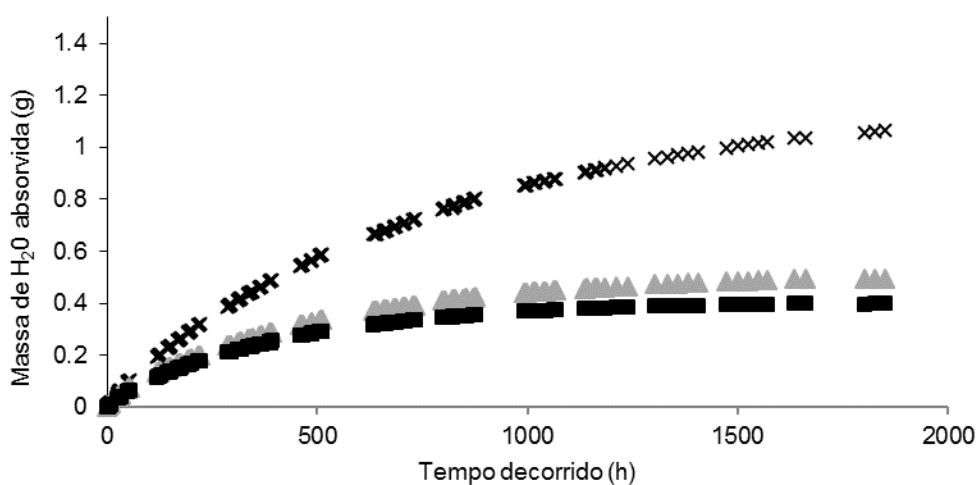
**Figura 37** - Valores da percentagem de água existente no ponto de saturação dos SEs obtidos no *karl Fisher* em que o HBA são: [Ch]Cl (■), [C<sub>6</sub>Ch]Br (▒), [C<sub>8</sub>Ch]Br (░).

É possível relacionar a viscosidade e a hidrofobicidade dos SEs para o caso dos ácidos carboxílicos como HBD. Verifica-se que o [Ch]Cl:AcLev é mais hidrofóbico (o teor de água absorvido é menor) e a sua viscosidade é menor e conseqüentemente a mobilidade entre os iões é maior. Esta relação também foi observada no trabalho realizado por Florindo *et al.*,<sup>73</sup> onde o ponto de saturação de SEs baseados em cloreto de colina e ácidos carboxílicos como HBD foi determinado à pressão atmosférica e temperatura e humidade relativa ambiente.

Considerando os álcoois como HBD verifica-se, contrariamente ao que é observado nos ácidos carboxílicos, que o [Ch]Cl:EG que possui menor viscosidade que o [Ch]Cl:Gli absorve mais água por isso é menos hidrofóbico.

Em todos os SEs estudados, quer nos ácidos carboxílicos como nos álcoois verifica-se que a hidrofobicidade varia consoante a ordem: [Ch]Cl < [C<sub>6</sub>Ch]Br < [C<sub>8</sub>Ch]Br sendo que o [C<sub>8</sub>Ch]Br é o mais hidrofóbico.

Nas figuras 38 até 41 observam-se os valores experimentais da massa de água absorvida ao longo do tempo até atingir o equilíbrio. Pode-se observar que os SEs com cadeias mais curtas atingem mais rapidamente a saturação, como era de esperar uma vez que são mais hidrofílicos



**Figura 38** - Quantidade de água absorvida ao longo do tempo: [Ch]Cl:EG (x), [C<sub>6</sub>Ch]Br:EG (▲), [C<sub>8</sub>Ch]Br:EG (■)

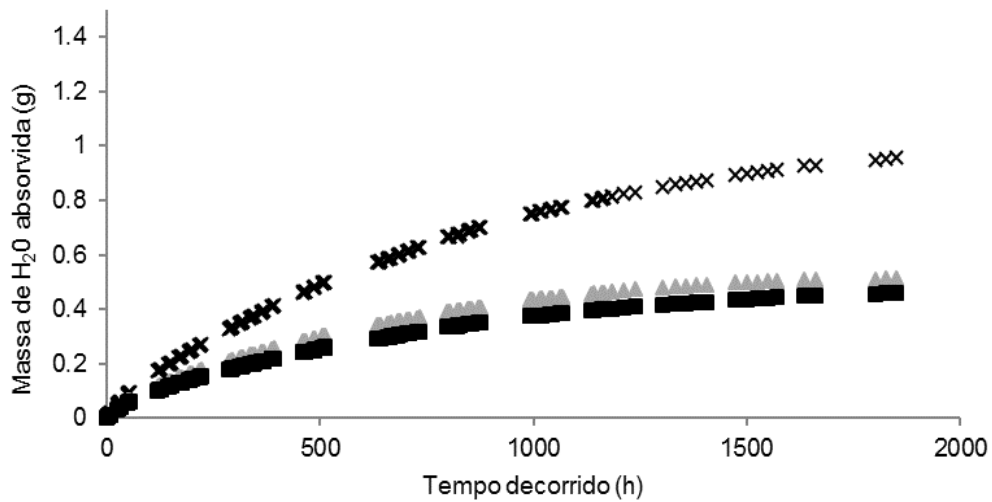


Figura 39 - Quantidade de água absorvida ao longo do tempo: [Ch]Cl:Gli (x), [C<sub>6</sub>Ch]Br:Gli (▲), [C<sub>8</sub>Ch]Br:Gli (■)

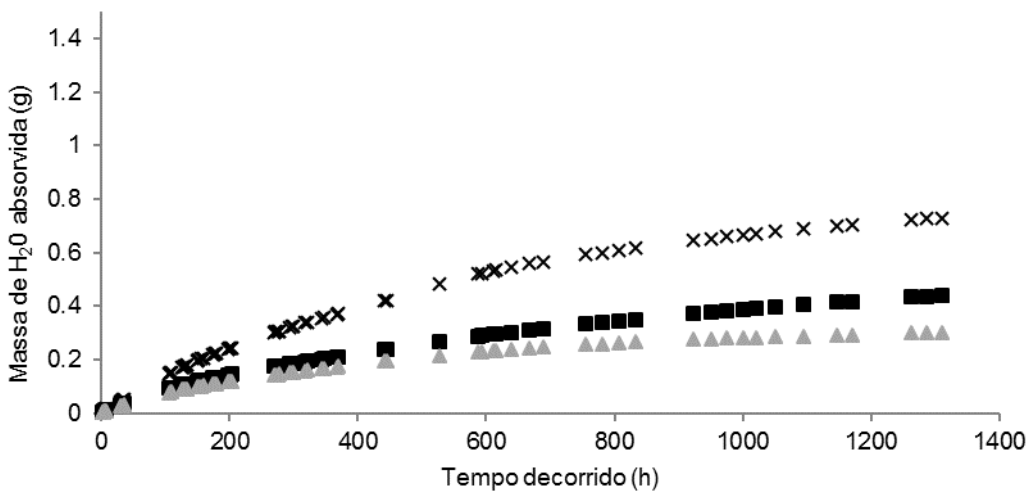


Figura 40 - Quantidade de água absorvida ao longo do tempo: [Ch]Cl:AcGli (x), [C<sub>6</sub>Ch]Br:AcGli (▲), [C<sub>8</sub>Ch]Br:AcGli (■)

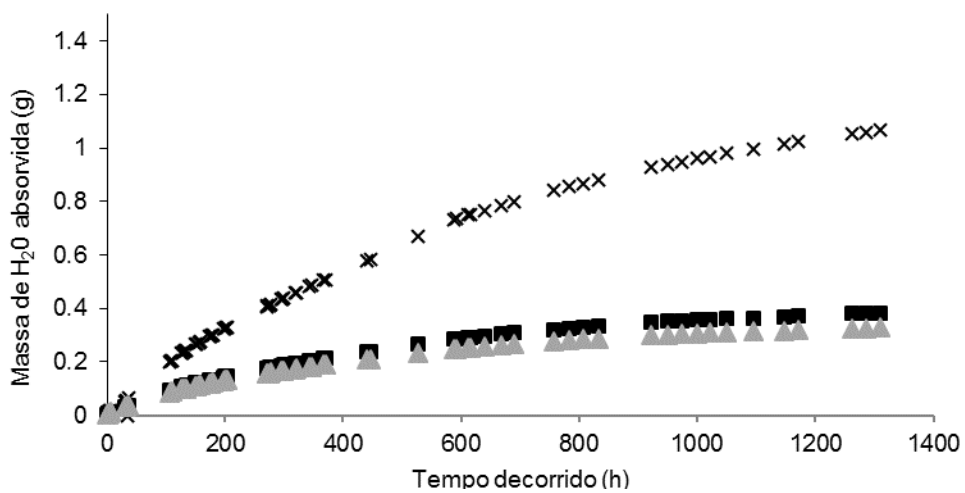


Figura 41 - Quantidade de água absorvida ao longo do tempo: [Ch]Cl:AcLev (x), [C<sub>6</sub>Ch]Br:AcLev (▲), [C<sub>8</sub>Ch]Br:AcLev (■)



### 4.1 TRANSPORTE DE GÁS ATRAVÉS DE MEMBRANAS

Este mecanismo é descrito em três fases: primeiro ocorre a absorção ou adsorção do gás na membrana, seguidamente ocorre a difusão, descrita pela lei de *Fick*, do absorvido criando um gradiente de concentração, e por último ocorre uma dessorção do gás no lado de baixo da membrana.<sup>94</sup> Para definir o mecanismo de solução-difusão devem ser consideradas duas suposições. A primeira é que os gases em ambos os lados da membrana estão em equilíbrio com o material de membrana na interface, fazendo com que as taxas de adsorção e dessorção na membrana de interface sejam muito mais elevadas do que a taxa de difusão através da membrana.<sup>52</sup> O estado de equilíbrio é descrito pela lei de Henry.<sup>95</sup> A segunda suposição é que as diferenças de concentração e de pressão através das membranas são apenas dependentes do gradiente de concentração das várias espécies de permeados dissolvidos dentro da membrana.<sup>94</sup>

### 4.2 PERMEABILIDADE E DIFUSIVIDADE

A principal propriedade das membranas usadas para permeação de gases é a capacidade de controlar a permeação de diferentes espécies.<sup>94</sup> O transporte de gás através de uma membrana líquida ocorre de acordo com um mecanismo de transferência de massa denominado solução-difusão, onde a permeabilidade ( $P$ ) depende de dois fatores: um termo termodinâmico, solubilidade ( $S$ ), caracterizando o número de moléculas de gás sorvido, um termo cinético, difusividade ( $D$ ), caracterizado pela mobilidade das moléculas de gás à medida que se difundem através da membrana.<sup>96</sup>

O método testado neste trabalho para a determinação simultânea da permeabilidade e da difusividade foi o *time-lag*, um método integral que é baseado na variação da pressão.<sup>97</sup>

A permeabilidade é calculada a partir da espessura da membrana  $l$ , o  $\Delta p$  é a queda de pressão transmembranar e  $J$  é o volume de fluxo de gás no estado estacionário que passa através da membrana.

