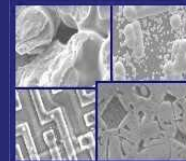




PUCRS

PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL  
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E  
TECNOLOGIA DE MATERIAIS**

Faculdade de Engenharia  
Faculdade de Física  
Faculdade de Química



PGETEMA

**ESTUDOS DE SOLUBILIDADE DE CO<sub>2</sub>  
EM LÍQUIDOS IÔNICOS FORMADOS PELO CÁTION  
DIALQUILIMIDAZÓLIO E DIFERENTES ÂNIONS**

**ALINE SCARAMUZZA AQUINO**

QUÍMICA INDUSTRIAL

**DISSERTAÇÃO PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE EM  
ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS**

**Porto Alegre**

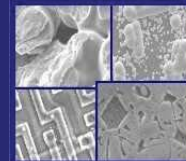
**Agosto, 2010**



PUCRS

PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL  
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E  
TECNOLOGIA DE MATERIAIS**

Faculdade de Engenharia  
Faculdade de Física  
Faculdade de Química



PGETEMA

**ESTUDOS DE SOLUBILIDADE DE CO<sub>2</sub>  
EM LÍQUIDOS IÔNICOS FORMADOS PELO CÁTION  
DIALQUILIMIDAZÓLIO E DIFERENTES ÂNIONS**

**ALINE SCARAMUZZA AQUINO**

QUÍMICA INDUSTRIAL

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

CO-ORIENTADOR: Prof(a). Dr(a). Rosane Angélica Ligabue

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

*Trabalho vinculado ao Projeto Estudo de líquidos iônicos para captura, transporte e estocagem de dióxido de carbono. (Financiado pela PETROBRAS).*

**Porto Alegre  
Agosto, 2010**

**ESTUDOS DE SOLUBILIDADE DE CO<sub>2</sub> EM LÍQUIDOS  
IÔNICOS FORMADOS PELO CÁTION  
DIALQUILIMIDAZÓLIO E DIFERENTES ÂNIONS**

**CANDIDATA: ALINE SCARAMUZZA AQUINO**

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



---

**DRA. SANDRA MARA DE OLIVEIRA EINLOFT – ORIENTADORA –  
PUCRS**



---

**DRA. ROSANE ANGÉLICA LIGABUE - CO-ORIENTADORA -  
PUCRS**

**BANCA EXAMINADORA**



---

**DR. ROBERTO FERNANDO DE SOUZA – UFRGS**

---

**DR. MARCUS SEFERIN - FAQUI/PUCRS**



---

**DRA. JEANE ESTELA DE LIMA - PGETEMA/PUCRS**

*Ando devagar porque já tive pressa  
E levo esse sorriso, porque já chorei demais  
Hoje me sinto mais forte, mais feliz quem sabe  
Eu só levo a certeza de que muito pouco eu sei, eu nada sei  
Conhecer as manhas e as manhãs. O sabor das massas e das maçãs,  
É preciso amor pra poder pulsar. É preciso paz pra poder sorrir.  
É preciso a chuva para florir  
Todo mundo ama um dia, todo mundo chora  
Um dia a gente chega, no outro vai embora  
Cada um de nós compõe a sua história  
e cada ser em si carrega o dom de ser capaz de ser feliz*

*(Almir Sater e Renato Teixeira)*

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço a todas às pessoas que confiaram no meu desempenho e formação proporcionando o meu desenvolvimento tanto profissional quanto pessoal.

Às professoras Sandra Einloft e Rosane Ligabue por toda orientação e dedicação que sempre pude contar, pelo aprendizado pessoal e profissional através da sua convivência e, também pela confiança em minha capacidade.

À Professora Suzana Coelho, pela amizade, carinho, atenção e orientação que me dedicou em toda minha formação, desde os primeiros semestres da graduação até o presente.

Aos professores Roberto Souza, Marcus Seferin e Jeane Dullius pela participação na banca examinadora, em especial aos valiosos questionamentos do Prof. Seferin, traçando verdadeiros desafios a serem perseguidos e, à Profa. Jeane a quem sempre pude recorrer em momentos de dúvidas sobre a síntese e caracterização dos LIs.

À colega Tatiana Magalhães, a pequena grande amiga, sempre dedicada, com seu sorriso enorme, agradeço a tudo, a amizade, ao carinho, às risadas, ao colo, aos gráficos, aos sinônimos, a ajuda investida durante todo o tempo e, sem deixar de esquecer, de seu marido Felipe, pela amizade e paciência.

Ao colega Felipe Dalla Vecchia, o engenheiro iluminado deste grupo de trabalho, responsável por toda a montagem dos equipamentos e, principalmente, por fazê-los funcionar, muitas vezes tendo de enfrentar forças ocultas, esteve sempre dedicado e solícito para entender meus anseios e devaneios.

Ao também colega de equipe, Bruno Pivatto, por sua participação neste projeto como aluno de iniciação científica da Engenharia Química, contribuindo com toda parte metodológica para os cálculos, com grande enfoque à pesquisa realizada sobre a termodinâmica dos processos de absorção.

A todos os colegas e amigos do Grupo de Desenvolvimento de Materiais e Tecnologias Limpas, que trabalham ou trabalharam no LOR enquanto realizei o curso de Mestrado (Camila, Carlos, Cíntia, Cleiton, Emanuelli, Dienifer, Evandro, Fê Velho, Fê Siqueira, Guilherme, José, Juliana, Leonardo, Manoela, Michele, Muriel, Natacha, Natália, Nicole, Rafael, Renata, Ronaldo, Tiago, Vanessa, Vinícius... são muitos), pela amizade, apoio, e auxílio sempre disponíveis e, em especial às amigas: Vanusca e Viviane, pelo enorme carinho e apoio. E também, ao Léo à Vivi pela ajuda com o abstract.

A todos os funcionários da Faculdade de Química pela colaboração no desenvolvimento deste trabalho.

Às colegas da Escola Ceará pelo apoio e compreensão, em especial pelo carinho da diretora Isis e vice-diretoras Gessi e Leonice, e também aos alunos que souberam entender as correrias de sua professora.

Ao PGETEMA, à FAQUI e ao CEPAC pela estrutura oferecida.

A CAPES pela bolsa concedida.

A PETROBRAS pelo financiamento do projeto.

Ao Leandro, pelo amor, amizade, compreensão e incentivo, sem deixar de contar, é claro, pela imensa paciência de estar ao meu lado, sempre me motivando e acreditando no meu sucesso.

A minha mãe, pelo apoio incondicional a minha formação, meu grande exemplo, sempre preocupada para que eu alcançasse meus objetivos.

E por fim, a Deus, Nossa Senhora e São Marcelino Champagnat por me guiar e iluminar e, também por proteger nossos experimentos.

## SUMÁRIO

<b>AGRADECIMENTOS</b> .....	<b>5</b>
<b>SUMÁRIO</b> .....	<b>7</b>
<b>LISTA DE FIGURAS</b> .....	<b>9</b>
<b>LISTA DE TABELAS</b> .....	<b>11</b>
<b>LISTA DE QUADROS</b> .....	<b>12</b>
<b>LISTA DE SÍMBOLOS, SIGLAS E ABREVIATURAS</b> .....	<b>13</b>
<b>RESUMO</b> .....	<b>15</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>16</b>
<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	<b>17</b>
<b>2. OBJETIVOS</b> .....	<b>19</b>
<b>2.1. Objetivos Específicos</b> .....	<b>19</b>
<b>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>20</b>
<b>3.1. Tecnologias para captura de CO<sub>2</sub></b> .....	<b>23</b>
3.1.1. Processos de Absorção Química de CO <sub>2</sub> .....	26
3.1.1.1. Soluções de Aminas .....	26
3.1.1.2. Soluções de Carbonato de Potássio.....	31
3.1.2. Processos de Absorção Física de CO <sub>2</sub> .....	31
3.1.3. Processos de Adsorção de CO <sub>2</sub> .....	32
3.1.4. Separação por Membranas.....	33
3.1.5. Separação por Criogenia .....	33
<b>3.2. Novos Materiais para captura de CO<sub>2</sub>: Líquidos Iônicos</b> .....	<b>34</b>
<b>3.3. Solubilidade de CO<sub>2</sub> em Líquidos Iônicos</b> .....	<b>39</b>
<b>4. MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>45</b>
<b>4.1. Reagentes e sua purificação</b> .....	<b>45</b>
<b>4.2. Síntese dos Líquidos Iônicos</b> .....	<b>47</b>
<b>4.3. Caracterização dos líquidos iônicos produzidos</b> .....	<b>52</b>
<b>4.4. Verificação da Solubilidade do CO<sub>2</sub> nos líquidos iônicos produzidos</b> .....	<b>53</b>
4.4.1. Método via Célula de Equilíbrio .....	53
4.4.2. Método via Microbalança Termogravimétrica .....	56
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	<b>59</b>

<b>5.1. Caracterização dos líquidos iônicos produzidos .....</b>	<b>59</b>
<b>5.2. Verificação da Solubilidade do CO<sub>2</sub> nos líquidos iônicos produzidos .....</b>	<b>63</b>
5.2.1. Resultados dos experimentos em Célula de Equilíbrio .....	63
5.2.2. Resultados dos Experimentos em Microbalança Termogravimétrica .....	67
<b>6. CONCLUSÕES .....</b>	<b>72</b>
<b>7. PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>75</b>
<b>8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>76</b>
<b>ANEXO A – TERMOGRAMA [BMIM][Cl]: .....</b>	<b>84</b>
<b>ANEXO B – TERMOGRAMA [BMIM][BF<sub>4</sub>]:.....</b>	<b>85</b>
<b>ANEXO C – TERMOGRAMA [BMIM][PF<sub>6</sub>]:.....</b>	<b>86</b>
<b>ANEXO D – TERMOGRAMA [BMIM][CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>]: .....</b>	<b>87</b>



## LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1. Aumento da concentração de CO <sub>2</sub> e as mudanças climáticas. ....	21
Figura 3.2. Cunhas de estabilização propostas para a redução de CO <sub>2</sub> . ....	22
Figura 3.3. Fluxograma das tecnologias de captura de CO <sub>2</sub> . ....	24
Figura 3.4. Representações das estruturas químicas, quanto o par de elétrons do nitrogênio. ....	27
Figura 3.5. Planta industrial para absorção CO <sub>2</sub> usando MEA. ....	28
Figura 3.6. Mecanismo de reação de aminas com CO <sub>2</sub> em planta de captura. ....	29
Figura 3.7. Estudo do ciclo de vida de planta de captura pós-combustão usando diferentes solventes. ....	30
Figura 3.8. Cátions mais comumente empregados nas sínteses de LIs. ....	36
Figura 3.9. Ânions empregados nas sínteses dos LIs. ....	36
Figura 3.10. Solubilidade do CO <sub>2</sub> em [bmim][PF <sub>6</sub> ] a diferentes temperaturas. ....	40
Figura 3.11. Solubilidade de CO <sub>2</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , CH <sub>4</sub> , Ar e O <sub>2</sub> em [bmim][PF <sub>6</sub> ] à temperatura de 25 °C. ....	40
Figura 3.12. Solubilidade de CO <sub>2</sub> , a 25 °C, para [bmim][BF <sub>4</sub> ] e [bmim][PF <sub>6</sub> ]. ....	41
Figura 3.13. Sistema da célula de equilíbrio. ....	43
Figura 4.1. Sistema de secagem dos solventes. ....	46
Figura 4.2. Esquema de montagem para síntese do [bmim][Cl]. ....	48
Figura 4.3. Esquema do sistema de vácuo para retirada do excesso de solvente. ....	48
Figura 4.4. Precipitação do [bmim][Cl] em tolueno. ....	49
Figura 4.5. Esquema da reação para troca do ânion de interesse. ....	50
Figura 4.6. Esquema de montagem para filtração em coluna de celite. ....	51

Figura 4.7. Esquema de montagem do sistema da célula de equilíbrio com janela de safira. ....	53
Figura 4.8. Princípio básico de funcionamento da PTGA. ....	56
Figura 4.9. Gráfico que representa o volume pela inclinação da reta. ....	57
Figura 5.1. Espectros de IV dos LIs: [bmim][Cl], [bmim][BF <sub>4</sub> ], [bmim][PF <sub>6</sub> ] e [bmim][CF <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> ]. ....	59
Figura 5.2. Espectro de RMN- <sup>1</sup> H dos compostos [bmim][Cl], [bmim][BF <sub>4</sub> ], [bmim][PF <sub>6</sub> ] e [bmim][CF <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> ]. ....	61
Figura 5.3. Comparação entre os modelos termodinâmicos para o [bmim][BF <sub>4</sub> ]. ....	65
Figura 5.4. Fração molar de CO <sub>2</sub> em função da pressão de equilíbrio para os diferentes LIs à 25 °C. ....	66
Figura 5.5. Valores das Constantes de Henry para os diferentes LIs. ....	67
Figura 5.6. Solubilidade para os diferentes LIs a temperatura de 35 °C. ....	68
Figura 5.7. Solubilidade do [bmim][BF <sub>4</sub> ] em diferentes temperaturas: 25 °C, 35 °C e 50 °C. ....	70
Figura 5.8. Comparação entre métodos para medida da solubilidade de CO <sub>2</sub> em [bmim][BF <sub>4</sub> ] a temperatura de 25 °C. ....	71

## LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 Propriedades gerais dos líquidos iônicos. ....	34
Tabela 3.2 Valores experimentais da constante de Henry para os LIs em diferentes temperaturas. ....	42
Tabela 3.3 Valores experimentais de densidade a pressão atmosférica entre 20 a 142 °C. ....	42
Tabela 3.4 Valores experimentais da constante de Henry para [bmim][BF <sub>4</sub> ] a diferentes temperaturas. ....	44
Tabela 5.1 Atribuições para os espectros de IV para os líquidos iônicos.....	60
Tabela 5.2 Atribuições para os espectros de RMN- <sup>1</sup> H para os líquidos iônicos.....	62
Tabela 5.3 Temperatura de transição vítrea e de fusão para os líquidos iônicos.....	63
Tabela 5.4 Dados do teor de umidade. ....	64
Tabela 5.5 Valores da Constante de Henry para os líquidos iônicos na célula de equilíbrio, à 25 °C.....	66
Tabela 5.6 Valores da Constante de Henry para os líquidos iônicos na PTGA.....	68
Tabela 5.7 Valores da Constante de Henry para [bmim][BF <sub>4</sub> ] a diferentes temperaturas na PTGA. ....	70

## LISTA DE QUADROS

Quadro 3.1. Comparação entre absorventes químicos e físicos.....	32
Quadro 4.1 Solventes utilizados nas reações de síntese.....	45
Quadro 4.2. Reagentes utilizados nos processos de síntese e caracterização. ....	46
Quadro 4.3. Gases utilizados nas sínteses e nos ensaios de solubilidade. ....	47
Quadro 4.4. Dados reacionais para síntese do [bmim][Cl]. ....	47
Quadro 4.5. Dados reacionais para troca dos ânions [BF <sub>4</sub> ] <sup>-</sup> e [PF <sub>6</sub> ] <sup>-</sup> . ....	50
Quadro 4.6. Dados reacionais para troca do ânion [CF <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> ] <sup>-</sup> . ....	52

## LISTA DE SÍMBOLOS, SIGLAS E ABREVIATURAS

[bmim][BF <sub>4</sub> ]	Tetrafluoroborato de 1-Butil-metilimidazol
[bmim][CF <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> ]	Trifluoroacetato de 1-Butil-metilimidazol
[bmim][Cl]	Cloreto de 1-Butil-metilimidazol
[bmim][PF <sub>6</sub> ]	Hexafluorofosfato de 1-Butil-metilimidazol
$\nu$	Deformação axial
$\delta_{as}$	Deformação angular assimétrica
$\bar{\nu}$	Número de onda
A	Absorbância
ATR	Acessório de refletância atenuada total (do inglês, <i>Attenuated total reflectance accessory</i> )
BT	Banho termostaticado
BV	Bomba de vácuo
CE	Célula de equilíbrio
<i>d</i>	<i>Duplete</i>
<i>dd</i>	<i>Duplo-duplete</i>
DMPEG	Mistura de polietilenoglicol e dimetilésteres
DMSO d <sub>6</sub>	Dimetilsulfóxido hexadeuterado
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial (do inglês, <i>Differential scanning calorimetry</i> )
<i>dt</i>	<i>Duplo-triplete</i>
EG	Entrada de gás
FTIR	Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (do inglês, <i>Fourier transform infrared spectroscopy</i> )
GtC/a	Giga tonelada de carbono por ano
H	Constante de Henry
IGA	Microbalança gravimétrica inteligente (do inglês, <i>Intelligent Gravimetric Analyser</i> )
IPCC	Painel Intergovernamental sobre Mudança do Clima (do inglês, <i>Intergovernmental Panel on Climate Change</i> )
IV	Infravermelho

LIs	Líquidos iônicos
<i>m</i>	<i>Multiplete</i>
M	Manômetro
MDEA	Metildietanolamina
MEA	Monoetanolamina
PTGA	Microbalança termogravimétrica por Suspensão Magnética de alta precisão Rubotherm (do inglês <i>Pressure and Temperature Gravimetric Analyzer</i> )
RMN - $^1\text{H}$	Ressonância Magnética Nuclear de próton
RPM	Rotações por minuto
<i>s</i>	<i>Singlete</i>
<i>t</i>	<i>Triplete</i>
T	Transmitância
T	Trap
$T_g$	Temperatura de transição vítrea
$T_m$	Temperatura de fusão
$x\text{CO}_2$	Fração molar de $\text{CO}_2$
$^xJ_{\text{HH}}$	Constante de acoplamento spin-spin
$\Delta H_{\text{abs}}$	Entalpia de absorção

## RESUMO

AQUINO, Aline Scaramuzza. **Estudos de Solubilidade de CO<sub>2</sub> em Líquidos Iônicos Formados pelo Cátion Dialquilimidazólio e Diferentes Ânions**. Porto Alegre. 2010. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL.