$$P = J \times \frac{l}{\Delta p} \quad (8)$$

A difusividade do gás ( $D$ ) é obtida a partir do *time-lag* ( $\theta$ ) do gás através da membrana, parâmetro que pode ser obtido usando a equação 9.

$$D = \frac{l}{6\theta} \quad (9)$$

A solubilidade dos gases é calculada pela equação 10 (difusão de *Fick*), onde a permeabilidade (*P*) está relacionada com a solubilidade (*S*) e difusibilidade (*D*) de cada um dos gases através da membrana. <sup>96</sup> O coeficiente de difusão dos gases está normalmente relacionado com o diâmetro da molécula de gás e o coeficiente de solubilidade segue o comportamento da lei de *Henry*.<sup>98</sup>

$$P = S \times D \quad (10)$$

Em que *P* é a permeabilidade em *barrer*, *S* é a solubilidade em cm<sup>3</sup> (STP) cm<sup>-3</sup>cm Hg<sup>-1</sup> e *D* é a difusividade em cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup> <sup>96</sup>

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

### 4.3 MÉTODO TIME-LAG

O parâmetro *time-lag* é obtido a partir da diferença de tempo entre o momento em que o permeado entra na membrana e o momento em que o fluxo das espécies que difundem atinge um estado estacionário de permeação.<sup>99</sup> Este método denomina-se por *time-lag* porque está associado diretamente com um atraso que existe entre a perturbação na pressão no lado da câmara de permeação e o registo dessa perturbação na análise de variação de pressão na câmara de permeado. A curva que está na figura 42 representa uma resposta típica a um ensaio utilizando o método *time-lag*.

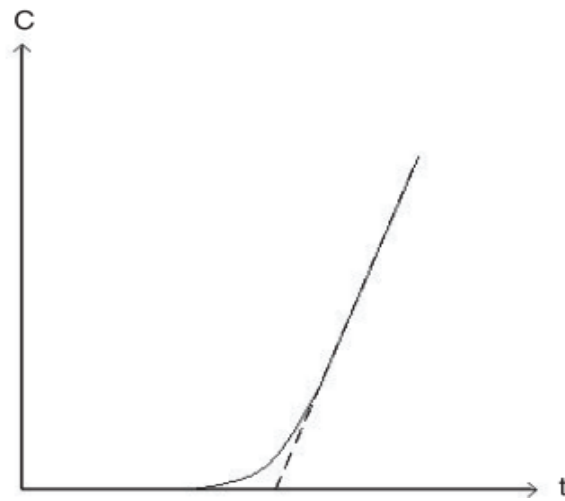


Figura 42 - Curva típica de *time-lag* ao longo do tempo.<sup>108</sup>

O declive da curva está relacionado com a permeabilidade da membrana, enquanto que o *time-lag* (o tempo na interseção da linha tangente com a abcissa) está relacionada com a difusão das espécies através da membrana.

Inicialmente a resposta é não linear, significa que o gás está a atravessar a membrana. Após algum tempo de ensaio a transferência de massa torna-se constante e a resposta passa a ser linear, como se vê na figura 42.

#### 4.4 PREPARAÇÃO DAS MEMBRANAS DE SEs SUPORTADOS

Para preparar as membranas líquidas suportadas, foram usados filtros de membranas porosas Omnipore de tetrafluoroetileno (PTFE) hidrofílico, fornecidos por MerckMillipore, com um tamanho de poro de 0.2  $\mu\text{m}$  e uma espessura média de 65  $\mu\text{m}$ . Este material foi escolhido porque apresenta um bom compromisso entre as propriedades mecânicas e a estabilidade química, isto é, a sua elevada cristalinidade confere rigidez ao PTFE e este resiste a vários agentes químicos ou solventes numa gama alargada de temperaturas (até 260°C).<sup>100</sup>

Para obter uma boa impregnação do solvente eutético foi necessário assegurar que os poros das membranas ficaram todos preenchidos com os SEs testados. Antes do procedimento de impregnação, preparou-se 1 mL do SE desejado, o qual foi previamente seco numa linha de vácuo de forma a minimizar ao máximo o seu teor em água. A membrana polimérica porosa foi previamente introduzida numa câmara de vácuo durante uma hora com o objetivo de remover aos gases atmosféricos dos poros da membrana. Seguidamente e com o auxílio de uma seringa introduziu-se o SE no topo da membrana tendo o cuidado de cobrir toda a sua superfície. A membrana permaneceu novamente sob vácuo durante mais uma hora. No final do processo, verificou-se que a membrana ficou transparente e com um aspeto “molhado”, o que significa que o SE se encontra aparentemente bem impregnado. Finalmente, a membrana de SE impregnada foi retirada da câmara de vácuo e o excesso de SE foi removido das superfícies da membrana porosa com o auxílio de papel absorvente.

#### 4.5 MEDIÇÃO DA PERMEÇÃO E DIFUSÃO DO CO<sub>2</sub> ATRAVÉS DAS MEMBRANAS DE SES SUPORTADOS

A permeabilidade e a difusividade do CO<sub>2</sub> através das membranas de SEs suportados foram medidas usando um aparelho de *time-lag*. Na figura 43 está representado o esquema do aparelho usado.<sup>97</sup>

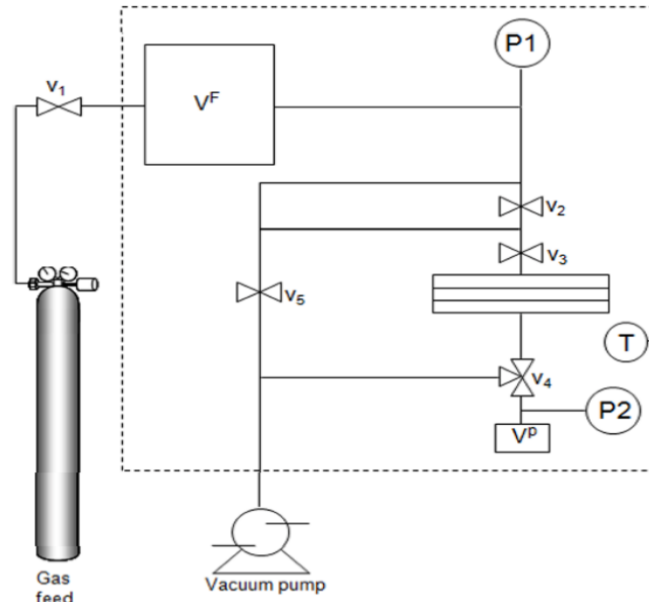


Figura 43 - Esquema representativo do aparelho *time-lag*

O *time-lag* é composto por dois tanques de aço inoxidável, um contendo o gás de alimentação com 5 dm<sup>3</sup> ( $V^F$ ) e outro reservado para o gás permeado com  $34.2 \pm 0.2$  cm<sup>3</sup> ( $V^P$ ), ambos ligados à célula de permeação com 13.9 cm<sup>2</sup> de área efetiva.

A célula de permeação é composta por um disco altamente poroso, em cima do qual foi colocada a membrana preparada, que tem como finalidade proporcionar estabilidade mecânica. Para selar o interior da célula de permeação introduziu-se um O-ring de EPDM.

Foram usados dois sensores de pressão controlada, um no tanque de alimentação (S-10 WIKA, 600 kPa  $\pm$  0.05% FS, P1) e outro no tanque do permeado com uma elevada precisão (MKS e-Baratron, Ref. 628C, 13.33 kPa, 0.001% FS, P2) para medir as variações de pressão. A temperatura foi monitorizada por um multímetro *Agilent*, modelo 34970 com 6 dígitos, através de *software* apropriado da *Agilent BenchLink*.

Foi utilizada uma garrafa de CO<sub>2</sub> fornecida por *Air Liquid* (99.99% de pureza) para permitir o enchimento dos tanques  $V^F$  no início do ensaio. Este gás foi utilizado sem purificação adicional. A garrafa está montada no sistema de forma a permitir o enchimento do depósito de alimentação para termostatização do gás através da válvula V1.

Antes de introduzir o gás, a membrana foi submetida a condições de vácuo no interior da célula de permeação durante 12 horas, para garantir que a concentração do lado do permeado fosse praticamente nula, antes do ensaio (V2 válvula fechada; válvulas V3 e V4 abertas).

A bomba usada para garantir as condições de vácuo foi uma bomba de vácuo rotativa (*BOC Edwards, RV3*).

Após isolar o vácuo (fecha-se V4 e V5), introduziu-se o gás no sistema (abrir V2 e V3), até chegar à pressão desejada. Foram realizados vários ensaios com a mesma membrana, com o objetivo de verificar se os resultados seriam ou não reproduzíveis, pois caso não o fossem não seria possível determinar as propriedades de transporte desejadas. Entre as experiências, a membrana foi desgaseificada em condições de vácuo até atingir pressões inferiores a 0.001 bar.

<sup>101</sup> As medições experimentais foram realizadas a 293.15 K com uma pressão inicial de 1 bar.

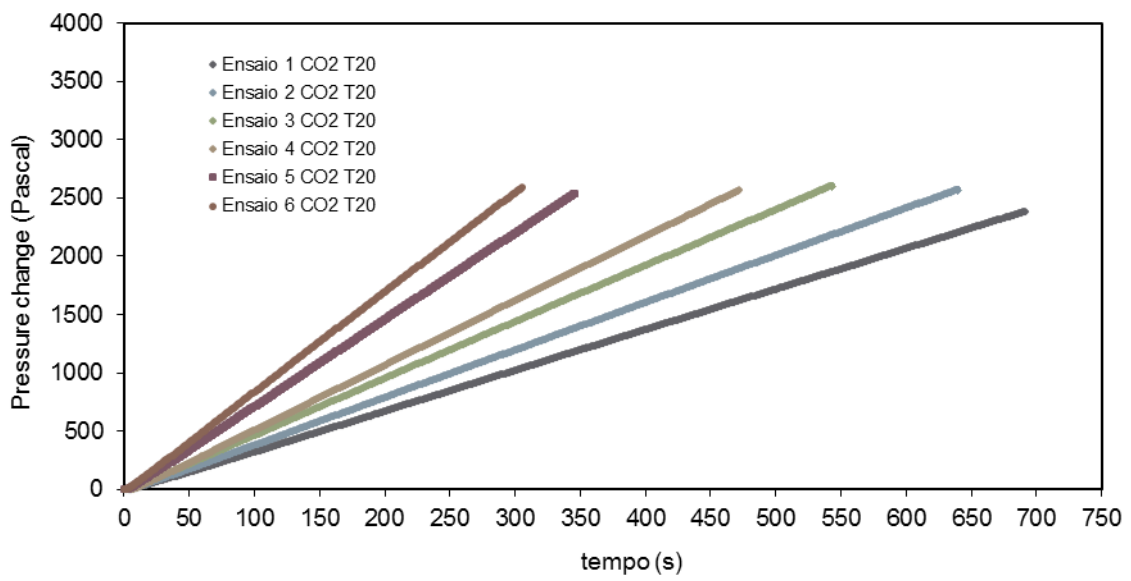
#### 4.6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os SEs testados foram: [Ch]Cl:Gli (em que foram realizados 2 ensaios), o [C<sub>6</sub>Ch]Br:EG (em que foram realizados 2 ensaios), o [Ch]Cl:Ureia e o [Ch]Cl:EG. Na tabela 17 estão enumeradas as várias tentativas efetuadas para determinar a permeabilidade do CO<sub>2</sub> nas respetivas membranas de SE suportadas e o resultado obtido para cada caso.

Com os resultados obtidos no *time-lag* é apenas possível representar os valores da variação de pressão em função do tempo. Para todas as membranas de SEs testadas, verificou-se que resultados dos diversos ensaios não são reprodutíveis, e sendo assim não foi possível determinar a permeabilidade e a difusividade ao CO<sub>2</sub>, e conseqüentemente também não foi possível calcular valores de solubilidade. Os resultados mostram que à medida que se realizam ensaios consecutivos na mesma membrana de SE suportado, o *time-lag* vai sendo cada vez menor, enquanto que o declive da reta da variação da pressão em função do tempo vai sendo cada vez maior, tal como pode ser observado na figura 44, onde estão representados a título de exemplo os ensaios realizados com o SE [Ch]Cl:Gli. Como possível explicação para este comportamento há que ter em conta que a membrana está sujeita a condições de vácuo, que podem romper as ligações de hidrogénio do SE ao longo do tempo de exposição e fazer com este se decomponha aos poucos. Isto justifica o facto dos ensaios não serem reprodutíveis e de se verificar que o declive da variação de pressão é cada vez maior à medida que os ensaios avançam. Assim, conclui-se neste trabalho que não é possível determinar as propriedades de transporte e a eficiência de separação de membranas de SEs suportados através deste equipamento onde está implementado o método de *time-lag*.

**Tabela 17** – Membranas de SEs suportados que foram preparadas e testados no aparelho de *time-lag*.

		% Água	Resultado obtido
[Ch]Cl:Gli	1ªtentativa	0.28	A membrana não ficou bem impregnada
	2ªtentativa	0.31	Não foram obtidos resultados reprodutíveis para os ensaios realizados no <i>time-lag</i>
[Ch]Cl:EG	1ªtentativa	-	O SE precipitou na linha de vácuo
	2ªtentativa	0.96	O SE formou cristais à superfície da membrana que estava na câmara de vácuo durante o processo de impregnação
[C <sub>6</sub> Ch]Br:EG	1ªtentativa	0.09	Não foram obtidos resultados reprodutíveis para os ensaios realizados no <i>time-lag</i>
	2ªtentativa	0.17	Não foram obtidos resultados reprodutíveis para os ensaios realizados no <i>time-lag</i>
[Ch]Cl:Ureia	1ªtentativa	1.27	Não foi possível impregnar totalmente membrana com este SE, mesmo depois de permanecer na câmara de vácuo durante 24 h



**Figura 44** - Variação da permeação da pressão em função do tempo para os ensaios realizados com membrana de [Ch]Cl:Gli na proporção de 1:2 suportado.

As experiências para determinação da solubilidade do gás e do coeficiente de difusão foram realizadas por monitorização da evolução da queda de pressão com o tempo, que está relacionado com a absorção do gás pela película fina dos solventes eutéticos (método do thin film liquid).<sup>102</sup> O esquema experimental encontra-se representado na figura 45.<sup>103</sup>

Este método tem por base a difusão unidimensional de um gás num filme de solvente eutético; possuindo a vantagem de conseguir determinar a solubilidade e a difusividade numa única experiência. Existem dois compartimentos, a câmara de gás (CG) e o de absorção (CA). Em primeiro lugar é introduzido azoto no compartimento de gás para verificar se existem fugas de gás. Após a verificação de que não existem fugas introduz-se o CO<sub>2</sub> no CG e coloca-se cerca de 0.5 g de solvente eutético no compartimento de absorção com as três válvulas fechadas. Em seguida, a CG é pressurizado até uma pressão de valor constante (0.7 bar) do gás e fechada a válvula 1 e 2. Abrindo a válvula 3 o gás que se encontra no CG vai ser expandido para o CA e é suposto verificar-se uma queda de pressão no sistema ao longo do tempo através de um transdutor de pressão (Druck, PDCR 910 modelo, Inglaterra). Esta queda de pressão significa que o solvente está a absorver o gás, como é desejado. As experiências foram realizadas a 303.15 K dentro de um banho de água termoestático (Julabo, Modelo EH, Alemanha). A solubilidade e a difusividade do gás em solventes eutéticos são estimadas, ajustando a queda de pressão ao longo do tempo ao modelo de difusão unidimensional, usando o método dos mínimos quadrados não linear. Neste modelo considera-se que as propriedades tais como a viscosidade e a densidade do solvente são constantes para uma dada temperatura.<sup>102-104</sup>

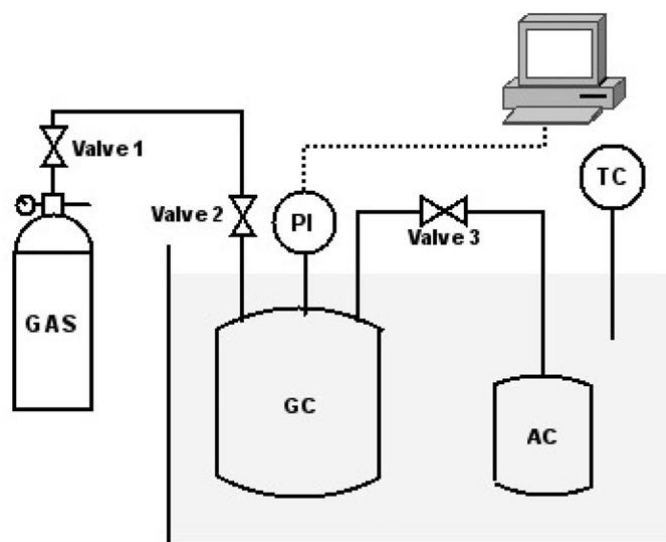


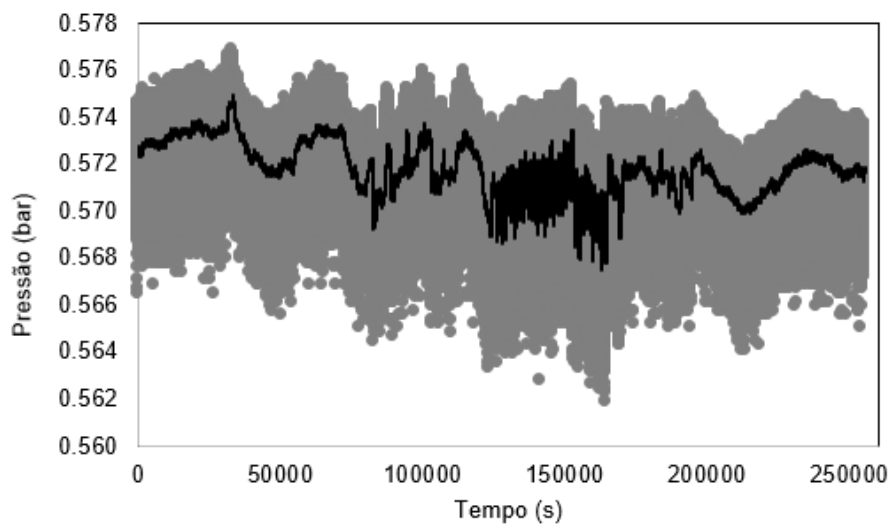
Figura 45 – Esquema da montagem do equipamento da absorção de gás

## 5.1 DISCUSSÃO E RESULTADOS

O primeiro solvente eutético escolhido para testar foi o [Ch]Cl:EG, uma vez que este é um dos SEs menos viscosos comparativamente com os de [Ch]Cl:Ureia e [Ch]Cl:Gli. Além disso, já existe na literatura um valor de referência relativo à solubilidade do CO<sub>2</sub> neste SE [Ch]Cl:EG, (3.13 mmol.g<sup>-1</sup>, T=303 K e P=58.63 bar).<sup>63</sup> Após a introdução do solvente no compartimento, deixou-se o ensaio correr durante 2 dias e verificou-se que não ocorreu qualquer decaimento de pressão que fosse significativo. (figura 46). Visto que este método é bastante efetivo para líquidos iônicos pouco viscosos, pensou-se inicialmente que a viscosidade poderia ser a propriedade do SE que estava a dificultar a solubilidade do gás no líquido. De modo a verificar ou excluir essa hipótese, o mesmo solvente eutético foi testado, mas desta vez o SE foi saturado com água (22.9 % mássica) de modo a diminuir significativamente o valor da viscosidade. Neste caso, verificou-se um aumento de pressão, contrariamente ao que era desejado. Estudos realizados por *Li et al*<sup>105</sup> apresentam valores de solubilidade de CO<sub>2</sub> (medidos nas temperaturas 313.15 K, 323.15 K e 333.15 K sob pressões até 13 MPa) para o SE [Ch]:Ureia (nas composições 1:1.5, 1:2 e 1:2.5), sendo que este SE também apresenta valores elevados de viscosidade (750 mPa s)<sup>63</sup> o que de facto também não suporta a hipótese de que a viscosidade pode não ser a causa de não ter sido possível medir a solubilidade pelo método “thin-liquid-film”. Um dos fatores que afetam a solubilidade de CO<sub>2</sub> num meio aquoso é o pH, sendo que o CO<sub>2</sub> mostra melhor afinidade em solventes básicos. O EG apresenta um carácter básico o que significa que com a adição de água o meio aquoso irá tornar-se mais ácido dificultando assim a solubilidade do CO<sub>2</sub> no SE.<sup>106</sup>

É de notar que o método usado por *Li et al*<sup>105</sup> contempla agitação magnética para promover a solubilidade do CO<sub>2</sub>. Além disso, sabe-se que a solubilidade do CO<sub>2</sub> é bastante sensível a pressão baixas, e é por isso que estes autores mediram a solubilidade do CO<sub>2</sub> no SE [Ch]:Ureia a uma gama de pressão entre 5.9 MPa e 13 MPa.<sup>105</sup> Os mesmos investigadores<sup>80,107</sup> também têm estudado a solubilidade do CO<sub>2</sub> em SEs constituídos por cloreto de colina como HBA e como HBD o etilenoglicol, a ureia e o glicerol, na proporção 1:2. A gama de temperatura destes estudos é de 303 – 343 K e as pressões são bastante superiores à pressão à qual a captura de CO<sub>2</sub> é realizada em escala industrial.<sup>106</sup>

Como foi referido na introdução deste trabalho, os SEs são bons solventes para absorver CO<sub>2</sub>, porém nas condições deste método isto não se verifica. Existem dois fatores neste método que podem influenciar o insucesso da sua utilização. O primeiro é a inexistência de agitação magnética para não alterar a espessura do filme, que irá tornar a solubilidade do CO<sub>2</sub> no SE mais lenta. A pressão máxima ser 0.7 bar (o que corresponde a 0.07 MPa), também é um fator relevante já que em todos os artigos já citados sobre a solubilidade do CO<sub>2</sub> em SEs envolvem pressões muito mais elevadas que 0.7 bar. Assim sendo este método não é viável aplicar em SEs baseados em cloreto de colina.