A visão atual de mitigação do aumento da concentração de CO<sub>2</sub> baseia-se no uso mais eficiente da energia ou na substituição de combustíveis fósseis por fontes renováveis e, ainda, na exploração de tecnologias para a separação e o armazenamento de carbono. Esta inclui a captura de carbono através do uso de líquidos iônicos em processos industriais de separação de CO<sub>2</sub> de correntes gasosas. Os líquidos iônicos (LIs) são formados por cátions e ânions orgânicos ou inorgânicos, comumente líquidos à temperatura ambiente. Constituem uma classe de materiais com excelentes perspectivas de aplicação para captura de dióxido de carbono, sendo uma alternativa à mitigação do aumento da concentração de CO<sub>2</sub> na atmosfera. Este trabalho teve como objetivos sintetizar e caracterizar LIs e verificar a solubilidade de CO<sub>2</sub> nestes materiais. As sínteses dos LIs, formados pelo cátion butilmetilimidazol [bmim]<sup>+</sup> e os diferentes ânions: [BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup>, [PF<sub>6</sub>]<sup>-</sup> e [CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>]<sup>-</sup>, apresentaram rendimentos reacionais acima de 75 %. A caracterização destes produtos, por técnicas de IV, RMN-<sup>1</sup>H e DSC, revelou a estrutura química e a estabilidade térmica. As medidas de solubilidade de CO<sub>2</sub> foram determinadas por dois métodos: um empregando uma microbalança termogravimétrica e outro uma célula de equilíbrio com janelas de safira. Nestes ensaios a 25 °C e 25 bar, obteve-se para o [bmim][BF<sub>4</sub>] na célula de equilíbrio  $x_{CO_2} = 0,28$  e na PTGA  $x_{CO_2} = 0,25$  e os valores da constante de Henry de, 50,37 bar e 29,52 bar, respectivamente, demonstrando estarem compatíveis com a literatura e aplicados para processos de absorção de CO<sub>2</sub>, assim, os líquidos iônicos podem ser considerados como candidatos a serem solventes para captura de carbono.

Palavras-Chaves: Captura de CO<sub>2</sub>, Líquidos Iônicos, Dialquilimidazólio.

## ABSTRACT

AQUINO, Aline Scaramuzza. **Studies of solubility of CO<sub>2</sub> in Ionic Liquids Formed by Cation dialkylimidazolium and Different Anions**,. Porto Alegre. 2010. Masters Work plan. Pos-Graduation Program in Materials Engineering and Technology, PONTIFICAL CATHOLIC UNIVERSITY OF RIO GRANDE DO SUL.

The current mitigation scenario of the CO<sub>2</sub> emissions is based on the most efficient energy use, the substitution of fossil fuels by renewable sources, and also the exploration of technologies for carbon separation and storage. This includes carbon capture through ionic liquids in industrial processes of CO<sub>2</sub> separation from gas flows. The ionic liquids (ILs) are composed by organic or inorganic cations and anions, usually liquid at room temperature. They are a class of materials with excellent perspective for carbon dioxide capture application, and an alternative to mitigate the increasing concentration of CO<sub>2</sub> in the atmosphere. This study aimed to synthesize and characterize ILs and evaluate the CO<sub>2</sub> solubility in these materials. The ionic liquids synthesis, formed by butylmethylimidazol [bmim]<sup>+</sup> cation and different anions: [BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup>, [PF<sub>6</sub>]<sup>-</sup> and [CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>]<sup>-</sup>, presented reaction yields above 75%. The products characterization, by techniques such as IR, <sup>1</sup>H-NMR and DSC revealed the chemical structure and thermal stability. The CO<sub>2</sub> solubility measurements were determined by two methods: using a thermogravimetric microbalance and with an equilibrium cell with sapphire windows. These tests at 25 °C and 25 bar, obtained for the [bmim][BF<sub>4</sub>] in equilibrium cell xCO<sub>2</sub> = 0,28 and in PTGA xCO<sub>2</sub> = 0,25 and the Henry's constant values of 50,37 bar e 29,52 bar, respectively, demonstrating to be compatible with the literature and applied in CO<sub>2</sub> absorption processes, so the ILs can be considered as candidates to carbon capture solvents.

Key-words: Capture of CO<sub>2</sub>, Ionics Liquids, Dialkylimidazolium.



## 1. INTRODUÇÃO

A crescente preocupação mundial com a sustentabilidade do planeta em relação aos processos energéticos, necessários para movimentar a economia global, tem gerado um avanço de pesquisas científicas na área de captura e armazenamento de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), pois este se destaca como um dos principais gases de efeito estufa na atmosfera e conseqüente aquecimento global. Neste sentido, estudos de melhoria dos materiais já existentes e desenvolvimento de novos, que possam ser aplicados em captura de  $\text{CO}_2$ , visando a mitigação dos impactos ambientais causados em decorrência da elevada concentração de  $\text{CO}_2$  apresentam-se extremamente relevantes.

Os Líquidos Iônicos são materiais da classe dos solventes que, devido às suas propriedades, encontram diversas aplicações na área da Química, como solventes não voláteis, catalisadores, processos eletroquímicos, polímeros, etc., destacando-se a sua versatilidade e reutilização industrial. Mais recentemente estudos mostram que são excelentes candidatos a serem empregados em tecnologias para absorção de  $\text{CO}_2$ .

A viabilidade destes materiais para a captura de  $\text{CO}_2$  é reportada em estudos bibliográficos, em geral, com ensaios de solubilidade a pressões próximas à atmosférica. Há, portanto, necessidade de aprimoramento na área de processos de absorção, via estes solventes, através do estudo da solubilidade do dióxido de carbono nos líquidos iônicos em diferentes condições de pressão e temperatura.

Neste contexto, o presente trabalho propõe a síntese de líquidos iônicos, a caracterização quanto à estrutura e propriedades físico-químicas destes materiais e, ainda, a avaliação da solubilidade frente ao  $\text{CO}_2$  por diferentes técnicas, tais como: microbalança termogravimétrica e célula de equilíbrio.

Esta pesquisa ressalta a importância de estudos de novas tecnologias que possam ser aplicadas na mitigação dos impactos ambientais e das mudanças climáticas, bem como promover uma maior utilização de líquidos iônicos como *solventes verdes* em processos industriais de separação de CO<sub>2</sub> de correntes gasosas.

Neste estudo foram utilizados líquidos iônicos, do tipo 1-butil-3-metilimidazólio ([bmim]<sup>+</sup>) com ânions [Cl]<sup>-</sup>, [BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup>, [PF<sub>6</sub>]<sup>-</sup>, os quais apresentam tanto as sínteses quanto os estudos de solubilidade já conhecidos e relatados na literatura, o que facilita a comparação com dados da interação com o CO<sub>2</sub>, para os intervalos de pressão comuns. Também foi sintetizado o líquido iônico [bmim][CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>], que vem a ser um diferencial neste trabalho para estudos de solubilidade em CO<sub>2</sub>. E, ao mesmo tempo, possibilita validar os resultados experimentais quanto às medidas de solubilidade em condições diversas, bem como para aplicação como novos materiais para processos de captura de CO<sub>2</sub>.

## 2. OBJETIVOS

Os objetivos gerais deste trabalho foram a síntese e a caracterização de líquidos iônicos a base de cátion imidazólio e diferentes ânions, indicados como novos materiais na classe de solventes para aplicação em processos de absorção de dióxido de carbono. A verificação desta potencial aplicação foi avaliada por ensaios da solubilidade do CO<sub>2</sub> nos líquidos iônicos sintetizados.

### 2.1. Objetivos Específicos

- Sintetizar os líquidos iônicos: cloreto de 1-butil-3-metilimidazol – [bmim][Cl], tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazol – [bmim][BF<sub>4</sub>], hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazol – [bmim][PF<sub>6</sub>] e trifluoroacetato de 1-butil-3-metilimidazol – [bmim]CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>];
- Caracterizar os líquidos iônicos por espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) e Ressonância Magnética Nuclear de próton (RMN-<sup>1</sup>H), bem como verificar propriedades como temperatura de transição vítrea e fusão destes compostos (DSC);
- Realizar ensaios de absorção do dióxido de carbono com os líquidos iônicos sintetizados, por meio de uma microbalança termogravimétrica e de uma célula de equilíbrio com janelas de safira.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A revolução industrial foi o marco para o aumento da concentração de dióxido de carbono na atmosfera terrestre. A partir deste momento histórico, a industrialização e o desenvolvimento tecnológico ganharam grande impulso, gerando emissões de poluentes, provenientes da atividade humana, em quantidades nunca antes vistas. Proporcionalmente, até o início do século XVIII, a atmosfera continha cerca de 280 moléculas de CO<sub>2</sub> para cada milhão de moléculas de ar, contra as 389 registradas neste ano, sendo que a tendência dessa taxa é aumentar, em virtude do aumento da população, do alto consumo de combustíveis fósseis para geração de energia e de desmatamentos e queimadas, que provocam a liberação de gases na atmosfera e a não absorção do CO<sub>2</sub> pelas plantas (Sanquetta, Ziliotto e Corte, 2006; NOAA, 2009).

Cientistas consideram que o dióxido de carbono seja um dos principais gases que tem contribuído com o aumento da temperatura média global, aproximadamente em 0,8 °C desde a revolução industrial até o presente, intensificando o efeito estufa. A figura 3.1 apresenta um gráfico que mostra a tendência do aumento da concentração de CO<sub>2</sub> relacionado às mudanças climáticas que estão ocorrendo. (IPCC, 2007).

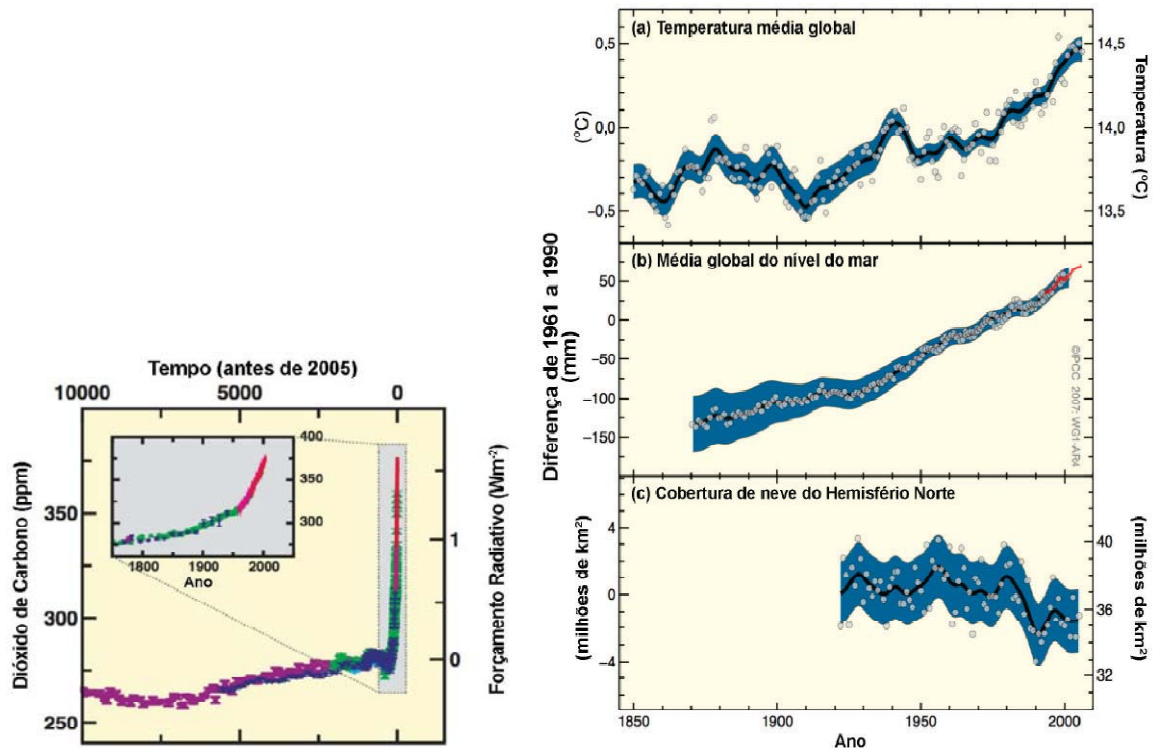


Figura 3.1. Aumento da concentração de CO<sub>2</sub> e as mudanças climáticas.

Fonte: IPCC, 2007.

Estas mudanças têm causado um aumento no nível dos oceanos, bem como a acidificação de suas águas, em virtude da absorção do CO<sub>2</sub> (IPCC, 2007). Ainda observa-se na figura 3.1, a diminuição da cobertura de neve do hemisfério norte, região onde as geleiras encontram-se próximas ao continente, evidenciando mudanças ao ecossistema. Embora as conseqüências desses fenômenos sejam ainda pouco conhecidas, a humanidade deve estar atenta aos sinais de alerta evidenciados pela natureza.

Diminuir as emissões de dióxido de carbono é uma das tarefas mais desafiadoras de nosso tempo, pois exige mudanças significativas no modo de vida de uma expressiva parcela da população mundial, responsável diretamente pela maior parte das emissões de gases estufa do planeta. O sequestro de carbono é uma alternativa promissora, que se encontra em seus estágios iniciais de desenvolvimento, portanto ainda, uma tecnologia dispendiosa e controversa.

A visão atual de mitigação do aumento da concentração de dióxido de carbono na atmosfera baseia-se no uso mais eficiente da energia ou na substituição

de combustíveis fósseis por fontes renováveis e, ainda, na exploração de tecnologias para o seqüestro de carbono. Pacala e Socolow (2004) propõem o “Triângulo de Estabilização”, dividido em sete cunhas, cada uma destas, correspondente a 1 GtC/a até os próximos 50 anos (Figura 3.2).

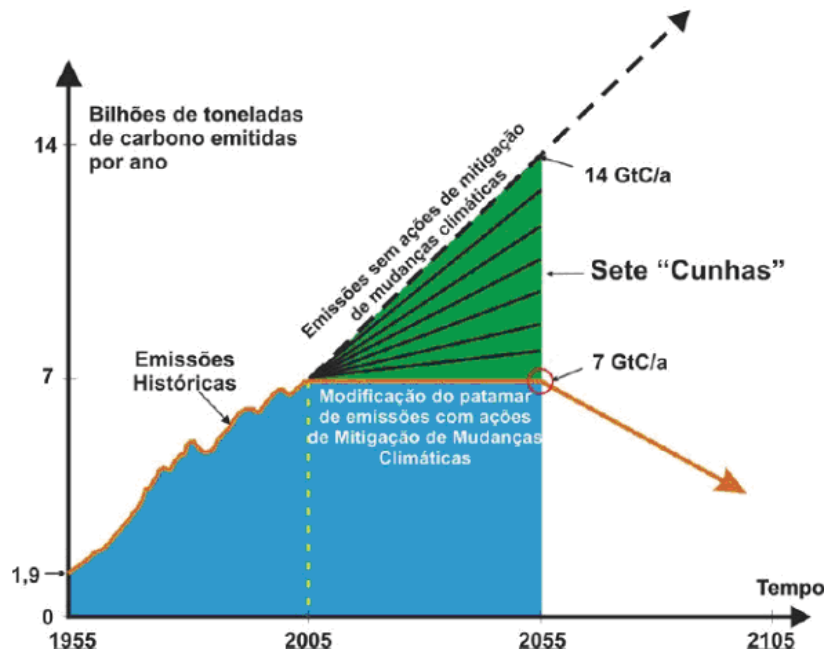


Figura 3.2. Cunhas de estabilização propostas para a redução de CO<sub>2</sub>.