**Figura 46** – Valores de pressão experimentais ao longo do tempo da absorção de CO<sub>2</sub> no SE [Ch]Cl:EGseco



O principal objetivo deste trabalho foi estudar o desempenho dos SEs impregnados em membranas líquidas suportadas para a separação de CO<sub>2</sub> a partir de gases de combustão. Foram estudadas as propriedades termofísicas nomeadamente, densidade, viscosidade e propriedades derivativas, o volume molar, coeficiente de expansão térmica e a energia de ativação dos quinze SEs, [Ch]Cl:EG, [C<sub>6</sub>Ch]Br:EG, [C<sub>8</sub>Ch]Br:EG, [Ch]Cl:Gli, [C<sub>6</sub>Ch]Br:Gli, [C<sub>8</sub>Ch]Br:Gli, [Ch]Cl:AcLev, [C<sub>6</sub>Ch]Br:AcLev, [C<sub>8</sub>Ch]Br:AcLev, [Ch]Cl:AcGli, [C<sub>6</sub>Ch]Br:AcGli, [C<sub>8</sub>Ch]Br:AcGli, [N<sub>4444</sub>]Cl:AcHex, [N<sub>4444</sub>]Cl:AcOct e [N<sub>4444</sub>]Cl:AcDod. O comportamento das propriedades dos SEs com a variação da temperatura está de acordo com os resultados apresentados em outros artigos já publicados (densidade diminui linearmente com a temperatura e a viscosidade diminui exponencialmente). No caso dos álcoois como HBD conclui-se que a existência de um grupo funcional adicional aumenta o valor da densidade e nos ácidos como HBD verifica-se que um aumento da cadeia diminui a densidade do SE. Em relação à viscosidade, esta aumenta com o aumento da cadeia alquílica do catião do HBA. Considerando o [N<sub>4444</sub>]Cl como HBA e os ácidos gordos como HBD conclui-se que a densidade aumenta com a diminuição do comprimento da cadeia do HBD e na viscosidade não se observa nenhuma tendência em função do aumento da cadeia alquílica no HBD.

A influência da água nas propriedades termofísicas dos solventes eutéticos também foi estudada devido à hidrofiliabilidade destes SEs. Verificou-se que a viscosidade diminui bruscamente na presença da água. Nos SEs em que os HBA são o [Ch]Cl, [C<sub>6</sub>Ch]Br e o [C<sub>8</sub>Ch]Br, verifica-se que o SE com maior viscosidade e volume molar é o [C<sub>8</sub>Ch]Br:AcGli e o [Ch]Cl:EG possui menor viscosidade e volume molar. Em relação à densidade, esta é maior no SE [C<sub>6</sub>Ch]Br:AcGli e menor no [Ch]Cl:EG. Por último, [Ch]Cl:Gli possui um menor coeficiente de expansão térmica e [Ch]Cl:AcLev o maior. Em relação ao [N<sub>4444</sub>]Cl como HBA, estes possuem densidades inferiores e coeficientes de expansão superiores aos SEs em que os HBA são a colina e os seus derivados. No geral, os valores experimentais da densidade, viscosidade e energia de ativação são concordantes com os valores existentes na literatura dos SEs [Ch]Cl:EG, [Ch]Cl:Gli, [Ch]Cl:AcLev e [Ch]Cl:AcGli.

Foram realizadas experiências no *time-lag* para estudar as propriedades de permeação de gás (permeabilidade, difusividade e a solubilidade) das membranas de SEs suportadas. Como não foram obtidos resultados reprodutíveis nos ensaios de permeação de CO<sub>2</sub> efetuados no *time-lag*, tentou-se posteriormente usar o método do "*thin-liquid-film*" para determinar o coeficiente de difusividade e a solubilidade do CO<sub>2</sub> nos SEs. Neste método não se observou um decaimento de pressão, o que leva à conclusão que não é possível medir a solubilidade de gases nos SEs testados ([Ch]Cl:EG e [C<sub>6</sub>Ch]Br:EG) usando este método.

Como trabalho futuro, e a fim de obter resultados válidos para propriedades de permeação dos gases devem ser explorados outros métodos e diferentes condições de temperatura e pressão. Outro ponto importante é o estudo da estabilidade química dos SEs nomeadamente na presença de água.



[1] Ali, E., Hadj-kali, M. K., Mulyono, S., & Alnashef, I. (2016). Analysis of operating conditions for CO<sub>2</sub> capturing process using deep eutectic solvents. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 47, 342–350.

[2] Alessandro, D. M. D., Smit, B., & Long, J. R. (2010). Carbon Dioxide Capture : Prospects for New Materials. *Angewandte Chemie Internacional*, 49(35), 6058–6082.

[3] Haszeldine, R. S. (2009). Carbon Capture and Storage: How Green Can Black Be? *Science*, 325, 1647–1652.

[4] “Energy technology perspectives” (International Energy Agency, Paris, 2008), [www.iea.org](http://www.iea.org).

[5] Cui, G., Wang, J., & Zhang, S. (2016). Active chemisorption sites in functionalized ionic liquids for carbon capture. *Chemical Society Reviews*, 45, 4307 - 4339 [6] Songolzadeh, M., Soleimani, M., Ravanchi, M. T., & Songolzadeh, R. (2014). Carbon Dioxide Separation from Flue Gases : A Technological Review Emphasizing Reduction in Greenhouse Gas Emissions. *The ScientificWorld Journal*, 2014, 34.

[7] Orr, F. M. (2009). CO<sub>2</sub> capture and storage : are we ready ? *Energy & Environmental Science*, 2(5), 449–458.

[8] Holloway, S. (2009). Storage capacity and containment issues for carbon dioxide capture and geological storage on the UK continental shelf. *Journal of Power and Energy*, 223(3), 239–248.

[9] Pires, J. C. M., Martins, F. G., & Simões, M. (2011). Chemical Engineering Research and Design Recent developments on carbon capture and storage : An overview. *Chemical Engineering Research and Design*, 89(9), 1446–1460.

[10] Olajire, A. A. (2010). CO<sub>2</sub> capture and separation technologies for end-of-pipe applications - A review. *Energy*, 35(6), 2610–2628.

[11] Eide, L. I., & Bailey, D. W. (2005). Precombustion Decarbonisation Processes. *Oil and Gas Science and Technology*, 60(3), 475–484.

[12] E. Rubin and H. de Coninck, “IPCC special report on carbon dioxide capture and storage,” Tech. Rep., Cambridge University Press, UK, 2005, TNO, Cost Curves for CO<sub>2</sub> Storage, part 2, 2004

[13] Wall, T. F. (2007). Combustion processes for carbon capture. *Proceedings of the Combustion Institute*, 31, 31–47.

[14] Figueroa, J. D., Fout, T., Plasynski, S., McIlvried, H., & Srivastava, R. D. (2008). Advances in CO<sub>2</sub> capture technology — The U.S. Department of Energy’s Carbon Sequestration Program. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2(1), 9–20.

[15] Tomé, L. C., Patinha, D. J. S., Freire, C. S. R., Rebelo, L. P. N., & Marrucho, I. M. (2013). CO<sub>2</sub> separation applying ionic liquid mixtures: the effect of mixing different anions on gas permeation through supported ionic liquid membranes. *RSC Advances*, 3(30), 12220–12229.

- [16] Boot-Handford, M. E., Abanades, J. C., Anthony, E. J., Blunt, M. J., Brandani, S., Dowell, N. Mac, Fernández, J.R., Ferrari, M.-C., Gross, R., Hallett, J.P., Haszeldine, R.S., Heptonstall, P., Lyngfelt, A., Makuch, Z., Mangano, E., Porter, R.T.J., Pourkashanian, M., Rochelle, G.T. Shat, N., Yao J.G.Fennell, P. S. (2014). Carbon capture and storage update. *Energy Environmental Science*, 7(1), 130–189.
- [17] Sevilla, M., & Fuertes, A. B. (2012). CO<sub>2</sub> adsorption by activated templated carbons. *Journal of Colloid And Interface Science*, 366(1), 147–154.
- [18] S. Burt, A. Baxter, and L. Baxter, “Cryogenic CO<sub>2</sub> capture to control climate change emissions,” in Proceedings of the 34th International Technical Conference on Clean Coal & Fuel Systems, May 2009.
- [19] Tuinier, M. J., Hamers, H. P., & Van Sint Annaland, M. (2011). Techno-economic evaluation of cryogenic CO<sub>2</sub> capture-A comparison with absorption and membrane technology. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 5(6), 1559–1565.
- [20] Berstad, D., Anantharaman, R., & Neksa, P. (2013). Low-temperature CO<sub>2</sub> capture technologies e Applications and potential. *International Journal of Refrigeration*, 36(5), 1403–1416.
- [21] Zanganeh, K. E., Shafeen, A., & Salvador, C. (2009). Energy Procedia CO<sub>2</sub> Capture and Development of an Advanced Pilot-Scale Cryogenic Separation and Compression Unit. *Energy Procedia*, 1(1), 247–252.
- [22] Hart, A., & Gnanendran, N. (2009). Energy Procedia Cryogenic CO<sub>2</sub> Capture in Natural Gas. *Energy Procedia*, 1(1), 697–706.
- [23] Ravanchi, M. T., Sahebdehfar, S., & Zangeneh, F. T. (2011). Carbon dioxide sequestration in petrochemical industries with the aim of reduction in greenhouse gas emissions. *Frontiers Chemical Science and Engineering*, 5(2), 173–178.
- [24] Lively, R. P., Koros, W. J., & Johnson, J. R. (2012). Enhanced cryogenic CO<sub>2</sub> capture using dynamically operated low-cost fiber beds. *Chemical Engineering Science*, 71, 2011–2013.
- [25] B. Shimekit and H. Mukhtar, “Natural gas purification technologies major advances for CO<sub>2</sub> separation and future directions,” in Advances in Natural Gas Technology, A.M.Hamid,Ed., pp. 235–270, InTech, China, 2012.
- [26] Rubin, E. S., Mantripragada, H., Marks, A., Versteeg, P., & Kitchin, J. (2012). The outlook for improved carbon capture technology. *Progress in Energy and Combustion Science*, 38(5), 630–671.
- [27] Bounaceur, R., Lape, N., Roizard, D., Vallieres, C., & Favre, E. (2006). Membrane processes for post-combustion carbon dioxide capture: A parametric study. *Energy*, 31, 2556–2570.
- [28] Favre, E. (2011). Membrane processes and postcombustion carbon dioxide capture: Challenges and prospects. *Chemical Engineering Journal*, 171(3), 782–793.
- [29] Powell, C. E., & Qiao, G. G. (2006). Polymeric CO<sub>2</sub> / N<sub>2</sub> gas separation membranes for the capture of carbon dioxide from power plant flue gases. *Journal of Membrane Science*, 279(1–2), 1–49.
- [30] El-azzami, L. A., & Grulke, E. A. (2008). Carbon dioxide separation from hydrogen and nitrogen by fixed facilitated transport in swollen chitosan membranes. *Journal of Membrane Science*, 323(2), 225–234.

[31] Wang, S., Li, X., Wu, H., Tian, Z., Xin, Q., He, G., Peng, D., Silu C., Yin, Y., Jiang, Z., Guiver, M. D. (2016). Advances in high permeability polymer-based membrane materials for CO<sub>2</sub> separations. *Energy & Environmental Science*, 9, 1863–1890.

[32] Stern, S. A. (1994). Polymers for gas separations: the next decade. *Journal of Membrane Science*, 94, 1–65.

[33] Phair, J. W., & Badwal, S. P. S. (2006). Materials for separation membranes in hydrogen and oxygen production and future power generation. *Science and Technology of Advanced Materials*, 7(8), 792–805.

[34] Baker, R. W., & Lokhandwala, K. (2008). Natural Gas Processing with Membranes: An Overview. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 47, 2109–2121.

[35] Yang, H., Xu, Z., Fan, M., Gupta, R., Slimane, R. B., Bland, A. E., & Wright, I. (2008). Progress in carbon dioxide separation and capture: A review. *Journal of Environmental Sciences*, 20(1), 14–27.

[36] Verweij, H. (2012). Inorganic membranes. *Current Opinion in Chemical Engineering*, 1(2), 156–162.

[37] Dong, G., Li, H., & Chen, V. (2013). Challenges and opportunities for mixed-matrix membranes for gas separation. *Journal of Materials Chemistry A*, 1, 4610–4630.

[38] Petkovic, M., Seddon, K. R., Rebelo, N., & Silva, C. (2011). Ionic liquids: a pathway to environmental acceptability. *Chemical Society Reviews*, 40(3), 1383–1403.

[39] Anastas, P. T., & Kirchhoff, M. M. (2002). Origins, current status, and future challenges of green chemistry. *Accounts of Chemical Research*, 35(9), 686–694.

[40] Romero, V., Mora, I. C., & Bendicho, C. (2014). Greener derivatization in analytical chemistry. *Trends in Analytical Chemistry* 61, 1–10.

[41] Espino, M., Fernández, M. D. L. Á., Gomez, F. J. V., & Silva, M. F. (2016). Natural designer solvents for greening analytical chemistry. *Trends in Analytical Chemistry*, 76, 126–136.

[42] Tomé, L. C., & Marrucho, I. (2016). Ionic liquid-based materials: a platform to design engineered CO<sub>2</sub> separation membranes. *Chemistry Society Reviews*, 45, 2785 - 2824

[43] Rogers, R. D., Seddon, K. R., Rogers, R. D., & Seddon, K. R. (2003). Ionic Liquids — Solvents of the Future? *Science*, 302, 791–793.

[44] Seddon, K. R. (1997). Review Ionic Liquids for Clean Technology. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 68, 351–356.

[45] Paiva, A., Craveiro, R., Aroso, I., Martins, M., Reis, R. L., & Duarte, A. R. C. (2014). Natural Deep Eutectic Solvents – Solvents for the 21st Century. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2(5), 1063–1071.

[46] Esperanc, M. S. S., Earle, M. J., Gilea, M. A., Magee, J. W., Seddon, K. R., & Widegren, J. A. (2006). The distillation and volatility of ionic liquids. *Nature Publishing Group* 831, 439, 831–834.

[47] Anderson, J. L., Ding, R., Ellern, A., & Armstrong, D. W. (2005). Structure and Properties of High Stability Geminal Dicationic Ionic Liquids. *Journal of the American Chemical Society*, 127(24), 593–604.

- [48] H. Ohno, M. Yoshizawa and T. Mizumo, in *Electrochemical Aspects of Ionic Liquids*, ed. H. Ohno, John Wiley & Sons, Inc., New Jersey, 2005.
- [49] Tavares, A. P. M.; Rodríguez, O.; Macedo, E. A., *New Generations of Ionic Liquids Applied to Enzymatic Biocatalysis*. 2013
- [50] Pernak, J., Kubis-feder, J., Ramani, A., Robertson, J., Cieniecka-rosl, A., & Seddon, K. R. (2005). Synthesis, anti-microbial activities and anti-electrostatic properties of phosphonium-based ionic liquids. *Green Chemistry*, 7, 855–862.
- [51] Tojo, E., Teijeira, M., Rodr, F. J., & Mart, V. S. (2008). Cytotoxicity of selected imidazolium-derived ionic liquids in the human Caco-2 cell line. Sub-structural toxicological interpretation through a QSAR study. *Green Chemistry*, 10, 508–516.
- [52] Stolte, S., Bottin-weber, U., Matzke, M., Stock, F., Thiele, K., Uerdingen, M., Welz-Biermann, U., Jastorff, B., Ranke, J. (2006). Anion effects on the cytotoxicity of ionic liquids. *Green Chemistry*, 8, 621–629.
- [53] Abbott, A. P., Capper, G., Davies, D. L., Rasheed, R. K., & Tambyrajah, V. (2003). Novel solvent properties of choline chloride / urea mixtures. *Chemical Communications*, 99(1), 70–71.
- [54] Kroon, M. C., Francisco, M., Bruinhorst, A. Van Den, & Kroon, M. C. (2013). Low-Transition-Temperature Mixtures (LTTMs): A New Generation of Designer Solvents. *Angewandte Chemie International Edition*, 52, 3074–3085.
- [55] Smith, E. L., Abbott, A. P., & Ryder, K. S. (2014). Deep Eutectic Solvents (DESs) and Their Applications. *Chemical Reviews*, 114, 11060–11082.
- [56] Bubalo, M. C., Radosevic, K., Redovnikovic, I., Halambek, J., & Gaurina, V. (2014). A brief overview of the potential environmental hazards of ionic liquids. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 99, 1–12.
- [57] Durand, E., Lecomte, J., & Villeneuve, P. (2016). From green chemistry to nature: The versatile role of low transition temperature mixtures. *Biochimie*, 120, 119–123.
- [58] Garc, G., Aparicio, S., Ullah, R., & Atilhan, M. (2015). Deep Eutectic Solvents: Physicochemical Properties and Gas Separation Applications. *Energy Fuels*, 29, 2616–2644.
- [59] Hayyan, M., Ali, M., Al-saadi, M. A., Hayyan, A., Alnashef, I. M., & Mirghani, M. E. S. (2013). Chemosphere Assessment of cytotoxicity and toxicity for phosphonium-based deep eutectic solvents. *Chemosphere*, 93(2), 455–459.
- [60] Singh, B. S., Lobo, H. R., & Shankarling, G. S. (2012). Choline chloride based eutectic solvents: Magical catalytic system for carbon – carbon bond formation in the rapid synthesis of  $\beta$ -hydroxy functionalized derivatives. *Catalysis Communications*, 24, 70–74.
- [61] Naser, J., Mjalli, F. S., & Gano, Z. S. (2016). Molar Heat Capacity of Selected Type III Deep Eutectic Solvents. *Journal Chemical and Engineering Data*, 61, 1608–1615.
- [62] Abbott, A. P., Barron, J. C., Ryder, K. S., & Wilson, D. (2007). Eutectic-Based Ionic Liquids with Metal-Containing Anions and Cations. *Chemical Engineering Journal*, 13, 6495–6501.
- [63] Zhang, Q., Vigier, K. D. O., Royer, S., & Jérôme, F. (2012). Deep eutectic solvents: syntheses, properties and applications. *Chemical Society Reviews*, 41, 7108–7146.

[64] Morrison, H. G., Sun, C. C., & Neervannan, S. (2009). Characterization of thermal behavior of deep eutectic solvents and their potential as drug solubilization vehicles. *International Journal of Pharmaceutics*, 378, 136–139.

[65] Jhong, H., Wong, D. S., Wan, C., Wang, Y., & Wei, T. (2009). Electrochemistry Communications A novel deep eutectic solvent-based ionic liquid used as electrolyte for dye-sensitized solar cells. *Electrochemistry Communications*, 11(1), 209–211.

[66] Hayyan, M., Ali, M., Hayyan, A., Al-saadi, M. A., Alnashef, I. M., Mirghani, M. E. S., & Kola, Olorunnisola. (2013). Chemosphere Are deep eutectic solvents benign or toxic? *Chemosphere*, 90(7), 2193–2195.

[67] Yadav, A., Rani, J., Verma, M., Naqvi, S., & Pandey, S. (2015). Densities of aqueous mixtures of ( choline chloride + ethylene glycol ) and ( choline chloride + malonic acid ) deep eutectic solvents in temperature range 283.15-363.15K. *Thermochimica Acta*, 600, 95–101.

[68] Florindo, C., Oliveira, F. S., Rebelo, L. P. N., Fernandes, A. M., & Marrucho, I. M. (2014). Insights into the Synthesis and Properties of Deep Eutectic Solvents Based on Cholinium Chloride and Carboxylic Acids. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2, 2416–2425.

[69] Parhi, P. K. (2013). Supported Liquid Membrane Principle and Its Practices : A Short Review. *Journal of Chemistry*, 2013, 11.

[70] Boyadzhiev, L., & Lazarova, Z. (1995). *Liquid membranes ( liquid pertraction )*. *Membrane Separations Technology. Principles and Applications*.

[71] Ramdin, M., Loos, T. W. De, & Vlucht, T. J. H. (2009). State-of-the-Art of CO<sub>2</sub> Capture with Ionic Liquids. *Industrial & Engineering Chemistry Research*.

[72] Ahmad, M., Ali, M., & Nabi, F. (2011). Ionic liquids in supported liquid membrane technology. *Chemical Engineering Journal*, 171(1), 242–254.

[73] Luis, P., Gerven, T. Van, & Bruggen, B. Van Der. (2012). Recent developments in membrane-based technologies for CO<sub>2</sub> capture. *Progress in Energy and Combustion Science*, 38(3), 419–448.

[74] Hasib-ur-rahman, M., Siaj, M., & Larachi, F. (2010). Chemical Engineering and Processing : Process Intensification Ionic liquids for CO<sub>2</sub> capture — Development and progress. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 49(4), 313–322.

[75] Zhang, X., Zhang, X., Haifeng, D., Zhao, Z., Zhang, S., & Huang, Y. (2012). Carbon capture with ionic liquids: overview and progress. *Energy & Environmental Science*, 5, 6668–6681.