Fonte: Adaptação de Pacala e Socolow, 2004

Se os esforços de mitigação sobre as mudanças climáticas forem alcançados, as emissões de dióxido de carbono se estabilizariam em 7 GtC/a como mostra a figura 3.2, mas se isso não ocorrer, este valor pode dobrar nos próximos 50 anos, chegando aos 14 GtC/a. As cunhas representam as medidas que poderão vir a ser tomadas para garantir esta estabilização no nível das emissões, destas, cinco correspondem a processos que emitam menos CO<sub>2</sub> e, duas referentes à captura e armazenamento (Pacala e Socolow, 2004).

A tecnologia de captura e armazenamento de carbono é aplicada às indústrias de geração de energia, como termelétricas, bem como plantas com grande emissão de gases estufa. O objetivo da captura é absorver, via processos químicos ou físicos, o dióxido de carbono oriundo de combustões.

O estudo, até o momento, de novos materiais para a captura de CO<sub>2</sub> aponta, como uma opção, o uso de líquidos iônicos como solventes para absorção. O uso de líquidos iônicos em processos industriais de separação de CO<sub>2</sub> é considerado uma opção interessante, pois estes possuem propriedades como: baixa pressão de vapor, boa estabilidade química e térmica, compatibilidade com outros solventes orgânicos e, principalmente, podem ser reutilizados (Anthony, Maginn e Brennecke, 2002; Cadena et. al, 2004; Kroon et. al., 2005).

Anthony e colaboradores (2002) apresentam dados de solubilidade em líquidos iônicos de diversos gases, entre os quais o dióxido de carbono, dando indícios de serem potenciais candidatos à tecnologia de captura. Torna-se, portanto, necessário o desenvolvimento de estudos de síntese e caracterização, bem como a avaliação quanto a solubilidade, que permitam validar o uso desses solventes como novos materiais para processos de captura de CO<sub>2</sub>.

### **3.1. Tecnologias para captura de CO<sub>2</sub>**

Os processos para captura de dióxido de carbono são de grande interesse para o setor industrial, pois contribuem com 75 % do custo do seqüestro de carbono e, ainda aumenta em 50 % o custo com a produção de eletricidade do setor (Yang et al., 2008). Estes processos ligados à separação do CO<sub>2</sub> de correntes gasosas oriundas de combustões ou da separação deste, de metano extraído de reservas naturais. Grande parte dos estudos foi realizada, até o momento, em plantas de amônia, com a separação do dióxido de carbono do gás de síntese através de processos de absorção.

As tecnologias para captura de CO<sub>2</sub> estão divididas em quatro tipos: pós-combustão, pré-combustão, combustão com oxigênio e o processo industrial. A diferença essencial entre os quatro está na etapa de separação do dióxido de carbono da corrente gasosa, o que acarreta diferentes processos representados na figura 3.3, através de um fluxograma das tecnologias citadas (Figuerola et al., 2008; Neves, Medeiros e Mustafá, 2007; BRGM, 2005).

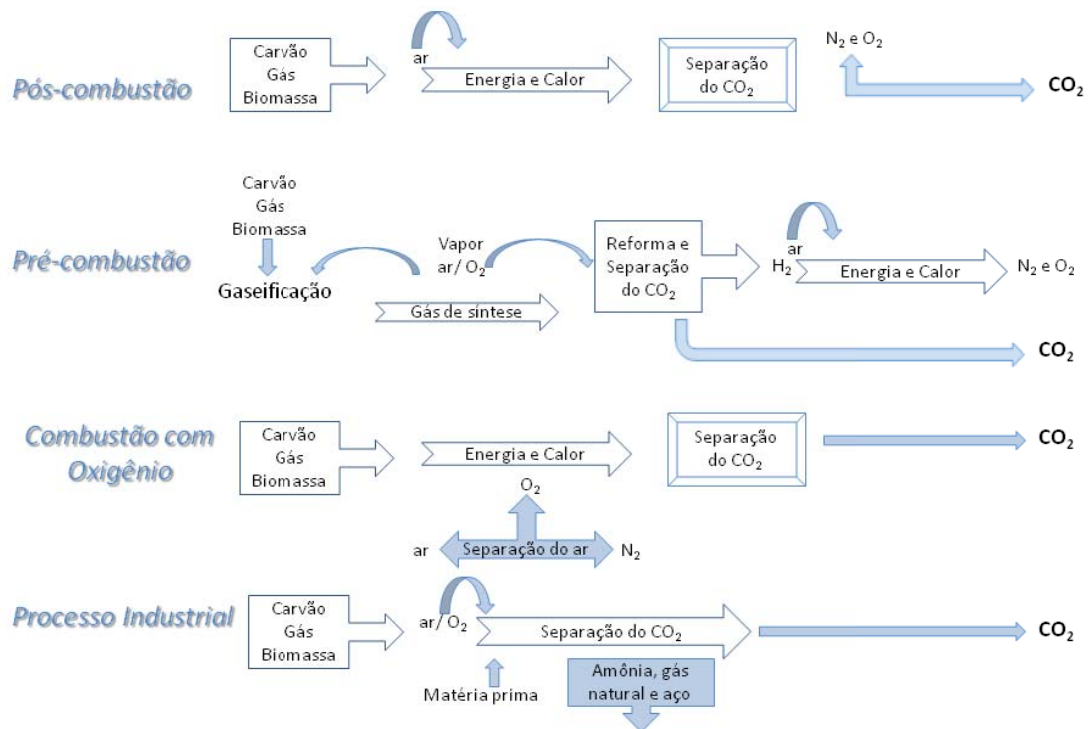


Figura 3.3. Fluxograma das tecnologias de captura de CO<sub>2</sub>.

Fonte: Adaptado de Figueroa et.al., 2008.

O sistema de captura **pós-combustão** é aplicado para separação a partir dos gases de exaustão, após o processo de combustão, o principal problema deste sistema é a baixa concentração de CO<sub>2</sub>, que varia entre 3 a 15 %, se a origem for combustão ou separação de gás natural, respectivamente. Outro fator que interfere neste tipo de processo é que os gases da combustão não contêm somente CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O, mas também poluentes, como SO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub>, HCl, HF, mercúrio e traços de compostos orgânicos. Em função destes contaminantes, torna-se necessário um gasto maior de energia para remoção destes antes da captura do CO<sub>2</sub> (Figueroa et al., 2008).

A opção mais utilizada em pós-combustão são processos de absorção (usualmente com aminas), devido à alta eficiência e seletividade da captura, e também baixo gasto de energia e baixo custo.

Na tecnologia para captura **pré-combustão**, primeiramente gás natural, carvão ou biomassa reagem com vapor e/ou oxigênio para decompor o combustível em gás de síntese (principalmente, CO e H<sub>2</sub>), o qual reage em um reator de shift em um processo de reforma para produzir CO<sub>2</sub> a alta pressão e mais hidrogênio. O CO<sub>2</sub>



é separado nesta etapa, enquanto o hidrogênio é liberado para combustão com o ar em uma turbina para geração de energia.

Apesar do processo inicial de retirada do dióxido de carbono antes da combustão ser mais complexo e caro, as concentrações mais altas de CO<sub>2</sub> e a pressão mais elevada facilitam a separação e, ainda diminuem o gasto energético de compressão para posterior transporte e armazenamento (IPCC, 2005).

A **combustão com oxigênio** consiste basicamente na queima de combustível com o oxigênio puro obtido do ar (com excesso de oxigênio para garantir a combustão completa), produzindo principalmente CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O. A maior parte da água é separada do CO<sub>2</sub>, por criogenia. O grande impacto econômico na captura de carbono por combustão com oxigênio está na obtenção do oxigênio puro.

Uma recente tecnologia que emprega o sistema de combustão com oxigênio é o looping químico, baseado na transferência de O<sub>2</sub> do ar de combustão por meio de um óxido metálico que atua como transportador desse oxigênio. Os óxidos metálicos comumente utilizados são os de ferro, níquel, cobre e magnésio (Lyngfelt, Leckner e Mattisson, 2001).

Por último, o **processo de separação industrial**, emprega uma tecnologia muito similar ao sistema de captura pré-combustão. Este processo é aplicado em plantas de purificação de gás natural e de hidrogênio contido no gás de síntese para produção de amônia, alcoóis e combustíveis. Outros processos industriais que também fazem uso desta técnica são a produção de aço e de cimento (IPCC, 2005).

O processo de pós-combustão é considerado adequado para projetos de captura em larga escala como em turbinas a gás, fornos e caldeiras a carvão, já o processo de pré-combustão aplica-se a plantas de gaseificação, enquanto o sistema de captura via combustão com oxigênio se aplica às novas instalações de plantas de geração de energia ou reestruturação das existentes (Figuerola et al., 2008).

Nestas tecnologias, brevemente comentadas anteriormente, se enquadram um grupo de processos aplicados à captura, onde se encontram: os processos de

*absorção, adsorção, separação por membranas, e criogenia*, sendo que os mais comumente usados são os processos por absorção. Estes são divididos em dois grupos: absorção química e absorção física (Yang et al., 2008).

Nos processos de absorção química, o  $\text{CO}_2$  reage com uma solução básica, que depois é regenerada obtendo o gás carbônico. Esta regeneração do solvente requer grande quantidade de energia. A absorção física absorve o  $\text{CO}_2$  por dissolução a alta pressão, requerendo energia para compressão, porém este gasto energético é menor do que em relação à absorção química. A seguir, serão abordados os principais tipos de processos para captura de dióxido de carbono.

### **3.1.1. Processos de Absorção Química de $\text{CO}_2$**

Em geral, as correntes gasosas ideais para processos de separação por absorção química apresentam baixa concentração do dióxido de carbono. A absorção envolve a solubilização do gás em um líquido (solvente), com uma reação química com os constituintes deste solvente, seguida pela desorção do gás. Como exemplos têm-se as soluções de aminas e soluções de carbonato de potássio.

#### **3.1.1.1. Soluções de Aminas**

As aminas contêm nitrogênio com um par de elétrons não compartilhados, assim como a molécula de amônia, que é uma base de Lewis devido à presença do par de elétrons disponível para ser compartilhado. A basicidade das aminas, no que se refere ao compartilhamento desse par de elétrons do nitrogênio é que orienta suas propriedades químicas como solventes para absorção (Figura 3.4).

Este caráter pode ser intensificado com a presença de um grupo alquil ligado a amina, que atua como nucleófilo, cedendo elétrons para o nitrogênio, tornando o par de elétrons mais disponível. Já um grupo álcool ( $-\text{ROH}$ ) ligado a amina, atua como eletrófilo, o que tende a diminuir o caráter básico deixando o par de elétrons menos disponível (Neves, Medeiros e Mustafá, 2007).

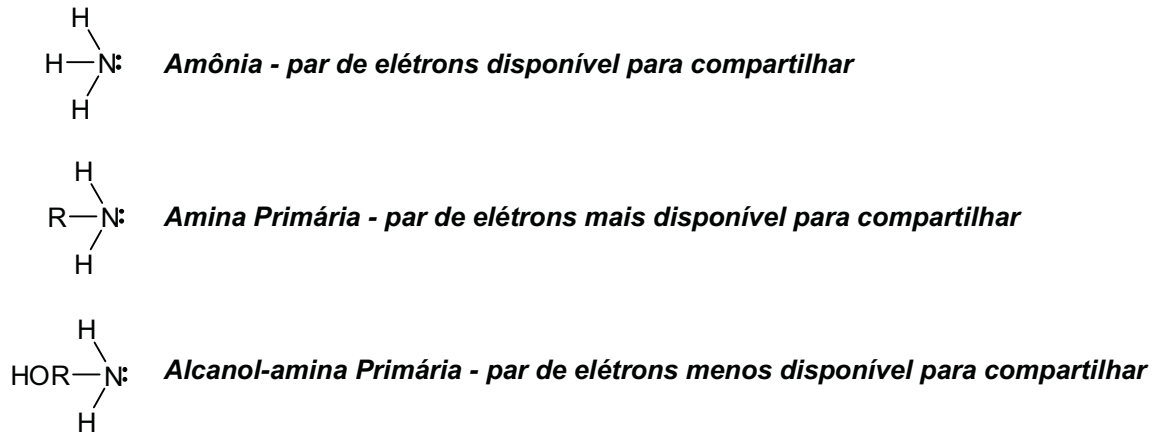


Figura 3.4. Representações das estruturas químicas, quanto o par de elétrons do nitrogênio.

Fonte: Adaptado de Neves, Medeiros e Mustafá, 2007.

A primeira planta comercial usando aminas como solventes para captura de  $\text{CO}_2$  iniciou sua operação em 1929, com a utilização de monoetanolamina (MEA). Soluções de MEA foram muito usadas em plantas de amônia devido a sua alta capacidade seletiva de absorver o  $\text{CO}_2$  misturado ao gás de síntese. A vantagem das soluções de MEA é que alcançam baixo valor residual de  $\text{CO}_2$  com uma instalação de baixo custo. Porém, a principal desvantagem encontra-se na formação de produtos corrosivos, os carbamatos, que são compostos provenientes da degradação das aminas, os quais atacam os equipamentos (Yang et al., 2008).

Em estudos de Anthony e colaboradores (2004) são realizados estudos comparativos sobre o consumo energético da planta quando comparada com líquidos iônicos, especificamente para o  $[\text{bmim}][\text{PF}_6]$ , observa-se que a energia liberada quando o  $\text{CO}_2$  é absorvido é praticamente cinco vezes menor para o LI, com valores de  $\Delta H_{abs}$  igual a  $-16 \text{ kJ/kg}$  de  $\text{CO}_2$  para o  $[\text{bmim}][\text{PF}_6]$  e igual a  $-85 \text{ kJ/kg}$  de  $\text{CO}_2$  para uma solução 30 % em massa de MEA. A diferença entre os valores de  $\Delta H_{abs}$  pode estar ligada ao fato que a amina é solvente químico e o LI pode ser considerado como um solvente físico, já que não ocorre reação entre ele e o  $\text{CO}_2$ . A figura 3.5 ilustra uma planta industrial de absorção química por aminas (Anthony, 2004).

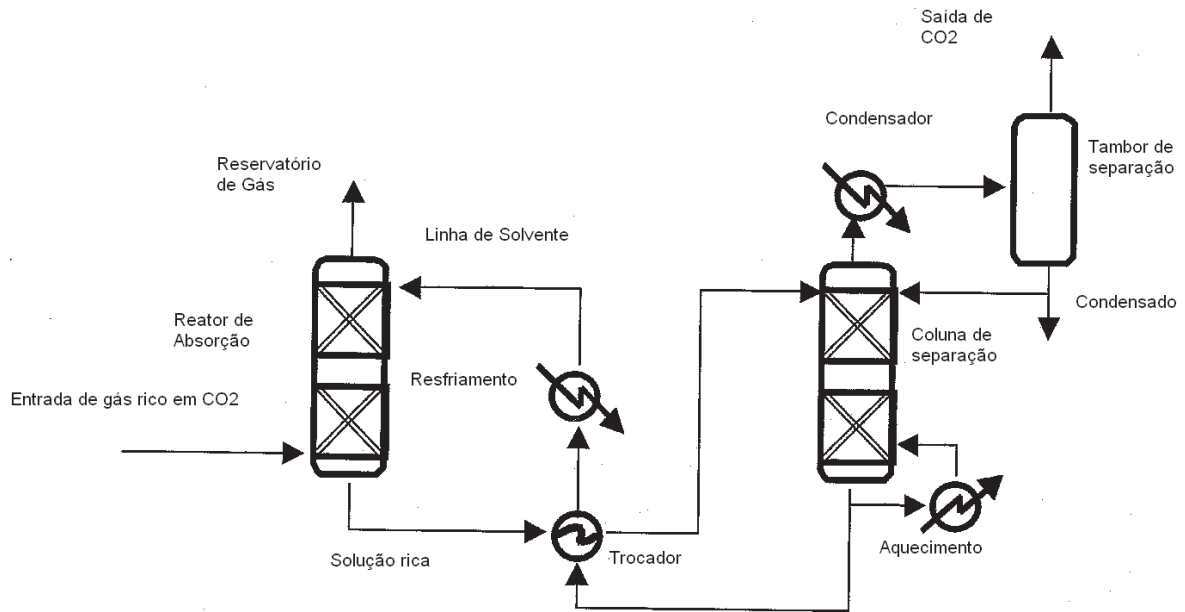


Figura 3.5. Planta industrial para absorção  $\text{CO}_2$  usando MEA.

Fonte: Adaptação de Anthony, 2004.

A planta acima ilustrada (figura 3.5) serve para entender sucintamente o processo de absorção em aminas, na qual uma corrente de gás rico em  $\text{CO}_2$  entra em contato com o solvente, no caso solução de MEA a 30%, que irá absorver o gás, sendo que a solução rica em  $\text{CO}_2$  absorvido é transferida a uma coluna de separação onde será desorvido da solução e, parte da solução poderá ser reempregada no processo. O  $\text{CO}_2$  sai à baixa pressão e é submetido à compressão (Anthony, 2004).

O mecanismo da reação que ocorre entre a amina e o  $\text{CO}_2$  é representado na figura 3.6, na qual se observa que a maioria do  $\text{CO}_2$  capturado é resultado da formação de bicarbonatos, em média, necessita-se de 2 mol de amina/mol de  $\text{CO}_2$  para formar compostos bicarbonatos estáveis (Yang et. al., 2008).

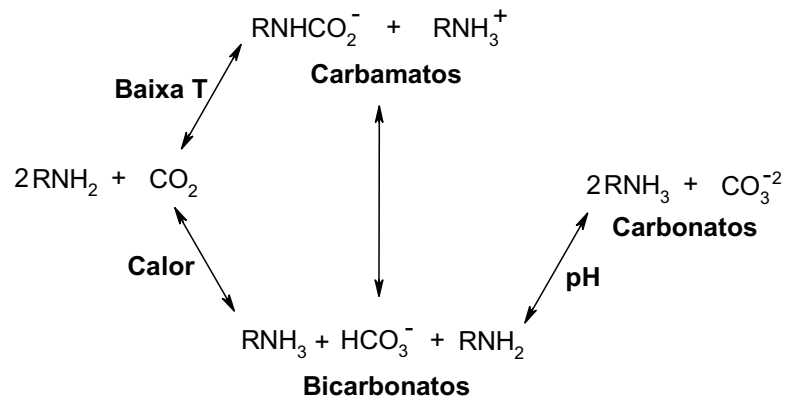


Figura 3.6. Mecanismo de reação de aminas com  $\text{CO}_2$  em planta de captura.

Fonte: Adaptação de Yang et. al., 2008.

Em 1971, foi instalada a primeira planta da BASF com um novo processo baseado na metildietanolamina (MDEA), para altas pressões. A principal vantagem do MDEA é que requer temperaturas mais baixas, menos energia para se desorver e não forma carbamatos (corrosivos) como subprodutos. O uso de MDEA é a base do projeto de captura e armazenamento de  $\text{CO}_2$  da Sleipner, na Noruega, iniciado em 2003. Outro exemplo é a plataforma-barco P-50, da Petrobras, que utiliza MDEA para separação de  $\text{CO}_2$  do gás natural produzido (Neves, Medeiros e Mustafá, 2007).

Estudos realizados sobre os impactos no ciclo de vida (Koornneef et. al., 2008; Singh, Stromman e Hertwich, 2010; Korre, Nie e Durucan, 2010) no uso de tecnologia de absorção química em processos de captura pós-combustão, em plantas de carvão, indicou algumas categorias de impacto que devem ser levados em consideração na escolha do solvente adequado. Essas categorias incluem:

- a) potencial aquecimento global (kg de  $\text{CO}_2$ );
- b) toxicidade humana (kg 1,4-diclorobenzeno);
- c) toxicidade da água (kg de 1,4-diclorobenzeno);
- d) formação de compostos químicos reativos (kg de etileno);
- e) acidificação (kg de  $\text{SO}_2$ );
- f) diminuição de macronutrientes no ecossistema (kg de  $\text{PO}_4^{-3}$ );
- g) depreciação das reservas abióticas (kg de Sb).

A pesquisa empregou três principais agentes de absorção química: MEA, KS-1 (mistura de MEA) e K<sup>+</sup>/PZ (carbonato de potássio) e, a comparação no ciclo de vida é ilustrada na figura 3.7.

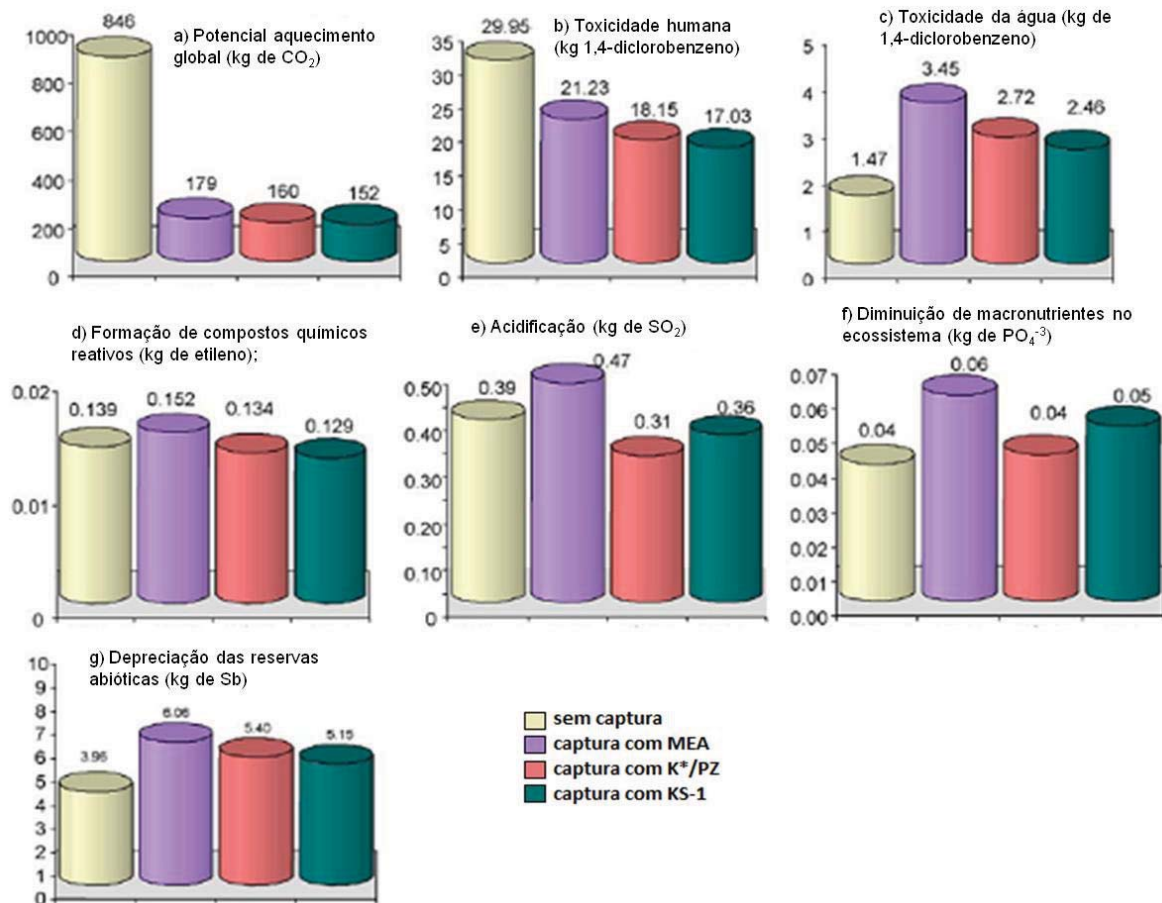


Figura 3.7. Estudo do ciclo de vida de planta de captura pós-combustão usando diferentes solventes.

Fonte: Adaptação de Korre, Nie e Durucan, 2010.

A partir do estudo do ciclo de vida foi possível identificar que o uso de MEA (absorção química com aminas) apresenta muitas desvantagens, muitas vezes piores até que processos sem captura de CO<sub>2</sub>. Um dos grandes problemas está na regeneração do solvente, que no caso da MEA possui um custo muito elevado, além disso, a perda de MEA no processo é estimada em 40 a 60 % por oxidação e pela formação de carbamatos, respectivamente, e o total da perda de MEA devido a degradação é de aproximadamente 15 kg MEA/t CO<sub>2</sub> capturado (Korre, Nie e Durucan, 2010).

### 3.1.1.2. Soluções de Carbonato de Potássio

Soluções de carbonato de potássio ( $K_2CO_3$ ) têm sido amplamente empregadas em plantas de produção de amônia devido à sua baixa exigência de energia para regeneração do solvente. O problema deste processo se concentra no fato de que a taxa de dióxido de carbono residual não é suficientemente baixa, de maneira que requer um método complementar, normalmente com soluções de MEA.

Três processos são descritos com o uso de carbonato de potássio: Benfield, CATAcarb e Giammarco-Vetrocoke. Benfield (H.E. Benson e J.H. Field, da “US Bureau of Mines”) utiliza carbonato de potássio quente, sendo muito efetivo na remoção de dióxido de carbono. O CATAcarb é um processo que emprega sal de potássio quente, um catalisador e um inibidor de corrosão. O processo Giammarco-vetrocoke é baseado no uso de solução de carbonato de potássio com adição de compostos de arsênio, que melhoram a absorção, mais tarde, esses compostos foram substituídos por glicinas devido a questões ambientais (Neves, Medeiros e Mustafá, 2007; BRGM, 2005).

### 3.1.2. Processos de Absorção Física de $CO_2$

No processo de absorção física o dióxido de carbono é dissolvido sob alta pressão sem que haja reação química com o solvente. O  $CO_2$  é recuperado sem exigência adicional de energia, porém observa-se a dificuldade em remover o  $CO_2$  completamente (Neves, Medeiros e Mustafá, 2007; BRGM, 2005).

Os principais solventes físicos utilizados são: o Rectisol, a base de metanol; o Purisol, n-metil-2-pirrolidona; Selexol, mistura de polietilenoglicol e dimetil-ésteres (DMPEG); e Fluor, que utiliza carbonato de propileno.

É interessante considerar uma comparação entre o uso de solventes químicos ou físicos para os processos de absorção, principalmente, para a escolha do processo a ser empregado para captura de  $CO_2$ . O quadro a seguir apresenta informações de comparação entre os dois tipos de solventes.

Quadro 3.1. Comparação entre absorventes químicos e físicos.

<b>Solventes Químicos</b>	<b>Solventes Físicos</b>
Capacidade independente da pressão parcial do CO <sub>2</sub>	Capacidade proporcional à pressão parcial de CO <sub>2</sub>
Alto calor de absorção	Baixo calor de absorção
Necessita de energia para desorção	Não requer energia para desorção
Reduz a baixos níveis o teor de CO <sub>2</sub> em correntes gasosas	Dificuldade em remover o CO <sub>2</sub> completamente

Fonte: Adaptado de Neves, Medeiros e Mustafá, 2007.

A seleção do processo depende fundamentalmente de uma análise técnica e econômica na qual os custos de produção e operacionais devem ser minimizados. Neves, Medeiros e Mustafá (2007) descrevem que para baixas pressões parciais de CO<sub>2</sub> os solventes alcalinos como as aminas são os mais adequados. Em pressões intermediárias, processos com soluções de carbonato de potássio e uso adicional de aminas são mais indicados. E, por último, para altas pressões parciais de CO<sub>2</sub> os solventes físicos seriam a melhor opção.

### 3.1.3. Processos de Adsorção de CO<sub>2</sub>

A adsorção ocorre quando as moléculas do gás são atraídas por uma superfície sólida, levando-se em consideração a seletividade e a capacidade de adsorção do sólido utilizado. Adsorventes descritos, na literatura, e empregados nestes processos são as zeólitas, carvão ativado, peneira molecular com aminas suportadas e, ainda, compostos de lítio como: Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> e Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> (Yang et. al., 2008).

Estudos indicam que as zeólitas são os adsorventes mais adequados para separação de dióxido de carbono de correntes gasosas, pois apresentam tamanho de poro superior ao diâmetro molecular do CO<sub>2</sub> (>4,0 Å) garantindo alta seletividade (Neves, Medeiros e Mustafá, 2007; Díaz, et. al., 2008; Zhang, Singh e Webley, 2008; Walton, Abney e Le Van, 2006).



### 3.1.4. Separação por Membranas

A separação por membranas está baseada no fato de que a estrutura de poro da membrana permite que preferencialmente certas substâncias sejam permeadas através dela. Logo, a separação de gases ocorre em membranas porque estes a ultrapassam em diferentes taxas. A taxa de permeação é proporcional à solubilidade do gás na membrana e a sua difusividade através dela.

Como a maioria dos gases possui boa permeabilidade em polímeros, as membranas desenvolvidas para separação de gases são fabricadas, principalmente, de acetato de celulose, polissulfona e poliimidas, pois estas apresentam boa seletividade (Yang et al., 2008).

Recentes estudos apontam o uso de líquido iônicos suportados em membranas, com eficiência seletiva para separação de misturas gasosas de  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  e  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$ , os dados revelam excelente capacidade de absorção seletiva de  $\text{CO}_2$  e, ainda, viabilidade econômica para aplicação em sistemas de captura de  $\text{CO}_2$  com o uso destas membranas (Scovazzo et. al., 2009; Bara et. al., 2009).

### 3.1.5. Separação por Criogenia

O termo criogenia é empregado formalmente para separações com temperaturas abaixo de  $-150\text{ }^\circ\text{C}$ , porém para qualquer separação envolvendo equilíbrio de fases abaixo da temperatura ambiente é comumente usada esta terminologia na literatura (SRI Consulting, 2000 *apud* Neves, Medeiros e Mustafá, 2007).

A separação por criogenia ocorre quando uma corrente gasosa com dióxido de carbono é resfriada o suficiente para liquefazer ou solidificar o  $\text{CO}_2$ . As condições de pressão e de concentração de  $\text{CO}_2$  são determinantes, se a mistura gasosa for resfriada, o  $\text{CO}_2$  irá condensar, seja na fase líquida, seja na fase sólida. As misturas de  $\text{CO}_2$  que advêm dos gases de combustão normalmente estão a baixas pressões, o que dificulta a separação por criogenia, pois esta é mais viável a altas pressões de

CO<sub>2</sub>, logo, a partir de emissões gasosas à pressão atmosférica, esta técnica requer um custo maior para compressão (Neves, Medeiros e Mustafá, 2007).

### 3.2. Novos Materiais para captura de CO<sub>2</sub>: Líquidos Iônicos

A busca por um solvente com vista à utilização em processos de separação de CO<sub>2</sub> de misturas gasosas, que possa ser regenerado ao final do processo, tem potencial interesse tecnológico e científico. Nos últimos anos, vem ganhando importância uma classe de solventes orgânicos iônicos e que são líquidos à temperatura ambiente, com propriedades que são desejáveis para um solvente para aplicação em captura de carbono.

Os líquidos iônicos constituem uma classe de compostos iônicos (par cátion/ânion) que apresentam baixos pontos de fusão e altos pontos de ebulição, sendo em sua maioria líquidos à temperatura ambiente, formados por cátions orgânicos e ânions inorgânicos poliatômicos. Apresentam propriedades como baixa pressão de vapor, baixa volatilidade e inflamabilidade, grande estabilidade química e térmica, boa condutividade iônica, não são tóxicos e podem ser recuperados (reciclados) (Suarez et al, 1998). A tabela 3.1 apresenta dados consultados na literatura (Ionic Liquid Database, 2006; Huddleston, 2001) de algumas propriedades de líquidos iônicos comerciais das marcas Sigma Aldrich e Merck do Brasil.

Tabela 3.1 Propriedades gerais dos líquidos iônicos.

Propriedade	Líquidos iônicos			
	[bmim][Cl]	[bmim][BF <sub>4</sub> ]	[bmim][PF <sub>6</sub> ]	[bmim][CF <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> ]
T fusão	67 °C	não informado	10 °C	não informado
T transição vítrea	- 69 °C	- 97 °C	- 80 °C	- 78 °C
densidade	1080 kg/m <sup>3</sup>	1120 kg/m <sup>3</sup>	1360 kg/m <sup>3</sup>	1217 kg/m <sup>3</sup>
viscosidade	40,890 Pa.s	0,154 Pa.s	0,450 Pa.s	0,089 Pa.s
Massa molar	174,67 g/mol	226,03 g/mol	284,18 g/mol	252,24 g/mol
Volume molar	não informado	1,90 x 10 <sup>-4</sup> m <sup>3</sup> /mol	2,05 x 10 <sup>-4</sup> m <sup>3</sup> /mol	não informado

Fonte: Ionic Liquid Database, 2006.

Em 1997, Seddon descreve propriedades dos líquidos iônicos para síntese e processos catalíticos. Com estes estudos observou-se que os líquidos iônicos são,

em sua maioria hidrofóbicos, propriedade que lhes permite serem substitutos dos clássicos solventes orgânicos voláteis na extração líquido-líquido (Huddleston et al., 1998) e na extração supercrítica (Blanchard et al., 1999).

Historicamente, o primeiro líquido iônico foi sintetizado em 1914, o nitrato de etilamônio (ponto de fusão de 12 °C), formado pela adição de ácido nítrico concentrado a etilamina, porém este produto era muito instável em presença de ar ou água e isso foi uma limitação à sua utilização. Em 1982, foram preparados líquidos iônicos com base em cátions 1,3-dialquilimidazólio que eram estáveis na presença de água e ar em uma ampla faixa de temperatura, comumente referenciados como a “segunda geração” de líquidos iônicos (Wilkes et. al, 1982).

Os líquidos iônicos se tornaram muito populares pelo seu potencial de serem “*solventes projetados*”, quer dizer, com uma escolha cuidadosa de ânions e cátions podem ser obtidas diferentes propriedades de interesse para diversas aplicações (Blanchard e Brennecke, 2001). Estas propriedades permitem que possam ser aplicados como substitutos para solventes orgânicos convencionais que geralmente são tóxicos e inflamáveis.