[76] Hollóczki, O., Kelemen, Z., Konczol, L., Szieberth, D., Nyulászi, L., Stark, A., & Kirchner, B. (2013). Significant Cation Effects in Carbon Dioxide – Ionic Liquid Systems. *ChemPhysChem*, 14(2), 315–320.

[77] Ali, E., Hadj-kali, M. K., Mulyono, S., Alnashef, I., Fakeehaa, A., Mjallib, F., & Hayyanc, A. (2014). Solubility of CO<sub>2</sub> in deep eutectic solvents: Experiments and modelling using the Peng – Robinson equation of state. *Chemical Engineering Research and Design*, 92(10), 1–9.

[78] Su, W. C.; Wong, D. S. H.; Li, M. H. (2009). Effect of Water on Solubility of Carbon Dioxide in (Aminomethanamide + 2-Hydroxy- N,N,N-trimethylethanaminium Chloride). *Journal of Chemical and Engineering Data*, 54, 1951–1955.

[79] Aparicio, S., & Atilhan, M. (2012). Water effect on CO<sub>2</sub> absorption for hydroxylammonium based ionic liquids: A molecular dynamics study. *Chemical Physics*, 400, 118–125.

[80] Leron, R. B., & Li, M. (2013). Solubility of carbon dioxide in a eutectic mixture of choline chloride and glycerol at moderate pressures. *Journal of Chemical Thermodynamics*, 57, 131–136.

[81] Zhang, S., Chen, Y., Ren, R. X., Zhang, Y., Zhang, J., & Zhang, X. (2005). Solubility of CO<sub>2</sub> in Sulfonate Ionic Liquids at High Pressure. *Journal of Chemical and Engineering*, 50, 230–233.

[82] L Galansanchez, G Meindersma, a D. (2007). Solvent Properties of Functionalized Ionic Liquids for CO<sub>2</sub> Absorption. *Chemical Engineering Research and Design*, 85(1), 31–39.

[83] Bara, J. E., Carlisle, T. K., Gabriel, C. J., Camper, D., Finotello, A., Gin, D. L., & Noble, R. D. (2009). Guide to CO<sub>2</sub> Separations in Imidazolium-Based Room-Temperature Ionic Liquids. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48, 2739–2751.

[84] Patinha, D. J. S., Tomé, L. C., Garcia, H., Ferreira, R., Pereira, C. S., Rebelo, L. P. N., & Marrucho, I. M. (2015). The role of water in cholinium carboxylate ionic liquid's aqueous solutions. *Journal of Chemical Thermodynamics*, 84, 93–100.

[85] Gu, Z., & Brennecke, J. F. (2002). Volume Expansivities and Isothermal Compressibilities of Imidazolium and Pyridinium-Based Ionic Liquids. *Journal of Chemical and Engineering*, 47(2), 339–345.

[86] Gouveia, A. S., Tomé, L. C., & Marrucho, I. M. (2015). Density, Viscosity, and Refractive Index of Ionic Liquid Mixtures Containing Cyano and Amino Acid-Based Anions. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 61, 83–93.

[87] Muhammad, N., Hossain, M. I., Man, Z., El-harbawi, M., Bustam, M. A., Noaman, Y. A., Alitheen, N. B. M., Ng, M. K., Yin, Chung-Yang. (2012). Synthesis and Physical Properties of Choline Carboxylate Ionic Liquids. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 57, 2191–2196.

[88] Moganty, S., Chinthamanipeta, Pavan S. Vendra, V. K., Krishnan, S., & Baltus, R. E. (2014). Novel Ionic Liquids for CO<sub>2</sub> Capture. *Chemical Engineering Journal*, 250, 377–389.

[89] Carvalho, P. J. (2008). *Measurements of thermophysical properties of perfluorocarbons and ionic liquids*. *Statewide Agricultural Land Use Baseline 2015*. Universidade de Aveiro.

[90] Harris, C. (2008). *Physical Properties of Alcohol Based Deep Eutectic Solvents*. University of Leicester.

[91] Zhang, Y., Xue, L., Khabaz, F., Doer, R., Quitevis, E. L., Khare, R., & Maginn, E. J. (2015). Molecular Topology and Local Dynamics Govern the Viscosity of Imidazolium-Based Ionic Liquids. *The Journal of Physical Chemistry B*, 119, 14934–14944.

[92] Constantinescu, D., Schaber, K., (2007). Viscosities, Vapor Pressures, and Excess Enthalpies of Choline Lactate + Water, Choline Glycolate + Water, and Choline Methanesulfonate + Water Systems. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 52, 1280–1285.

[93] Leron, R. B., Shan, D., Wong, H., & Li, M. (2012). Densities of a deep eutectic solvent based on choline chloride and glycerol and its aqueous mixtures at elevated pressures. *Fluid Phase Equilibria*, 335, 32–38.

- [94] Wijmans, J. G., & Baker, R. W. (1995). The solution-diffusion model : a review. *Journal of Membrane Science*, 107, 1–21.
- [95] Madeira, L. M., & Mendes, M. (2007). Mass transport on composite dense PDMS membranes with palladium nanoclusters. *Journal of Membrane Science*, 288(1–2), 112–122.
- [96] Yampolskii, Y., Pinnau, I., & Freeman, B. (2006). *Materials Science of Membranes for Gas and Vapor Separation*.
- [97] Tomé, L. C., Gonçalves, C. M. B., Boaventura, M., Brandão, L., Mendes, A. M., Silvestre, A. J. D., Neto, C. P., Gandini, A., Freire, C.S.R., Marrucho, I. M. (2011). Preparation and evaluation of the barrier properties of cellophane membranes modified with fatty acids. *Carbohydrate Polymers Journal*, 83(2), 836–842.
- [98] Robeson, L. M. (1991). Correlation of separation factor versus permeability for polymeric membranes. *Journal of Membrane Science*, 62(2), 165–185.
- [99] Rutherford, S. W., & Do, D. D. (1997). Review of Time Lag Permeation Technique as a Method for Characterisation of Porous Media and Membranes. *Adsorption*, 3(4), 283–312.
- [100] Gregorio, S. De, Gurrieri, S., & Valenza, M. (2005). A PTFE membrane for the in situ extraction of dissolved gases in natural waters: Theory and applications. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 6(9), 1–13.
- [101] Gouveia, A. S. (2014). *Facilitated CO<sub>2</sub> separation membranes: mixing cyano and amino acid-based ionic liquids*.
- [102] Hou, Y., Baltus, R. E., & Model, U. (2007). Experimental Measurement of the Solubility and Diffusivity of CO<sub>2</sub> in Room-Temperature Ionic Liquids Using a Transient Thin-Liquid-Film Method. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 46(24), 8166–8175.
- [103] Neves, L. A., Afonso, C., Coelho, I. M., & Crespo, J. G. (2012). Integrated CO<sub>2</sub> capture and enzymatic bioconversion in supported ionic liquid membranes. *Separation and Purification Technology*, 97, 34–41.
- [104] Martins, C. F., Neves, L. A., Estevão, M., Rosatella, A., Alves, V. D., Afonso, C. A. M., Crespo, J.G., Coelho, I. M. (2016). Effect of water activity on carbon dioxide transport in cholinium-based ionic liquids with carbonic anhydrase. *Separation and Purification Technology*, 168, 74–82.
- [105] Li, X., Hou, M., Han, B., Wang, X., & Zou, L. (2008). Solubility of CO<sub>2</sub> in a Choline Chloride + Urea Eutectic Mixture. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 53(2), 548–550.
- [106] Mirza, N. R., Nicholas, N. J., Wu, Y., Mumford, K. A., Kentish, S. E., & Stevens, G. W. (2015). Experiments and Thermodynamic Modeling of the Solubility of Carbon Dioxide in Three Different Deep Eutectic Solvents (DESs). *Journal of Chemical and Engineering Data*, 60(11), 3246–3252.
- [107] Leron, R. B., & Li, M. (2013). Solubility of carbon dioxide in a choline chloride – ethylene glycol based deep eutectic solvent. *Thermochimica Acta*, 551, 14–19.
- [108] Carneiro, C., Oliveira, F., & Nogueira, J. (2006). Permeability of Paint Films Towards Chloride Ion. *Journal of Coatings Technology and Research*, 3(2), 2–5.



## 8.1 ANEXO 1

**Tabela 18** - Valores da densidade obtidos para os SEs secos com os álcoois como HBD, os quais foram determinados a várias temperaturas e à pressão atmosférica.

T (K)	Densidade Secos (g.mol <sup>-1</sup> )					
	[Ch]Cl:Glicerol	[C <sub>6</sub> Ch]Br:Gli	[C <sub>8</sub> Ch]Br:Gli	[Ch]Cl:EG	[C <sub>6</sub> Ch]Br:EG	[C <sub>8</sub> Ch]Br:EG
293.15	1.193	1.222	1.188	1.120	1.167	1.138
298.15	1.190	1.219	1.185	1.117	1.164	1.135
303.15	1.188	1.216	1.181	1.114	1.161	1.132
308.15	1.185	1.213	1.178	1.111	1.158	1.129
313.15	1.182	1.209	1.175	1.108	1.155	1.126
318.15	1.179	1.206	1.172	1.105	1.151	1.122
323.15	1.177	1.203	1.169	1.102	1.148	1.119
328.15	1.174	1.200	1.166	1.100	1.145	1.116
333.15	1.171	1.197	1.162	1.097	1.142	1.113
338.15	1.168	1.194	1.159	1.094	1.139	1.110
343.15	1.166	1.191	1.156	1.091	1.135	1.107
348.15	1.163	1.188	1.153	1.088	1.132	1.104
353.15	1.160	1.184	1.150	1.086	1.129	1.101

**Tabela 19** - Valores da densidade obtidos para os SEs secos com os ácidos como HBD, os quais foram determinados a várias temperaturas e à pressão atmosférica.

T (K)	Densidade (g.mol <sup>-1</sup> )					
	[Ch]Cl:ÁcLev	[C <sub>6</sub> Ch]Br:AcLev	[C <sub>8</sub> Ch]Br:AcLev	[Ch]Cl:AcGli	[C <sub>6</sub> Ch]Br:AcGli	[C <sub>8</sub> Ch]Br:AcGli
293.15	1.143	1.174	1.148	1.196	1.234	1.189
298.15	1.139	1.171	1.145	1.193	1.231	1.185
303.15	1.136	1.167	1.141	1.190	1.227	1.182
308.15	1.132	1.164	1.138	1.187	1.224	1.179
313.15	1.129	1.160	1.134	1.184	1.220	1.175
318.15	1.126	1.157	1.131	1.182	1.217	1.172
323.15	1.123	1.153	1.127	1.179	1.214	1.169
328.15	1.119	1.150	1.124	1.176	1.211	1.165
333.15	1.116	1.146	1.121	1.173	1.208	1.162
338.15	1.113	1.143	1.117	1.170	1.204	1.159
343.15	1.109	1.139	1.114	1.167	1.201	1.156
348.15	1.106	1.136	1.110	1.165	1.198	1.153
353.15	1.103	1.132	1.107	1.162	1.195	1.150

**Tabela 20** - Valores da densidade obtidos para os SEs secos com o [N<sub>4444</sub>]Cl como HBA, os quais foram determinados a várias temperaturas e à pressão atmosférica.