Algumas das aplicações potenciais dos líquidos iônicos são relatadas por Lu, Yan e Texter (2009) sendo empregados, principalmente, em processos químicos industriais em substituição aos compostos orgânicos voláteis. Muito embora a sua maior aplicação tenha sido como solventes em sistemas de sínteses orgânicas, catálises e polimerizações, o uso em processos de extração (separação gás-líquido, por exemplo) apresenta excelentes perspectivas de aplicação, principalmente para captura de dióxido de carbono.

Os líquidos iônicos mais estudados são os sais baseados no cátion 1,3-dialquilimidazólio, mas existem estudos sobre sais de amônio quaternário, pirrolidínio, piridínio, tetra alquifosfônio e alquil-isoquinolínio (figura 3.8). É o cátion que confere aos líquidos iônicos o estado líquido a temperatura ambiente (Welton, 1999; Welton, 2004).

Em relação à solubilidade do CO<sub>2</sub>, a maioria dos autores não atribui ao cátion a interação como solvente, mas sim ao ânion, porém Muldoon e colaboradores (2007) relatam que um aumento no comprimento da cadeia carbônica do cátion pode aumentar a solubilidade do dióxido de carbono, provando que o cátion pode ter alguma influência.

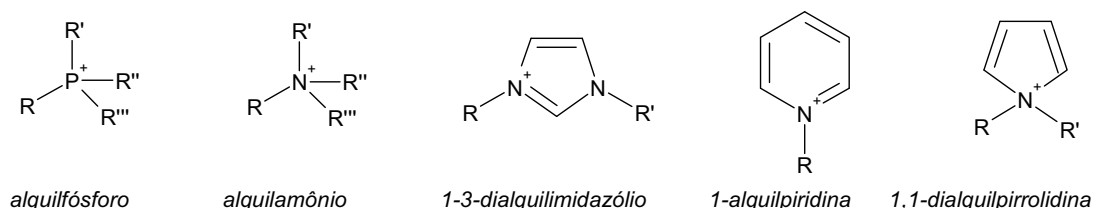


Figura 3.8. Cátions mais comumente empregados nas sínteses de LIs.

Fonte: Adaptação de Welton, 2004.

A solubilidade de gases e também a estabilidade frente à umidade do ar são atribuídas ao ânion, que é normalmente constituído por elementos da família dos halogênios, como cloretos (Cl<sup>-</sup>), brometos (Br<sup>-</sup>), iodetos (I<sup>-</sup>); ainda, tetracloroaluminatos (AlCl<sub>4</sub><sup>-</sup>), diacianamida (DCA<sup>-</sup>), bem como, os compostos fluorados como tetrafluoroborato (BF<sub>4</sub><sup>-</sup>), hexafluorofosfato (PF<sub>6</sub><sup>-</sup>), trifluoroacetato (CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub><sup>-</sup>), trifluorometanosulfonato (TfO<sup>-</sup>) e bis(trifluorometilsulfonil)imida (Tf<sub>2</sub>N<sup>-</sup>). Estes últimos são conhecidos por promoverem uma maior solubilidade do dióxido de carbono nos líquidos iônicos (Muldoon et al., 2007). A figura 3.9 apresenta a ilustração dos ânions fluorados que foram utilizados nas sínteses dos líquidos iônicos neste trabalho.

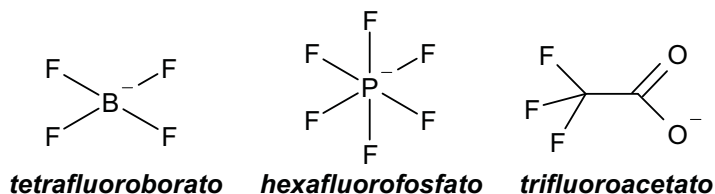


Figura 3.9. Ânions empregados nas sínteses dos LIs.

A síntese de líquidos iônicos pode ser genericamente simplificada a duas etapas: a formação do cátion desejado e a troca do ânion necessário para formação do produto final. Em alguns casos, apenas a primeira etapa é requerida como na síntese no nitrato do etilamônio, mas na maioria dos casos, como o cátion é

comercialmente muito caro, é muito comum, a primeira etapa formar um sal halogenado, para só então trocar apenas o íon haleto pelo ânion de interesse (Wasserscheid e Welton, 2008).

A formação do cátion pode ser executada via protonação com um ácido livre ou pela reação de quaternização de uma amina, muito comumente empregando um haloalcano. O processo de alquilação para formar um sal halogenado tem suas vantagens: os haloalcenos apresentam custos menores, as reações de substituição geralmente ocorrem em temperaturas brandas, entre 70 °C e 90 °C e, além disso, estes sais podem ser facilmente convertidos com outros ânions (Wasserscheid e Welton, 2008).

A quaternização de aminas com haloalcenos é bastante conhecida há muitos anos, mas no que se refere ao desenvolvimento dos líquidos iônicos, tem despertado interesse em estudos para melhoria de técnicas reacionais. Em geral, as reações mais conhecidas utilizam cloroalcenos, bromoalcenos ou iodoalcenos, com ordem de estabilidade,  $\text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$ , como é esperado em reações de substituição nucleofílica (Solomons, 1996).

Em princípio, as reações de quaternização são extremamente simples: a amina é misturada com o agente de alquilação desejado e a mistura permanece sob agitação e aquecimento, normalmente com refluxo e todo o sistema sob atmosfera inerte. A temperatura e o tempo de reação dependem muito do agente de alquilação utilizado, cloroalcenos são menos reativos que iodoalcenos, e esta reatividade também é influenciada pelo comprimento da cadeia alquílica, quanto maior, menor a reatividade. Especificamente em reações de quaternização de alquilimidazóis, como por exemplo, entre o 1-metilimidazol com cloroalcenos é necessário um aquecimento perto de 80 °C durante 2-3 dias para completa reação (Wasserscheid e Welton, 2008).

Ao término das reações, a remoção do excesso de haloalcenos, é bem simples, pois são relativamente voláteis, no caso do exemplo anterior, refere-se ao clorobutano. Por outro lado, resquícios de 1-metilimidazol que não tenham reagido por completo, podem ser prejudiciais, dependendo da aplicação do líquido iônico.

Esta etapa até agora descrita compreende apenas a primeira etapa para síntese do líquido iônico, a formação do cátion; já a reação de troca do ânion também pode ser estabelecida de duas maneiras: reação direta do sal halogenado com um ácido de Lewis ou, através da formação do líquido iônico via “metátese aniônica”, mais conhecida como reação de dupla-troca, pois ocorre entre dois sais halogenados (Wasserscheid e Welton, 2008).

Em termos gerais, a reação de um sal halogenado quaternário com um ácido de Lewis resulta na formação de mais de uma espécie de ânion, dependendo da relação de proporção dos participantes da reação. Um bom exemplo deste tipo de reação é a formação de líquidos iônicos com o ânion cloroaluminato a partir do cloreto de alumínio, que se procede em uma série de etapas em equilíbrio (Chauvin, 1995).

A formação do líquido iônico via metátese aniônica pode ser exemplificada pela preparação do [bmim][BF<sub>4</sub>] sugerida por Welton e colaboradores (2001), a qual ocorre pela mistura do [bmim][Cl] com HBF<sub>4</sub> em solução aquosa. O produto é extraído em diclorometano, que depois é filtrado em coluna com alumina e seco com aquecimento e vácuo. Esta reação apresenta rendimento de aproximadamente 70 %. Este tipo de reação pode ser executado desde o princípio em presença de solvente (diclorometano ou acetona), pois os reagentes de partida não são solúveis no solvente e a reação ocorre como uma suspensão.

A exemplo de uma reação de um sal halogenado de 1,3-dialquilimidazólio - [bmim][Cl] - com o sal do ânion de interesse - NaBF<sub>4</sub> - a reação de dupla-troca ocorre em presença de solvente e tem duração de 24 h a temperatura ambiente. O subproduto, neste caso NaCl, é insolúvel tanto em diclorometano quanto acetona e pode ser facilmente filtrado ao final da reação, porém na mistura líquido iônico/solvente este subproduto tem sua solubilidade aumentada, sendo às vezes difícil removê-lo. Por isso, quando se aplica este método, é importante que o solvente extraído seja lavado com água para minimizar a quantidade de haleto (cloreto) no solvente podendo este ser novamente empregado em outra síntese. Desta maneira se atinge um rendimento entre 70 e 80 %, para líquidos iônicos

[bmim]<sup>+</sup> com ânions [BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup>, [PF<sub>6</sub>]<sup>-</sup>, [CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>]<sup>-</sup>, [CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>]<sup>-</sup>, entre outros (Wasserscheid e Welton, 2008).

### 3.3. Solubilidade de CO<sub>2</sub> em Líquidos Iônicos

Como uma alternativa para novos materiais para captura de CO<sub>2</sub> diversos autores (Anthony, Maginn e Brennecke, 2002; Cadena et. al., 2004; Jacquemin et. al., 2006; Muldoon et. al., 2007; Pennline et. al., 2008; Bara et. al., 2009) têm reportado em suas publicações experimentos que confrontam a solubilidade do CO<sub>2</sub> em diferentes líquidos iônicos, ensaios comparativos com outros gases frente ao líquido iônico e também entre uma variedade de solventes orgânicos tradicionais, com vistas a aprimorar os conhecimentos nesta nova área de aplicação dos líquidos iônicos e em busca de uma tecnologia eficiente para reduzir as emissões de gases estufa.

Os líquidos iônicos têm sido propostos como uma alternativa para próxima geração de solventes para separação seletiva de CO<sub>2</sub>, pois são compostos nos quais o CO<sub>2</sub> apresenta uma solubilidade preferencial quando comparada com demais misturas gasosas. E ainda, o fato de que os líquidos iônicos são compostos não-voláteis, onde o CO<sub>2</sub> pode ser desorvido sem a perda do solvente. Ainda com relação às vantagens dos LIs, é possível adaptar sua estrutura química, cátion/ânion, como por exemplo, incluir grupos alquil no cátion imidazólio ou ainda ramificações na cadeia carbônica, bem como a inclusão de compostos fluorados no ânion, de maneira a beneficiar a capacidade do líquido iônico na absorção do CO<sub>2</sub> (Bara, 2009; Muldoon, 2007).

A investigação da solubilidade dos gases em líquidos iônicos pode ser usada para relacionar a estrutura química com a interação molecular entre gás-LI. Anthony, Maginn e Brennecke (2002) realizaram testes de solubilidade de CO<sub>2</sub> em hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazólio a diferentes temperaturas, constatando que a solubilidade diminui com o aumento da temperatura (figura 3.10).

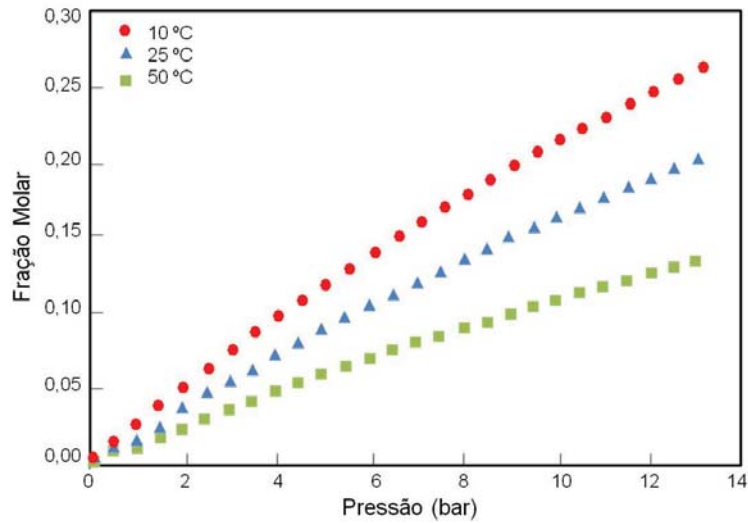


Figura 3.10. Solubilidade do CO<sub>2</sub> em [bmim][PF<sub>6</sub>] a diferentes temperaturas.

Fonte: Adaptação de Anthony, Maginn e Brennecke (2002).

A solubilidade do CO<sub>2</sub> frente a outros gases pode ser acompanhada segundo a figura 3.11, na qual nota-se que o dióxido de carbono apresenta maior solubilidade quando comparado com os gases: eteno, etano e metano. Argônio e oxigênio apresentam baixa solubilidade, enquanto que hidrogênio, monóxido de carbono e nitrogênio não foram passíveis de determinação de suas solubilidades, pois estão abaixo do limite de detecção do método (Anthony, Maginn e Brennecke, 2002).

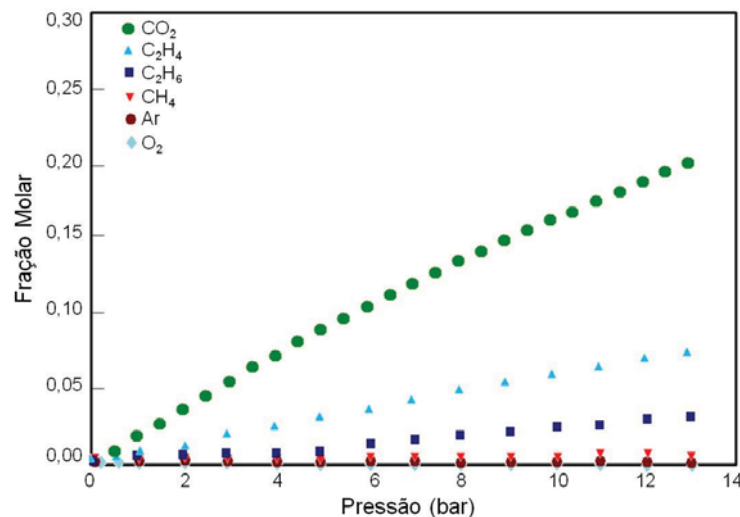


Figura 3.11. Solubilidade de CO<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, CH<sub>4</sub>, Ar e O<sub>2</sub> em [bmim][PF<sub>6</sub>] à temperatura de 25 °C.

Fonte: Adaptação de Anthony, Maginn e Brennecke (2002).

Anthony e colaboradores, em 2005, realizaram estudos comparativos com diferentes líquidos iônicos para verificar a solubilidade do CO<sub>2</sub> a temperatura de 25



°C (Figura 3.12), constatando que [bmim][BF<sub>4</sub>] e [bmim][PF<sub>6</sub>] apresentam comportamento semelhante, entretanto, segundo os autores, o ânion PF<sub>6</sub><sup>-</sup> confere pequena superioridade na eficiência para solubilidade do CO<sub>2</sub>, justificada pela maior presença de átomos de flúor, causando maior tamanho e volume molar do ânion.

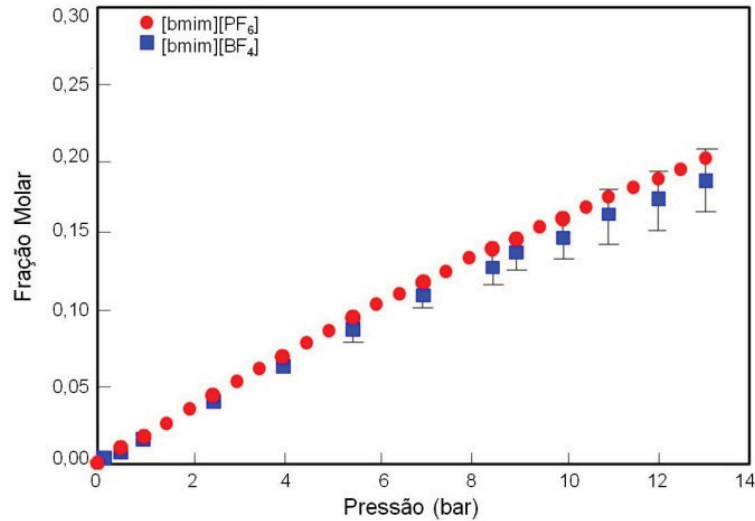


Figura 3.12. Solubilidade de CO<sub>2</sub>, a 25 °C, para [bmim][BF<sub>4</sub>] e [bmim][PF<sub>6</sub>].

Fonte: Adaptação de Anthony et.al. (2005).

A solubilidade de um gás em um líquido é frequentemente descrita em termos da lei de Henry, para valores de pressão e temperatura constantes, demonstrada na equação (3.1),

$$H_1(T, P) \equiv \lim_{x_1 \rightarrow 0} \frac{f_1^L}{x_1} \approx \frac{P_1}{x_1} \quad (3.1)$$

onde: H é a constante de Henry, T e P são a temperatura e pressão do gás, respectivamente,  $x_1$  é a fração molar do gás dissolvido na fase líquida,  $f_1^L$  é a fugacidade do vapor na fase líquida. A equação mostra que a solubilidade do gás é diretamente proporcional (linear) à pressão, como a constante de Henry é medida em unidade de pressão, quanto menor a constante de Henry, maior é a solubilidade do gás em estudo (Anthony, Maginn e Brennecke, 2002). Anthony et. al. (2005), mediram as constantes de Henry em três diferentes temperaturas para diversos líquidos iônicos, entre os quais, [bmim][BF<sub>4</sub>] e [bmim][PF<sub>6</sub>], conforme os dados da tabela 3.2.