T (K)	Densidade (g.mol <sup>-1</sup> )		
	[N <sub>4444</sub> ]Cl:AcHex	[N <sub>4444</sub> ]Cl:AcOct	[N <sub>4444</sub> ]Cl:AcDec
293.15	0.935	0.925	0.910
298.15	0.931	0.922	0.906
303.15	0.928	0.919	0.903
308.15	0.925	0.916	0.900
313.15	0.922	0.913	0.897
318.15	0.919	0.910	0.894
323.15	0.916	0.907	0.891
328.15	0.913	0.904	0.888
333.15	0.909	0.901	0.885
338.15	0.906	0.898	0.882
343.15	0.903	0.895	0.879
348.15	0.900	0.892	0.876
353.15	0.897	0.889	0.873

**Tabela 21** - Volume molar dos SEs secos em que os HBD são álcoois, determinados a várias temperaturas e à pressão atmosférica.

T (K)	Volume Molar (cm <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup> )					
	[Ch]Cl:Gli	[C <sub>6</sub> Ch]Br:Gli	[C <sub>8</sub> Ch]Br:Gli	[Ch]Cl:EG	[C <sub>6</sub> Ch]Br:EG	[C <sub>8</sub> Ch]Br:EG
293.15	90.45	119.55	130.90	78.54	108.03	119.03
298.15	90.67	119.88	131.25	78.74	108.32	119.35
303.15	90.88	120.20	131.62	78.94	108.62	119.69
308.15	91.10	120.51	131.98	79.14	108.92	120.02
313.15	91.30	120.83	132.33	79.35	109.22	120.36
318.15	91.51	121.14	132.70	79.55	109.54	120.69
323.15	91.73	121.45	133.05	79.75	109.84	121.03
328.15	91.94	121.76	133.40	79.96	110.15	121.38
333.15	92.15	122.08	133.76	80.17	110.46	121.71
338.15	92.37	122.40	134.12	80.37	110.77	122.06
343.15	92.59	122.73	134.48	80.58	111.08	122.41
348.15	92.81	123.05	134.84	80.79	111.39	122.75
353.15	93.03	123.38	135.21	80.99	111.71	123.10

**Tabela 22** - Volume molar dos SEs secos em que os HBD são ácidos, determinados a várias temperaturas e à pressão atmosférica.

T (K)	Volume Molar (cm <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup> )					
	[Ch]Cl:ÁcLev	[C <sub>6</sub> Ch]Br:AcLev	[C <sub>8</sub> Ch]Br:AcLev	[Ch]Cl:AcGli	[C <sub>6</sub> Ch]Br:AcGli	[C <sub>8</sub> Ch]Br:AcGli
293.15	108.49	138.08	149.35	90.16	133.84	150.73
298.15	108.81	138.51	149.81	90.38	134.20	151.15
303.15	109.14	138.93	150.27	90.61	134.57	151.57
308.15	109.45	139.35	150.74	90.83	134.94	152.01
313.15	109.77	139.77	151.20	91.05	135.31	152.45
318.15	110.10	140.19	151.66	91.27	135.66	152.88
323.15	110.42	140.61	152.11	91.49	136.03	153.29
328.15	110.75	141.04	152.57	91.71	136.39	153.73
333.15	111.07	141.47	153.04	91.93	136.75	154.15
338.15	111.41	141.89	153.52	92.15	137.11	154.56
343.15	111.74	142.33	153.98	92.37	137.47	154.99
348.15	112.08	142.76	154.46	92.59	137.84	155.41
353.15	112.41	143.20	154.93	92.82	138.21	155.84

**Tabela 23** - Volume molar dos SEs secos em que os HBD são ácidos gordos e o HBA é o [N<sub>4444</sub>]Cl, determinado a várias temperaturas e à pressão atmosférica.

T (K)	Volume Molar (cm <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup> )		
	[N <sub>4444</sub> ]Cl:AcHex	[N <sub>4444</sub> ]Cl:AcOct	[N <sub>4444</sub> ]Cl :AcDec
293.15	182.00	204.00	248.70
298.15	182.61	204.68	249.58
303.15	183.24	205.37	250.43
308.15	183.85	206.07	251.29
313.15	184.47	206.75	252.16
318.15	185.11	207.43	253.04
323.15	185.74	208.11	253.89
328.15	186.37	208.80	254.78
333.15	187.02	209.52	255.67
338.15	187.66	210.22	256.54
343.15	188.31	210.93	257.44
348.15	188.98	211.64	258.33
353.15	189.63	212.35	259.24

**Tabela 24** - Valores da densidade obtidos para os SEs saturados em que HBD são álcoois, os quais foram determinados a diferentes temperaturas e à pressão atmosférica.

T (K)	Densidade (g.mol <sup>-1</sup> )					
	[Ch]Cl:Gli	[C <sub>6</sub> Ch]Br:Gli	[C <sub>8</sub> Ch]Br:Gli	[Ch]Cl:EG	[C <sub>6</sub> Ch]Br:EG	[C <sub>8</sub> Ch]Br:EG
293.15	1.149	1.190	1.164	1.091	1.147	1.121
298.15	1.146	1.187	1.161	1.089	1.144	1.118
303.15	1.143	1.184	1.158	1.086	1.141	1.114
308.15	1.141	1.181	1.155	1.083	1.138	1.111
313.15	1.138	1.177	1.151	1.080	1.134	1.108
318.15	1.135	1.174	1.148	1.078	1.131	1.105
323.15	1.132	1.171	1.145	1.075	1.128	1.101
328.15	1.129	1.167	1.142	1.072	1.124	1.098
333.15	1.127	1.164	1.138	1.069	1.121	1.095
338.15	1.124	1.161	1.135	1.066	1.117	1.091
343.15	1.121	1.157	1.132	1.063	1.114	1.088
348.15	1.118	1.154	1.128	1.060	1.111	1.084
353.15	1.115	1.151	1.125	1.057	1.107	1.081

**Tabela 25** - Valores da densidade obtidos para os SES saturados em que os HBD são ácidos, determinados a várias temperaturas e à pressão atmosférica.

T (K)	Densidade (g.mol <sup>-1</sup> )					
	[Ch]Cl:ÁcLev	[C <sub>6</sub> Ch]Br:AcLev	[C <sub>8</sub> Ch]Br:AcLev	[Ch]Cl:AcGli	[C <sub>6</sub> Ch]Br:AcGli	[C <sub>8</sub> Ch]Br:AcGli
293.15	1.123	1.160	1.138	1.157	1.213	1.171
298.15	1.120	1.157	1.134	1.154	1.209	1.168
303.15	1.116	1.153	1.131	1.151	1.206	1.164
308.15	1.113	1.150	1.127	1.148	1.203	1.161
313.15	1.110	1.146	1.123	1.145	1.200	1.158
318.15	1.106	1.142	1.120	1.143	1.196	1.155
323.15	1.103	1.139	1.116	1.140	1.193	1.151
328.15	1.099	1.135	1.113	1.137	1.190	1.148
333.15	1.096	1.131	1.109	1.134	1.186	1.145
338.15	1.092	1.128	1.105	1.131	1.183	1.141
343.15	1.089	1.124	1.102	1.128	1.179	1.138
348.15	1.085	1.120	1.098	1.125	1.176	1.134
353.15	1.082	1.116	1.094	1.122	1.173	1.131

**Tabela 26** - Volume molar dos SES saturados em que HBD são álcoois, determinados a várias temperaturas e à pressão atmosférica.

T (K)	Volume Molar (cm <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup> )					
	[Ch]Cl:Gli	[C <sub>6</sub> Ch]Br:Gli	[C <sub>8</sub> Ch]Br:Gli	[Ch]Cl:EG	[C <sub>6</sub> Ch]Br:EG	[C <sub>8</sub> Ch]Br:EG
293.15	93.97	122.79	133.57	80.56	109.9	120.9
298.15	94.19	123.12	133.94	80.76	110.2	121.2
303.15	94.41	123.45	134.30	80.97	110.6	121.6
308.15	94.63	123.79	134.66	81.17	110.9	121.9
313.15	94.87	124.12	135.04	81.38	111.2	122.3
318.15	95.10	124.47	135.41	81.59	111.5	122.7
323.15	95.34	124.82	135.80	81.80	111.8	123.0
328.15	95.57	125.18	136.18	82.02	112.2	123.4
333.15	95.81	125.53	136.58	82.25	112.5	123.8
338.15	96.06	125.89	136.99	82.46	112.9	124.1
343.15	96.31	126.26	137.39	82.69	113.2	124.5
348.15	96.56	126.63	137.80	82.92	113.6	124.9
353.15	96.82	127.00	138.20	83.16	113.9	125.3

**Tabela 27** - Volume molar dos SEs saturados em que HBD são ácidos, determinados a várias temperaturas e à pressão atmosférica

T (K)	Volume Molar (cm <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup> )					
	[Ch]Cl:ÁcLev	[C <sub>6</sub> Ch]Br:AcLev	[C <sub>8</sub> Ch]Br:AcLev	[Ch]Cl:AcGli	[C <sub>6</sub> Ch]Br:AcGli	[C <sub>8</sub> Ch]Br:AcGli
293.15	110.3	139.7	150.7	93.2	136.2	153.0
298.15	110.7	140.2	151.2	93.4	136.5	153.4
303.15	111.0	140.6	151.7	93.7	136.9	153.9
308.15	111.4	141.1	152.2	93.9	137.3	154.3
313.15	111.7	141.5	152.7	94.1	137.7	154.7
318.15	112.1	142.0	153.2	94.4	138.0	155.2
323.15	112.4	142.4	153.7	94.6	138.4	155.6
328.15	112.8	142.9	154.2	94.9	138.8	156.1
333.15	113.1	143.3	154.7	95.1	139.2	156.5
338.15	113.5	143.8	155.2	95.4	139.6	157.0
343.15	113.8	144.3	155.7	95.6	140.0	157.5
348.15	114.2	144.8	156.2	95.9	140.4	157.9
353.15	114.6	145.2	156.7	96.1	140.8	158.4

**Tabela 28** - Valores da viscosidade para os SEs secos com álcoois como HBD, determinados a várias temperaturas e à pressão atmosférica.