Tabela 3.2 Valores experimentais da constante de Henry para os LIs em diferentes temperaturas.

Temperatura	H	
	[bmim][BF <sub>4</sub> ]	[bmim][PF <sub>6</sub> ]
10 °C	41,8 bar	38,8 bar
25 °C	59,0 bar	53,4 bar
50 °C	88,6 bar	81,3 bar

Fonte: Anthony et.al., 2005.

Estes ensaios de solubilidade foram realizados com o auxílio de uma microbalança (IGA 003 Hiden Analytical) para baixas pressões (até 14 bar), onde são feitas etapas de absorção/desorção isotermicamente verificando-se a variação de massa do LI em contato com o dióxido de carbono (Anthony, Maginn e Brennecke, 2002; Anthony et. al., 2005). Existe um fator crítico em experimentos que se emprega a microbalança, que é a densidade da amostra de líquido iônico, que precisa ser determinada com muita precisão, uma vez que esta é dependente da temperatura, podendo causar certa distorção nos dados coletados.

Jacquemin e colabores (2007) realizaram experimentos para medir a densidade de líquidos iônicos, como o [bmim][BF<sub>4</sub>] e o [bmim][PF<sub>6</sub>], a pressão atmosférica e temperatura entre 20 a 142 °C, como podem ser verificados na tabela 3.3. Segundo os autores, para os líquidos iônicos estudados, quando se aumenta a temperatura, a densidade diminui.

Tabela 3.3 Valores experimentais de densidade a pressão atmosférica entre 20 a 142 °C.

[bmim][PF <sub>6</sub> ]		[bmim][BF <sub>4</sub> ]	
T (°C)	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	T (°C)	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )
20,34	1,3698	19,77	1,2048
29,58	1,3620	29,65	1,1975
39,71	1,3535	39,64	1,1902
49,13	1,3455	49,68	1,1829
59,58	1,3370	59,38	1,1758
69,35	1,3287	69,57	1,1686
79,14	1,3209	79,17	1,1617
100,18	1,3039	100,17	1,1469
118,15	1,2891	118,14	1,1345
141,78	1,2697	141,77	1,1165

Fonte: Jacquemin et al., 2007.

Além dos ensaios de solubilidade empregando uma microbalança, há também descrito na literatura, medidas que utilizam uma célula de equilíbrio, que pode ser de volume constante ou variável.

As medidas experimentais de equilíbrio líquido-vapor são comumente realizadas através de uma célula com volume constante, entretanto este equipamento tem a desvantagem de necessitar de tempo suficiente até que se estabeleça o equilíbrio durante a circulação do gás no líquido. Por outro lado, uma célula de volume variável, mantém a concentração constante durante o experimento, porém freqüentemente é necessário descarregar a solução para diminuir a pressão do sistema, causando variações na concentração (Lee, 2000).

Um sistema empregando uma célula de equilíbrio com volume constante pode ser observado na figura 3.13, no qual se trabalha com temperaturas na faixa de 30° C a 70 °C e pressões próximas a atmosféricas, verificando-se assim os valores da constante de Henry para o líquido iônico [bmim][BF<sub>4</sub>] na interação com o CO<sub>2</sub>.

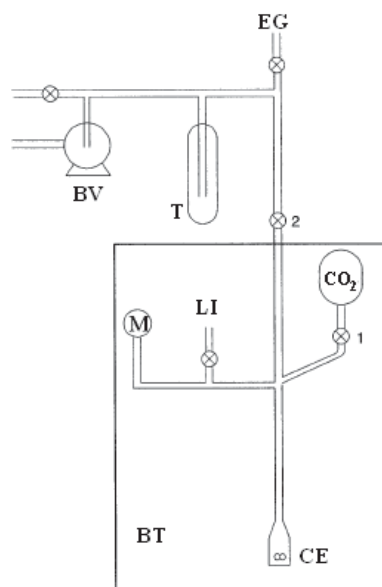


Figura 3.13. Sistema da célula de equilíbrio

Legenda: BV: bomba de vácuo, T: trap, EG: entrada de gás, M: manômetro, LI: líquido iônico, BT: banho termostatizado, CE: célula de equilíbrio.

Fonte: Adaptação de Husson-Borg, Majer e Gomes, 2003.

Neste estudo, Husson-Borg, Majer e Gomes (2003) verificaram os valores para a constante de Henry, em diferentes temperaturas, do líquido iônico

[bmim][BF<sub>4</sub>], conforme a tabela 3.4., onde pode-se constatar, mais uma vez que, com o aumento da temperatura a solubilidade do CO<sub>2</sub> no líquido iônico diminui, pois o valor da constante de Henry aumenta.

Tabela 3.4 Valores experimentais da constante de Henry para [bmim][BF<sub>4</sub>] a diferentes temperaturas.

CO <sub>2</sub> + [bmim][BF <sub>4</sub> ]									
30 °C		40 °C		50 °C		60 °C		70 °C	
P (bar)	H (bar)	P (bar)	H (bar)	P (bar)	H (bar)	P (bar)	H (bar)	P (bar)	H (bar)
0,17	60	0,18	68	0,19	75	0,19	81	0,20	86
0,37	64	0,38	71	0,40	79	0,41	85	0,42	90
0,39	60	0,40	68	0,42	75	0,43	81	0,45	88
0,77	61	0,75	62	0,78	71	0,81	84	0,84	87

Fonte: Adaptação de Husson-Borg, Majer e Gomes, 2003.

Em estudos de Jacquemin e colabores (2006a, 2006b) verificou-se a solubilidade de dióxido de carbono, entre outros gases, em [bmim][BF<sub>4</sub>] e [bmim][PF<sub>6</sub>] também a pressões próximas a atmosférica, entre as temperaturas de 10 °C a 70 °C, utilizando uma célula de equilíbrio com volume constante, com esquema semelhante ao da figura 3.13 e, mesma metodologia de cálculo da constante de Henry, através do método da saturação isocórica, descrito na metodologia.

Os dados de Husson-Borg, Majer e Gomes (2003), apresentados na tabela 3.4, condizem com os dados levantados por Jacquemin e colabores (2006a, 2006b), na qual se observa que tanto para o líquido iônico [bmim][BF<sub>4</sub>] quanto para [bmim][PF<sub>6</sub>] o aumento da temperatura eleva o valor da constante de Henry, demonstrando diminuição na solubilidade do CO<sub>2</sub>. Os autores ressaltam que a absorção do gás pelo líquido iônico é um processo exotérmico, portanto a solubilidade do CO<sub>2</sub> é facilitada quando a temperatura é menor.

Outro método para medida de solubilidade de CO<sub>2</sub> encontrado na literatura consiste no uso da técnica de RMN, descrito por Temtem (2007), na qual se trabalha sob a condição supercrítica do CO<sub>2</sub>, porém este método ainda encontra-se em fase de testes no que refere ao emprego para líquidos iônicos.

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são apresentadas a metodologia de síntese dos líquidos iônicos, sua caracterização e as técnicas empregadas para verificação quanto à solubilidade do dióxido de carbono. Para isso, são descritas etapas que compreendem desde a purificação dos reagentes que foram utilizados até a modelagem matemática aplicada aos dados experimentais para determinação da constante de Henry.

### 4.1. Reagentes e sua purificação

Os solventes utilizados nas reações são apresentados no quadro 4.1.

Quadro 4.1 Solventes utilizados nas reações de síntese.

Produto	Origem	Pureza	Purificação
Acetona P.A	Vetec	99,50%	Refluxo 8h com P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
Acetonitrila P.A	Vetec	99,50%	Refluxo 8h com P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
Diclorometano	Vetec	99,50%	Refluxo 8h com P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
Tolueno HPLC	Merck	99,90%	Refluxo com Na e benzofenona

A etapa de secagem dos solventes se faz necessária devido a impurezas nos reagentes comerciais, principalmente água, que prejudicam significativamente, as reações de síntese dos líquidos iônicos, visto que estes materiais são altamente higroscópicos e qualquer material impuro pode modificar o rendimento das reações.

A purificação foi realizada utilizando um sistema de secagem (ilustrado na figura 4.1), mantendo-se este sistema sob refluxo por no mínimo oito horas. Após este período, o reagente puro é recolhido e utilizado imediatamente. Por vezes, pode ser armazenado sob atmosfera inerte em frasco com peneira molecular. Os

reagentes empregados nas reações de síntese dos líquidos iônicos foram adquiridos comercialmente e, suas respectivas purezas estão apresentadas no quadro 4.2.

Quadro 4.2. Reagentes utilizados nos processos de síntese e caracterização.

Produto	Origem	Pureza
Ácido Trifluoroacético P.A	Dinâmica	99,50%
Benzofenona	Merck	não informada
Celite 545	Nuclear	não informada
Clorobutano	Acros Organics	99,00%
Dimetilsulfóxido hexadeuterado	Sigma Aldrich	99,96%
Hexafluorofosfato de sódio	Alfa Aesar	99,00%
Hidróxido de sódio	Nuclear	95,00%
1-Metilimidazol	Sigma Aldrich	99,00%
Peneira molecular 3Å - 1,6 mm	Sigma Aldrich	não informada
Pentóxido de Fósforo	Mallinckrodt	não informada
Sódio metálico	Vetec	não informada
Solução Karl Fisher Coulométrica	Merck	não informada
Sulfato de magnésio anidro	Acros Organics	97,00%
Tetrafluoroborato de sódio	Acros Organics	98,00%

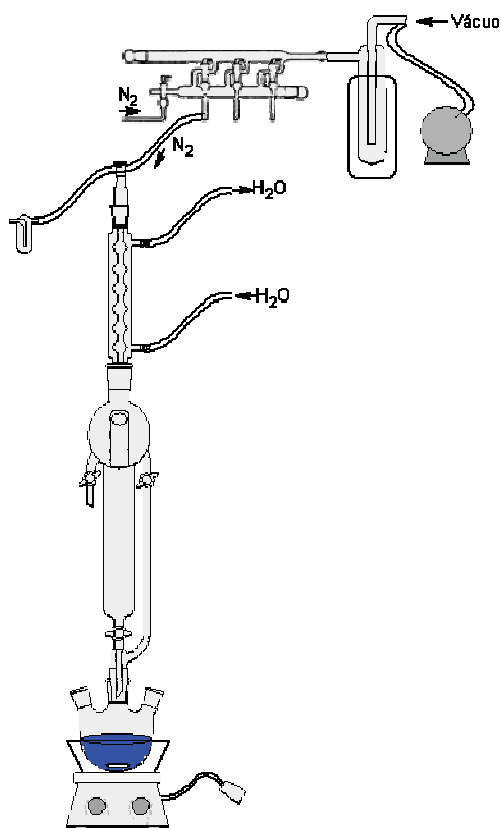


Figura 4.1. Sistema de secagem dos solventes

Os gases, utilizados nas reações de síntese e nos ensaios de solubilidade, são citados a seguir no quadro 4.3 quanto a sua origem e pureza.

Quadro 4.3. Gases utilizados nas sínteses e nos ensaios de solubilidade.

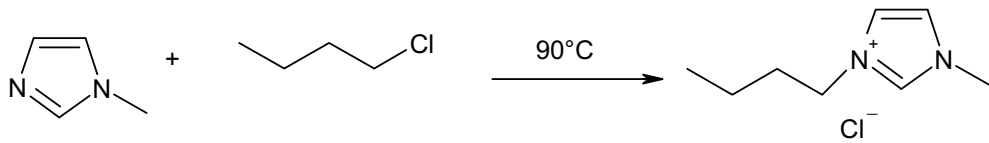
Produto	Origem	Pureza
Nitrogênio - N <sub>2</sub> comprimido	Air Products	99,99%
Dióxido de Carbono X50S	Air Products	99,98%

## 4.2. Síntese dos Líquidos Iônicos

A síntese dos líquidos iônicos, selecionados neste trabalho, inicia-se com a preparação do cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio, que compreende a etapa de formação do cátion [bmim]<sup>+</sup>, via reação de um haloalcano com um grupo alquilimidazol, conforme processo descrito na literatura ( Wilkes et.al., 1982; Einloft, 1993; Suarez et. al., 1998, Dupont et.al., 2002; Dullius, 2002). A segunda etapa é constituída pela troca do ânion de interesse, no caso, o íon cloreto [Cl]<sup>-</sup>, pelos diferentes ânions: [BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup>, [PF<sub>6</sub>]<sup>-</sup> e [CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>]<sup>-</sup>.

A reação para formação do cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio se deu em um reator de vidro, sob atmosfera de nitrogênio, onde foi colocada uma mistura de clorobutano e 1-metilimidazol, que permaneceu sob refluxo por 24 h, a temperatura de 90 °C e agitação constante, conforme ilustrado na figura 4.2. A seguir, o quadro 4.4 mostra a equação química e a razão molar que representa a síntese descrita.

Quadro 4.4. Dados reacionais para síntese do [bmim][Cl].

Síntese do LI MM (g.mol <sup>-1</sup> )	Reagentes de Partida MM (g.mol <sup>-1</sup> )		Razão Molar	Rendimento Reacional
[bmim][Cl] MM = 174,45	1-metilimidazol MM = 82,11	Clorobutano MM = 92,57	2:3	84 %
				

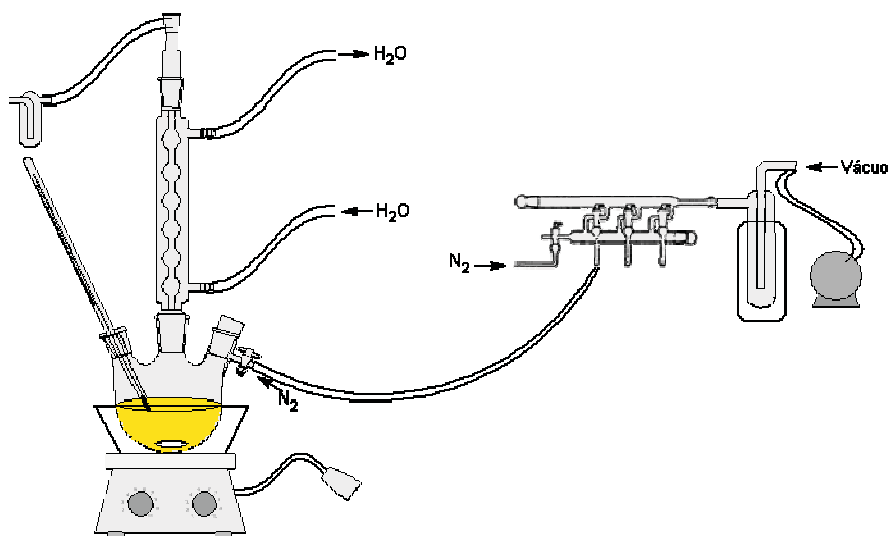


Figura 4.2. Esquema de montagem para síntese do [bmim][Cl].

Ao final da reação, removeu-se o excesso do clorobutano sob pressão reduzida e aquecimento brando, em sistema de vácuo, ilustrado na figura 4.3.

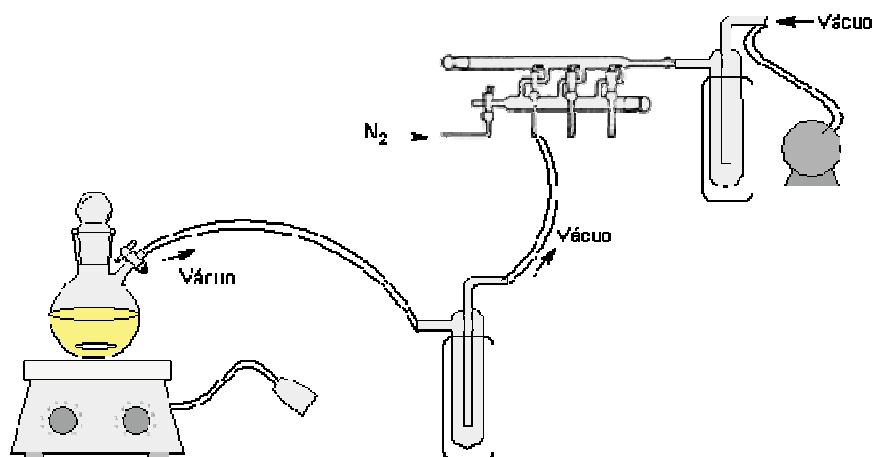


Figura 4.3. Esquema do sistema de vácuo para retirada do excesso de solvente.