T (K)	Viscosidade (mPa.s)					
	[Ch]Cl:Gli	[C <sub>6</sub> Ch]Br:Gli	[C <sub>8</sub> Ch]Br:Gli	[Ch]Cl:EG	[C <sub>6</sub> Ch]Br:EG	[C <sub>8</sub> Ch]Br:EG
293.15	458.69	764.55	1145.80	53.47	93.71	241.36
298.15	327.91	524.60	773.54	43.24	72.84	181.56
303.15	239.21	368.98	535.19	35.44	57.52	138.99
308.15	178.18	265.73	378.94	29.40	46.10	108.15
313.15	135.29	195.60	274.43	24.68	37.46	85.43
318.15	104.58	146.90	202.85	20.92	30.82	68.43
323.15	82.15	112.36	152.83	17.91	25.66	55.54
328.15	65.53	87.44	117.19	15.46	21.58	45.61
333.15	52.99	69.12	91.42	13.46	18.34	37.87
338.15	43.41	55.35	72.38	11.80	15.72	31.77
343.15	35.97	44.89	58.09	10.42	13.59	26.91
348.15	30.14	36.87	47.24	9.25	11.83	22.99
353.15	25.50	30.63	38.88	8.27	10.38	19.80

**Tabela 29** - Valores da viscosidade obtidos para os SEs secos com ácidos como HBD, determinados a várias temperaturas e à pressão atmosférica.

T (K)	Viscosidade (mPa.s)					
	[Ch]Cl:ÁcLev	[C <sub>6</sub> Ch]Br:AcLev	[C <sub>8</sub> Ch]Br:AcLev	[Ch]Cl:AcGli	[C <sub>6</sub> Ch]Br:AcGli	[C <sub>8</sub> Ch]Br:AcGli
293.15	251.51	398.37	432.99	568.38	1337.80	2013.40
298.15	180.81	278.32	303.34	405.76	898.50	1335.60
303.15	133.35	199.82	218.15	296.21	622.23	910.14
308.15	100.69	147.09	160.67	220.89	441.41	635.30
313.15	77.67	110.75	120.97	168.00	319.74	453.77
318.15	61.08	85.08	92.92	130.07	236.47	330.79
323.15	48.86	66.57	72.68	102.38	178.22	245.90
328.15	39.71	52.94	57.79	81.80	136.65	186.13
333.15	32.71	42.75	46.65	66.25	106.50	143.30
338.15	27.29	35.01	38.18	54.35	84.27	112.08
343.15	23.01	29.05	31.64	45.11	67.64	88.95
348.15	19.60	24.39	26.52	37.85	55.01	71.57
353.15	16.86	20.71	22.46	32.07	44.62	58.31

**Tabela 30** - Valores de viscosidade obtidos para os SEs com [N<sub>4444</sub>]Cl como HBA e os ácidos gordos como HBD, determinados a várias temperaturas e à pressão atmosférica.

T (K)	Viscosidade (mPa.s)		
	[N <sub>4444</sub> ]Cl:AcHex	[N <sub>4444</sub> ]Cl:AcOct	[N <sub>4444</sub> ]Cl:AcDec
293.15	287.66	843.12	646.33
298.15	208.63	578.05	455.71
303.15	154.84	408.32	329.05
308.15	117.27	294.71	242.89
313.15	90.46	217.21	182.55
318.15	70.96	163.03	139.58
323.15	56.50	124.39	108.45
328.15	45.61	96.45	85.53
333.15	37.28	75.91	68.35
338.15	30.81	60.57	55.28
343.15	25.74	48.97	45.25
348.15	21.71	40.06	37.44
353.15	18.48	33.13	31.29

**Tabela 31** - Valores da viscosidade dos SEs saturados em que os HBD são álcoois, os quais foram determinados a várias temperaturas e à pressão atmosférica

T (K)	Viscosidade (mPa.s)					
	[Ch]Cl:Gli	[C <sub>6</sub> Ch]Br:Gli	[C <sub>8</sub> Ch]Br:Gli	[Ch]Cl:EG	[C <sub>6</sub> Ch]Br:EG	[C <sub>8</sub> Ch]Br:EG
293.15	21.29	65.68	148.32	8.69	25.98	51.92
298.15	17.25	49.89	108.73	7.39	20.95	40.67
303.15	14.17	38.61	81.28	6.35	17.14	32.26
308.15	11.79	30.41	61.87	5.50	14.19	25.95
313.15	9.93	24.33	47.89	4.80	11.89	21.16
318.15	8.45	19.76	37.65	4.23	10.06	17.46
323.15	7.27	16.27	30.03	3.74	8.60	14.56
328.15	6.31	13.56	24.27	3.34	7.42	12.27
333.15	5.51	11.43	19.87	3.00	6.46	10.44
338.15	4.86	9.73	16.43	2.70	5.66	8.96
343.15	4.31	8.37	13.76	2.45	5.00	7.76
348.15	3.85	7.26	11.64	2.23	4.44	6.77
353.15	3.45	6.35	9.95	2.04	3.97	5.95

**Tabela 32** - Valores da viscosidade dos SEs saturados em que os HBD são ácidos, os quais foram determinados a várias temperaturas e à pressão atmosférica.

T (K)	Viscosidade (mPa.s)					
	[Ch]Cl:ÁcLev	[C <sub>6</sub> Ch]Br:AcLev	[C <sub>8</sub> Ch]Br:AcLev	[Ch]Cl:AcGli	[C <sub>6</sub> Ch]Br:AcGli	[C <sub>8</sub> Ch]Br:AcGli
293.15	28.43	68.70	86.11	20.47	141.46	253.38
298.15	22.64	51.85	64.81	16.88	104.99	184.55
303.15	18.33	40.00	49.84	14.16	79.49	137.02
308.15	15.07	31.46	39.07	12.00	61.33	103.56
313.15	12.56	25.19	31.17	10.21	48.14	79.57
318.15	10.60	20.50	25.26	8.81	38.40	62.08
323.15	9.05	16.92	20.76	7.68	31.08	49.17
328.15	7.80	14.15	17.29	6.72	25.50	39.48
333.15	6.78	11.97	14.57	5.92	21.18	32.12
338.15	5.95	10.24	12.40	5.25	17.79	26.44
343.15	5.26	8.84	10.67	4.69	15.11	22.00
348.15	4.68	7.70	9.25	4.18	12.94	18.50
353.15	4.19	6.76	8.09	3.77	11.19	15.71

## 8.2 ESPECTROS DE RMN

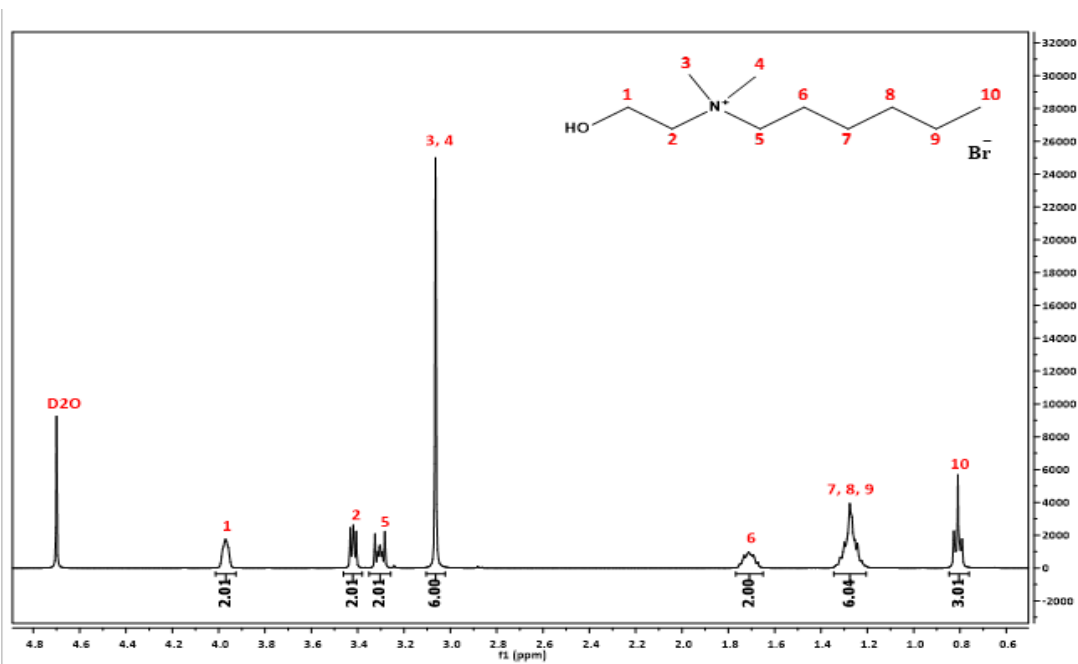


Figura 47 - RMN do  $[C_6Ch]Br$

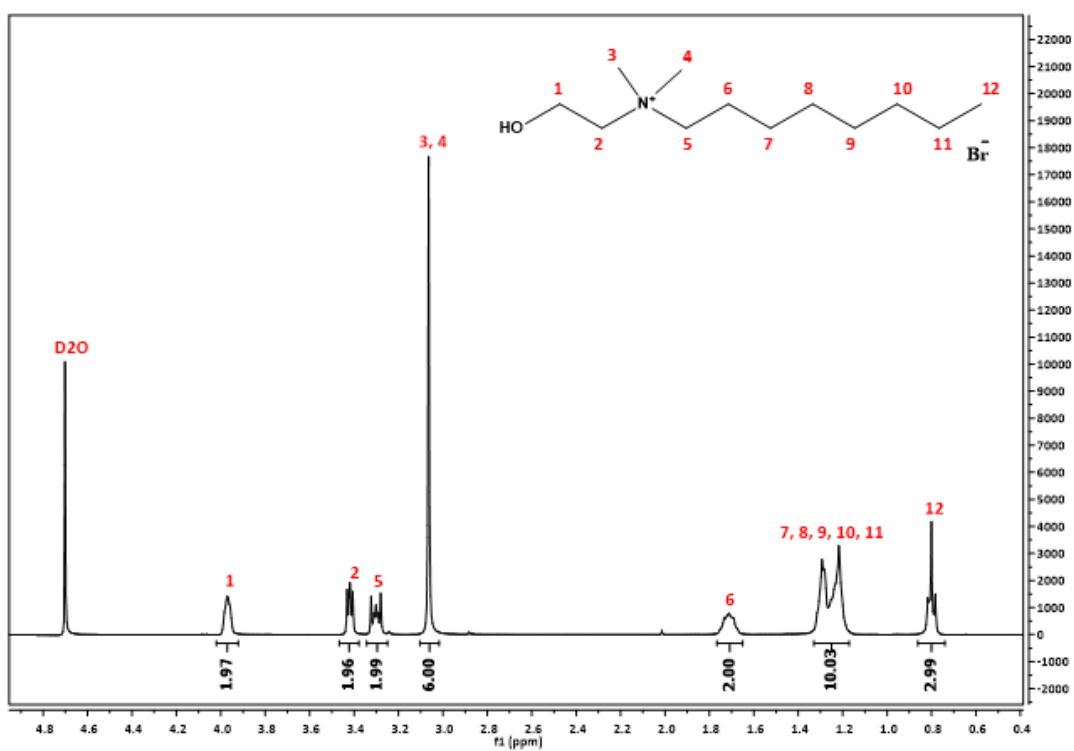


Figura 48 - RMN do  $[C_8Ch]Br$