O produto foi dissolvido em acetonitrila seca e cristalizado a 0 °C. O sobrenadante foi retirado com seringa, para remoção de impurezas do produto e, adicionou-se um excesso de acetonitrila, apenas para solubilizar o produto. Esta solução foi então gotejada sob vácuo, com auxílio de uma cânula metálica, sobre tolueno seco (razão v/v 2:5) para precipitar o sal [bmim][Cl], conforme a figura 4.4.



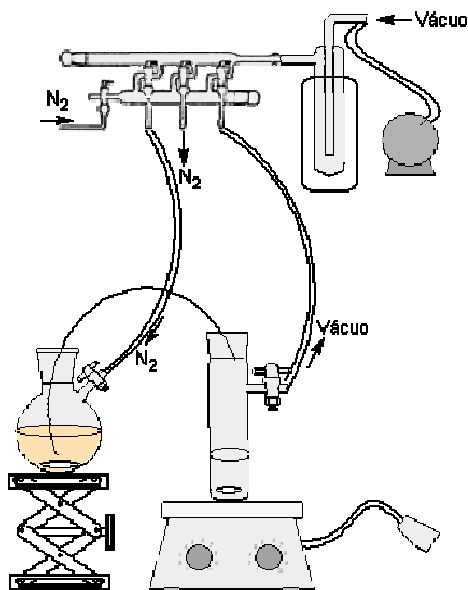


Figura 4.4. Precipitação do [bmim][Cl] em tolueno.

O produto final, cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio, um sólido branco, finamente dividido e altamente higroscópico, é obtido após remoção do tolueno em sistema de secagem por vácuo (ilustrado na figura 4.3) e, então armazenado em atmosfera inerte de nitrogênio.

As reações de troca de ânion, que constituem a segunda etapa para obtenção dos líquidos iônicos selecionados, foram realizadas do mesmo modo, conforme método descrito na literatura (Dullius, 2002), exceto o trifluoroacetato de 1-butil-3-metilimidazólio [bmim][CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>], descrito separadamente. Foram colocados em um balão Schlenk, sob atmosfera inerte, o respectivo sal de sódio (tetrafluoroborato de sódio – NaBF<sub>4</sub>, ou hexafluorofosfato de sódio – NaPF<sub>6</sub>) e cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio ([bmim][Cl]) em excesso de acetona seca. A mistura permaneceu sob agitação durante 24 h, à temperatura ambiente, até que foi observada a formação de um precipitado branco (NaCl), sendo o sobrenadante o produto final (figura 4.5).

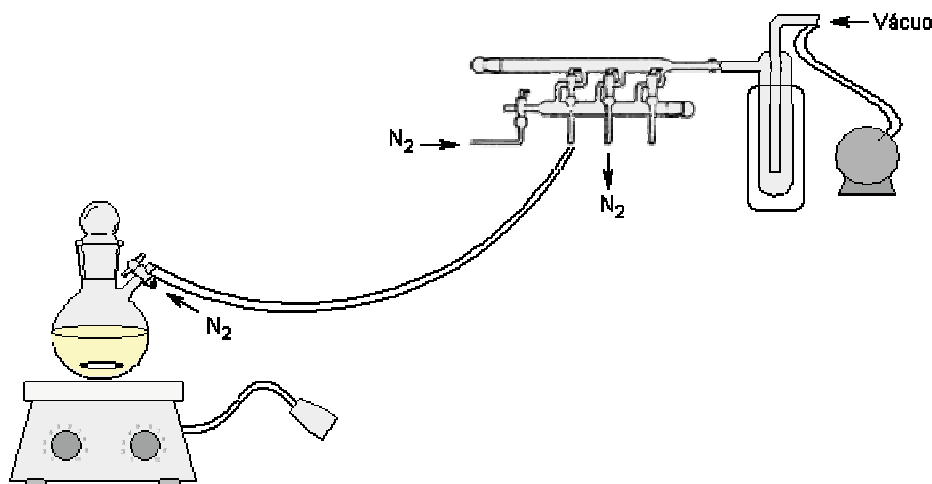


Figura 4.5. Esquema da reação para troca do ânion de interesse.

O quadro 4.5 apresenta os dados reacionais para as reações de troca de ânion para os líquidos iônicos tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio [bmim][BF<sub>4</sub>] e hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazólio [bmim][PF<sub>6</sub>], a razão molar empregada nas reações, bem como as equações químicas correspondentes.

Quadro 4.5. Dados reacionais para troca dos ânions [BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> e [PF<sub>6</sub>]<sup>-</sup>.

Síntese dos LIs MM (g.mol <sup>-1</sup> )	Reagentes de Partida MM (g.mol <sup>-1</sup> )		Razão Molar	Rendimento Reacional
[bmim][BF <sub>4</sub> ] MM = 225, 79	[bmim][Cl] MM = 174,45	NaBF <sub>4</sub> MM = 109,79	1:1	88%
[bmim][PF <sub>6</sub> ] MM = 283,95	[bmim][Cl] MM = 174,45	NaPF <sub>6</sub> MM = 167, 95	1:1	91%

 Cl <sup>-</sup>	+	NaBF <sub>4</sub>	$\xrightarrow[\text{T amb.}]{(\text{CH}_3)_2\text{CO}}$	 BF <sub>4</sub> <sup>-</sup>	+	NaCl
 Cl <sup>-</sup>	+	NaPF <sub>6</sub>	$\xrightarrow[\text{T amb.}]{(\text{CH}_3)_2\text{CO}}$	 PF <sub>6</sub> <sup>-</sup>	+	NaCl

A mistura foi então filtrada em coluna de celite (aproximadamente 3 cm), sob atmosfera inerte e pressão reduzida, e uma solução amarela translúcida foi obtida (figura 4.6). O solvente (acetona) foi retirado sob aquecimento brando e em sistema de secagem por vácuo (conforme ilustrado na figura 4.3) e, o produto obtido armazenado sob atmosfera de nitrogênio (Dullius, 2002).

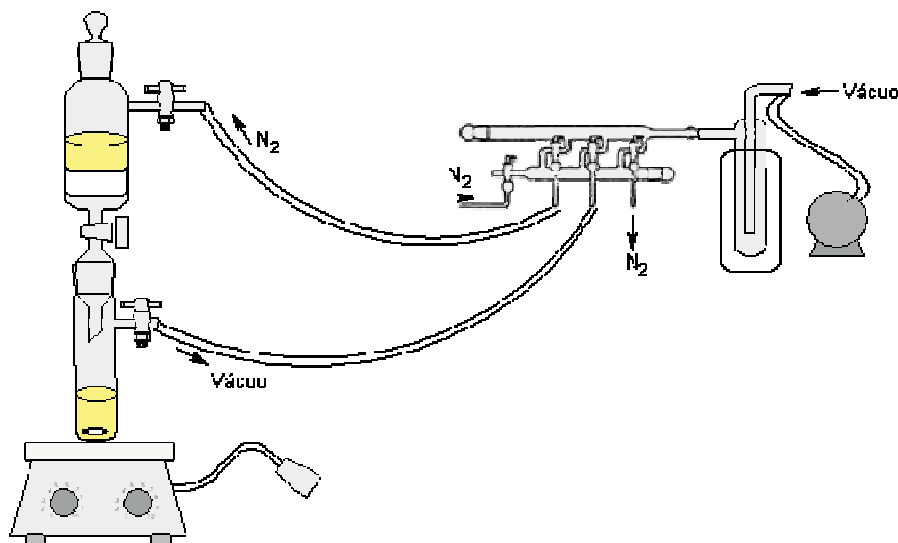


Figura 4.6. Esquema de montagem para filtração em coluna de celite.

A síntese do trifluoroacetato de 1-butil-3-metilimidazólio – [bmim][CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>] é realizada de modo particular, descrito em Dullius (2002). Foram dissolvidos 15 g de cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio em solução 1,65 mol·L<sup>-1</sup> do ácido trifluoroacético (CF<sub>3</sub>COOH), preparada com 10 g do respectivo ácido em água ultrapura (miliQ). Após o preparo desta solução inicial, adicionou-se, sob agitação, aproximadamente 20 mL de solução 4 mol·L<sup>-1</sup> de NaOH . A mistura permaneceu sob agitação pelo período de 1 h, à temperatura ambiente (conforme esquema reacional da figura 4.5), e, então, foi seca em sistema de vácuo (figura 4.3).

Ao resíduo obtido foi adicionado aproximadamente 100 mL de diclorometano seco e sulfato de magnésio anidro. Esta mistura foi filtrada em coluna de celite sob atmosfera inerte e pressão reduzida (conforme ilustrado na figura 4.6) e, uma solução amarela translúcida foi obtida. O solvente (diclorometano) foi retirado com aquecimento brando em sistema de secagem por vácuo e, o produto obtido, um líquido viscoso amarelo claro, foi armazenado sob atmosfera de nitrogênio (Dullius, 2002). O quadro 4.6 apresenta os dados reacionais para a reação de troca do ânion para o líquido iônico trifluoroacetato de 1-butil-3-metilimidazólio - [bmim][CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>], a razão molar empregada na reação, bem como a equação química correspondente.

Quadro 4.6. Dados reacionais para troca do ânion  $[\text{CF}_3\text{CO}_2]^-$ .

Síntese dos Lis MM ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	Reagentes de Partida MM ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ )			Razão Molar	Rend. Reacional
$[\text{bmim}][\text{CF}_3\text{CO}_2]$ MM = 252,02	$[\text{bmim}][\text{Cl}]$ MM = 174,45	$\text{CF}_3\text{COOH}$ MM = 114,02	$\text{NaOH}$ MM = 40	1:1	77%
<p>The reaction scheme shows the synthesis of the ionic liquid [bmim][CF<sub>3</sub>COO] from the precursor [bmim][Cl], trifluoroacetic acid (CF<sub>3</sub>COOH), and sodium hydroxide (NaOH). The reaction is carried out in dichloromethane (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) at ambient temperature (T amb.). The products are the target ionic liquid, sodium chloride (NaCl), and water (H<sub>2</sub>O).</p>					

### 4.3. Caracterização dos líquidos iônicos produzidos

Os líquidos iônicos sintetizados foram caracterizados por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), utilizando um espectrofotômetro *Perkin-Elmer* modelo *Spectrum 100 FT-IR*, utilizando o acessório de refletância atenuada total (ATR), para amostras líquidas e, em pastilha de KBr para a única amostra sólida, o líquido iônico  $[\text{bmim}][\text{Cl}]$ , em valores de transmitância.

As posições das bandas no espectro de infravermelho são apresentadas em número de onda,  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) e, as intensidades das bandas são expressas como transmitância (T) ou absorbância (A). A identificação destas bandas de vibração das ligações químicas correspondentes ao composto em análise é obtida através da comparação com tabelas de espectroscopia (Silverstein, Bassler e Morrill, 1979).

Ainda para caracterização quanto à estrutura dos produtos obtidos, foram realizadas análises por Ressonância Magnética Nuclear de próton (RMN-<sup>1</sup>H), em um espectrofotômetro *Varian*, modelo *VNMRS-300 MHz*, na UFRGS, usando Dimetilsulfóxido Hexadeuterado (DMSO d<sub>6</sub>) como solvente. As amostras (~15 mg) foram solubilizadas em 1 mL de DMSO d<sub>6</sub> em tubos de vidro de 5 mm de diâmetro.

Além destas técnicas, também foram realizadas análises térmicas dos líquidos iônicos, sendo feita através da técnica de calorimetria exploratória diferencial (DSC, do inglês *Differential Scanning Calorimetry*), marca *TA Instrument*, modelo *DSC Q20*. Para acompanhamento da estabilidade térmica e verificação do ponto de fusão das amostras, se trabalhou com rampa de temperatura de -175 °C até 75 °C, a uma taxa de aquecimento de 5 °C/min em atmosfera de nitrogênio.

#### 4.4. Verificação da Solubilidade do CO<sub>2</sub> nos líquidos iônicos produzidos

A determinação da solubilidade do dióxido de carbono em líquidos iônicos baseia-se em referências encontradas na literatura (Puxty, Allport e Attalla, 2009; Palgunadi et al., 2009; Pennline et al., 2008; Temtem et al., 2007; Jacquemin et al., 2006; Husson-Borg, Majer e Gomes, 2003) através de métodos experimentais que estudam um sistema líquido-gás em equilíbrio. Um método constitui-se de células de equilíbrio líquido-vapor termostatizadas com controladores de pressão e que operam a temperaturas e pressões variáveis. O outro faz uso de microbalanças termogravimétricas.

##### 4.4.1. Método via Célula de Equilíbrio

Para execução do primeiro método, foi utilizada uma célula de equilíbrio de volume constante com janelas de safira e, os cálculos realizados pelo método da saturação isocórica. O esquema de montagem da célula de equilíbrio pode ser visualizado na figura 4.7.

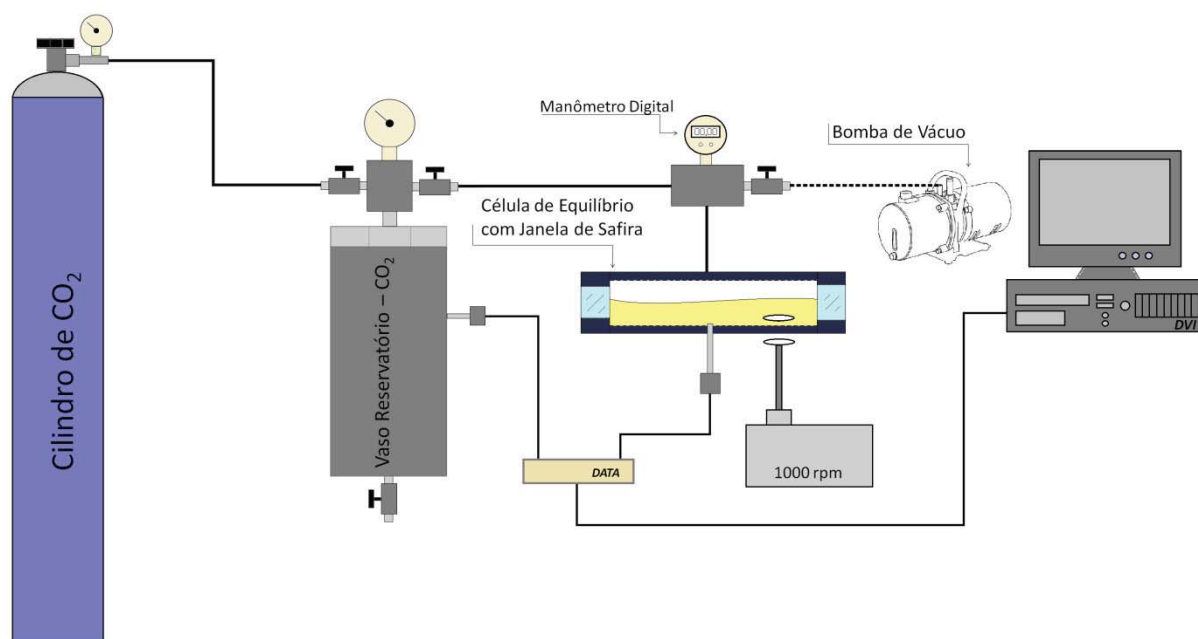


Figura 4.7. Esquema de montagem do sistema da célula de equilíbrio com janela de safira.

Neste experimento, foi adicionada uma massa conhecida de líquido iônico no interior da célula de equilíbrio, em presença de atmosfera inerte (N<sub>2(g)</sub>) e, feito 1 h de

vácuo ( $10^{-2}$  bar) para retirada do nitrogênio e umidade residual da amostra. Para cada teste, a célula foi pressurizada com  $\text{CO}_{2(g)}$  até as pressões de interesse: 5, 10, 15, 20, 25, 30 e 35 bar, a temperatura constante de 25 °C. Após a pressurização do sistema, sob agitação constante em 1000 rpm, se esperou, em torno de 30 min, até que a amostra de líquido iônico e o  $\text{CO}_{2(g)}$  alcançassem o equilíbrio termodinâmico e, entre cada medida, foi feito vácuo de 1 h para desorção do gás do líquido.

Na técnica de saturação isocórica uma quantidade conhecida de soluto gasoso é colocada em contato com uma quantidade determinada de solvente, a uma temperatura constante, em um recipiente de volume conhecido. Quando o equilíbrio termodinâmico é alcançado, a pressão acima da solução líquida se torna constante e é diretamente relacionada à solubilidade do gás no líquido (Jacquemin et al., 2006; Husson-Borg, Majer e Gomes, 2003).

O volume de líquido iônico introduzido na célula de equilíbrio,  $V_{líq}$ , é determinado gravimetricamente (conhecendo-se a massa e a densidade, tem-se o volume do líquido iônico). Foram utilizados os dados de densidade descritos na literatura, conforme a tabela 3.1.

A quantidade (em mols) de soluto presente na solução líquida,  $n_1^{líq}$  (subíndice 1 para soluto -  $\text{CO}_{2(g)}$  e subíndice 2 para solvente - LI), foi calculada pela diferença entre duas medidas de *PVT*: a primeira quando o gás foi introduzido no reservatório calibrado com volume ( $V_{reservatório}$ ) e, a segunda, depois que o equilíbrio termodinâmico foi alcançado. Os volumes,  $V_{reservatório}$  e  $V_{total}$  (volume do reservatório de gás, da tubulação e da célula de equilíbrio somados) foram calculados pelo preenchimento com água e posterior aferição do volume ocupado por ela. As equações empregadas nos cálculos são as seguintes:

$$n_1^{líq} = \frac{P_i \cdot V_{reservatório}}{[Z_1(P_i, T_i) \cdot R \cdot T_i]} - \frac{P_{eq} \cdot (V_{total} - V_{líq})}{[Z_1(P_{eq}, T_{eq}) \cdot R \cdot T_{eq}]} \quad (4.1)$$

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \quad (4.2)$$

$$Z_1 = 1 + \frac{P \cdot B_{22}}{[R \cdot T]} \quad (4.3)$$

Onde,  $P_i$  e  $T_i$  são a pressão e a temperatura na primeira determinação *PVT*, e  $P_{eq}$  e  $T_{eq}$  são a pressão e a temperatura no equilíbrio.  $Z_1$  é o fator de compressibilidade para o gás puro, e  $B_{22}$  ( $cm^3 \cdot cm^{-1}$ ) é o segundo coeficiente virial para o gás puro. Conforme a equação 4.3.

$$B = a - b \exp \left\{ c \left( \frac{K}{T} \right) \right\} \quad (4.4)$$

Na qual, os coeficientes  $a$ ,  $b$  e  $c$  para o  $CO_2$  foram consultados em banco de dados eletrônico (NPL, 2008), conforme segue:  $a = 137,6$ ;  $b = 87,7$  e  $c = 325,7$ .

A solubilidade foi então expressa em fração molar e, calculada a constante de Henry para cada líquido iônico (Jacquemin et al., 2006; Husson-Borg, Majer e Gomes, 2003).

$$x_1 = \frac{n_1^{liq}}{n_2^{liq} + n_1^{liq}} \quad (4.5)$$

$$H_{1,2(p,T)} = \lim_{x_1 \rightarrow 0} \frac{f_1(P,T,y_1)}{x_1} = \lim_{x_1 \rightarrow 0} \frac{\varphi_1(P,T) \cdot p}{x_1} \approx \frac{\varphi_1(P,T) \cdot p}{x_1} \quad (4.6)$$

$$\varphi_{1(p,T)} = \exp \left[ \frac{P \cdot B_{22}(T)}{R \cdot T} \right] \quad (4.7)$$

Sendo,  $f_1$  a fugacidade do soluto, e  $\varphi_1$  é o coeficiente de fugacidade do soluto. O coeficiente de fugacidade pode ser aproximado a um valor correspondente a 1, em casos cujo comportamento do gás se aproxima ao da idealidade, como acontece a pressões e concentrações baixas (Jacquemin et al., 2006a; Jacquemin et al., 2006b; Husson-Borg, Majer e Gomes, 2003).

O método para se obter o valor da constante de Henry sofre modificações quando se trabalha a altas pressões. Não sendo uma reta, adquire comportamento polinomial (função quadrática), na qual plotando-se um gráfico da pressão em função da fração molar  $P f(x)$ , a constante de Henry é dada pelo valor atribuído a “b” na equação do gráfico, equação 4.8.

$$y = ax^2 + bx + c \quad (4.8)$$

#### 4.4.2. Método via Microbalança Termogravimétrica

A Balança de Suspensão Magnética (PTGA, do inglês *Pressure and Temperature Gravimetric Analyzer*), marca Rubotherm, trabalha com limites máximos de pressões e temperaturas de até 350 bar e 400 °C, respectivamente, permitindo a determinação da solubilidade de substâncias em fluidos, densidade de fluidos e comportamento de adsorção de fluidos sob adsorventes. Em comparação com as balanças tradicionais, a substância testada não está diretamente conectada com a balança, mas sim suspensa sobre um pêndulo magnético, no qual a amostra fica localizada dentro de uma célula de medida, ilustrada na figura 4.8.

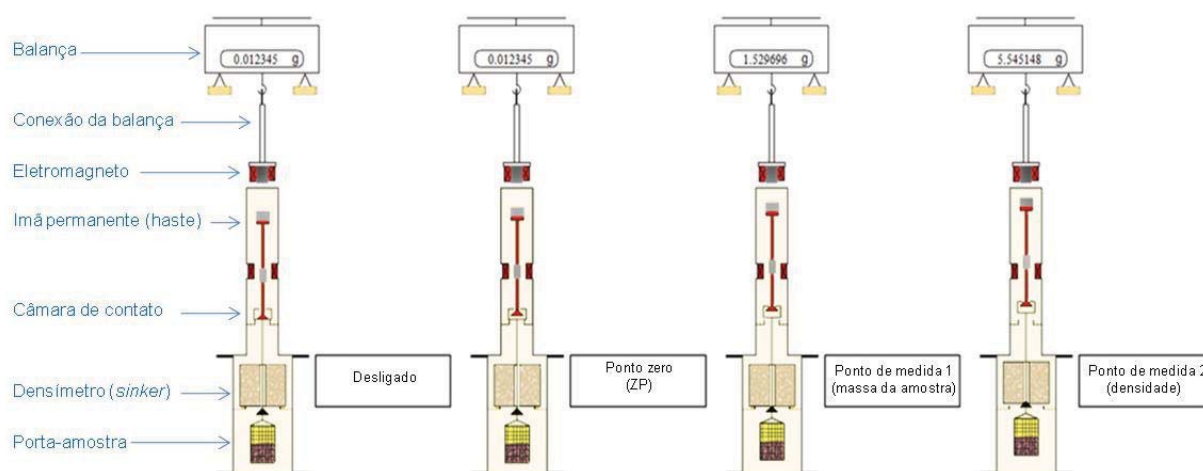


Figura 4.8. Princípio básico de funcionamento da PTGA.

Fonte: Adaptação de Rubotherm (2010a).

Os ensaios de solubilidade de CO<sub>2</sub> realizados na Microbalança Termogravimétrica por Suspensão Magnética (PTGA) foram trabalhados isotermicamente, a temperatura de 35 °C e, pressões de 1, 2,5, 5, 10, 15, 20, 25, 30 e 35 bar, sem vácuo entre as medidas, deixando que o equilíbrio entre o gás e a amostra de líquido iônico fosse atingido em, aproximadamente, 8 h, assim foram aplicados dois pontos de pressão por dia, totalizando cinco dias de experimentação.

Além dos testes a 35 °C para as amostras dos LIs: [bmim][BF<sub>4</sub>], [bmim][PF<sub>6</sub>] e [bmim][CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>], foi também realizado ensaio com a amostra de [bmim][BF<sub>4</sub>] a temperatura de 25 °C e 50 °C para verificação quanto a influência da temperatura na solubilidade do CO<sub>2</sub> nos líquidos iônicos.



Os dados gerados pelo experimento na termobalança indicam uma massa inicial de líquido iônico (seco) e, após atingido o equilíbrio termodinâmico, uma massa final de uma mistura de líquido iônico e  $\text{CO}_{2(g)}$ , sendo analisado graficamente a cada aumento de pressão um ganho de massa da amostra de LI. Através destes dados de massa foram calculados os número de mols e as respectivas frações molares para cada componente da mistura nas diferentes pressões de trabalho.

A massa medida na balança corresponde a um valor de massa aparente, pois ao sistema age um efeito de empuxo que deve ser corrigido para se obter a massa verdadeira da amostra (Rubotherm, 2010b), conforme equação 4.9.

$$\text{massa verdadeira} = \text{massa aparente} + \text{empuxo} \quad (4.9)$$

O empuxo definido como sendo o produto da densidade pelo volume de um corpo é calculado utilizando os dados de densidade gerados pela balança, plotando-se um gráfico da massa em função da densidade obtém-se uma reta (figura 4.9), na qual a inclinação corresponderá ao volume, equação 4.10 (Rubotherm, 2010b). No entanto, é preciso realizar primeiramente um ensaio com o sistema vazio, para se saber qual o efeito do empuxo somente sobre o sistema da balança, sem amostra, pois este efeito sofrerá alterações quando em presença do líquido iônico.

$$m_{BAL} = m_{sc} - V_{sc} \cdot \rho \quad (4.10)$$

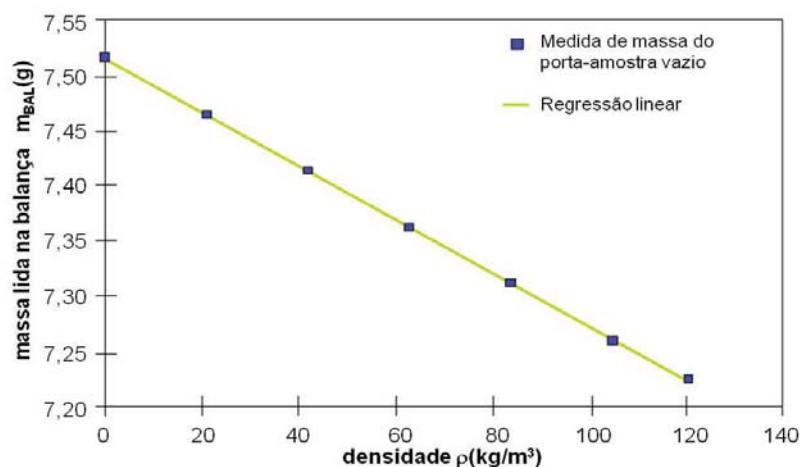


Figura 4.9. Gráfico que representa o volume pela inclinação da reta.

Fonte: Adaptação de Rubotherm (2010b).

Realizando-se um ensaio vazio, proposto pelo manual Rubotherm, com apenas fluxo de gás  $\text{CO}_2$  no interior da balança foi possível obter dados quanto a massa do porta-amostra vazio ( $m_{sc}$ ), e também, o volume, necessário para o cálculo do empuxo.

Para cada intervalo de pressão de trabalho, foi calculado o valor do efeito de empuxo correspondente e, este sendo aplicado para correção da massa lida na balança, conforme equação 4.9, chegando-se a um valor constante de massa, sendo este atribuído a massa do porta-amostra vazio.

Logo, nos ensaios com amostras de líquidos iônicos, foram corrigidos os valores de massa (LI +  $\text{CO}_2$ ) pela subtração da massa do porta-amostra vazio e, ainda, corrigido o efeito de empuxo sobre a massa da amostra (LI +  $\text{CO}_2$ ). A massa de líquido iônico não se altera, sendo a primeira medida. Com o aumento da pressão sobre o sistema pela entrada do  $\text{CO}_2$ , é observado o ganho de massa pela amostra a cada ponto de pressão. A partir destes dados, são então calculadas as frações molares para os dois componentes da mistura e, verificada a solubilidade em um gráfico plotando-se a fração molar em função da pressão. A constante de Henry é determinada a partir da inversão do gráfico, segundo a equação 4.8.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo será apresentada a caracterização dos líquidos iônicos sintetizados, bem como a avaliação da capacidade destes na absorção de CO<sub>2</sub>, visando corroborar os dados da literatura, que descrevem estes como uma possível alternativa para o processo de captura de carbono.

### 5.1. Caracterização dos líquidos iônicos produzidos

A caracterização por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foi realizada para todas as amostras dos líquidos iônicos sintetizados conforme a figura 5.1.

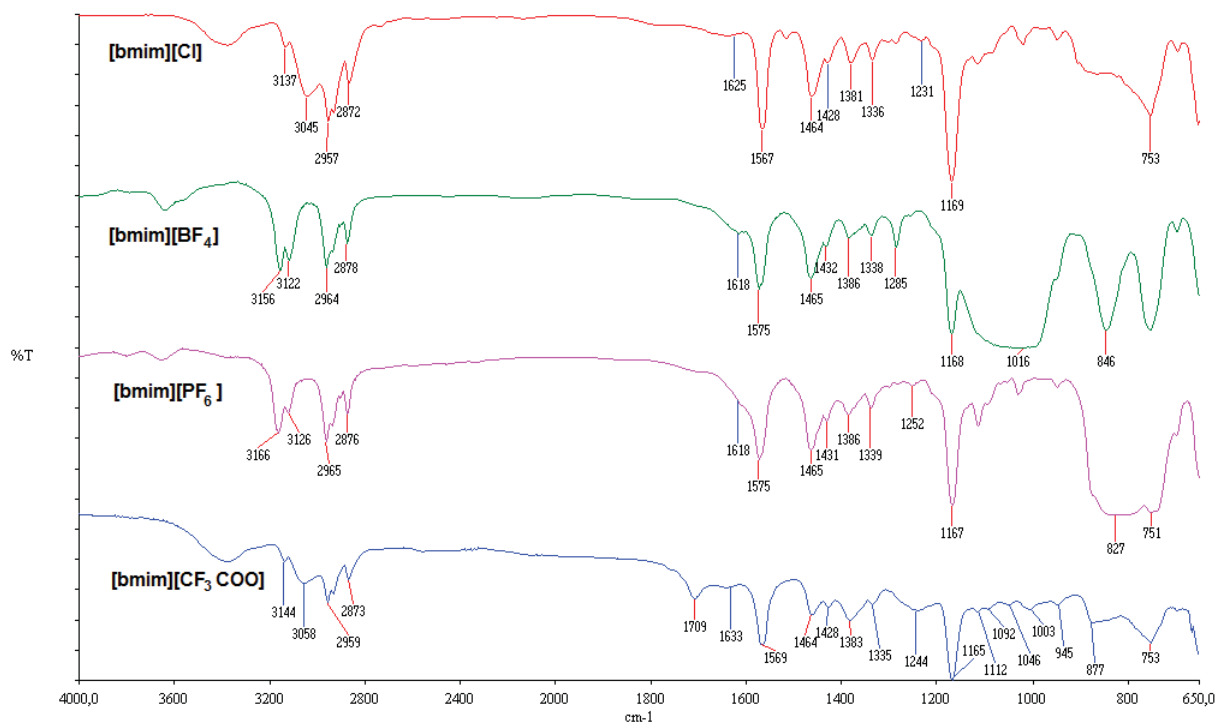


Figura 5.1. Espectros de IV dos LIs: [bmim][Cl], [bmim][BF<sub>4</sub>], [bmim][PF<sub>6</sub>] e [bmim][CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>].

Nos espectros dos líquidos iônicos [bmim][Cl], [bmim][BF<sub>4</sub>], [bmim][PF<sub>6</sub>] e [bmim][CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>] são observadas as atribuições, conforme a tabela 5.1 (Silverstein, Bassler e Morrill, 1979; Socrates, 1994; Suarez et. al., 1998; Dullius, 2002).

Tabela 5.1 Atribuições para os espectros de IV para os líquidos iônicos.

Atribuições	Composto/ $\bar{\nu}$ (cm <sup>-1</sup> )			
	[bmim][Cl]	[bmim][BF <sub>4</sub> ]	[bmim][PF <sub>6</sub> ]	[bmim][CF <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> ]
v C = C do anel aromático	3137	3156	3166	3144
	3045	3122	3126	3058
v C-H de metileno e metila	2957	2964	2965	2959
	2872	2878	2876	2873
v C=N do anel aromático	1625	1618	1618	1633
v C-C e C-N do grupo imidazol	1567	1575	1575	1569
	1464	1465	1465	1464
v N-H do anel aromático	1428	1432	1431	1428
	1381	1386	1386	1383
	1336	1338	1339	1335
v C-N	1231	1285	1252	1244
v C-N alifática	1169	1168	1167	1165
v Cl <sup>-</sup>	753			
v B-F		846		
$\delta_{as}$ B-F		1016		
v P-F			751	
			827	
v COO <sup>-</sup>				1709
alargamento da banda, característico do grupo CF <sub>3</sub>				1244

v = deformação axial;  $\delta_{as}$  = deformação angular assimétrica

Em todos os espectros é possível observar pequenas bandas na região de 3500 a 3600 cm<sup>-1</sup>, características do grupo hidroxila, que são atribuídas a um teor residual de água (umidade) nas amostras, uma vez que estes líquidos iônicos possuem um caráter bastante higroscópico. Também nota-se que, mesmo nos espectros dos LIs do tipo [bmim]<sup>+</sup> com diferentes ânions [BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup>, [PF<sub>6</sub>]<sup>-</sup> e [CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>]<sup>-</sup>, há uma banda em torno de 753 cm<sup>-1</sup>, residual do ânion [Cl]<sup>-</sup>, que pode ser atribuída ao subproduto da reação de síntese, o cloreto de sódio, uma vez nas análises de RMN não há indicação do reagente de partida [bmim][Cl] nos produtos obtidos.

Em relação às análises realizadas por Ressonância Magnética Nuclear de próton (RMN- $^1\text{H}$ ) para detalhamento da estrutura do líquido iônico, principalmente, no que se refere à cadeia carbônica, têm-se os espectros ilustrados na figura 5.2.

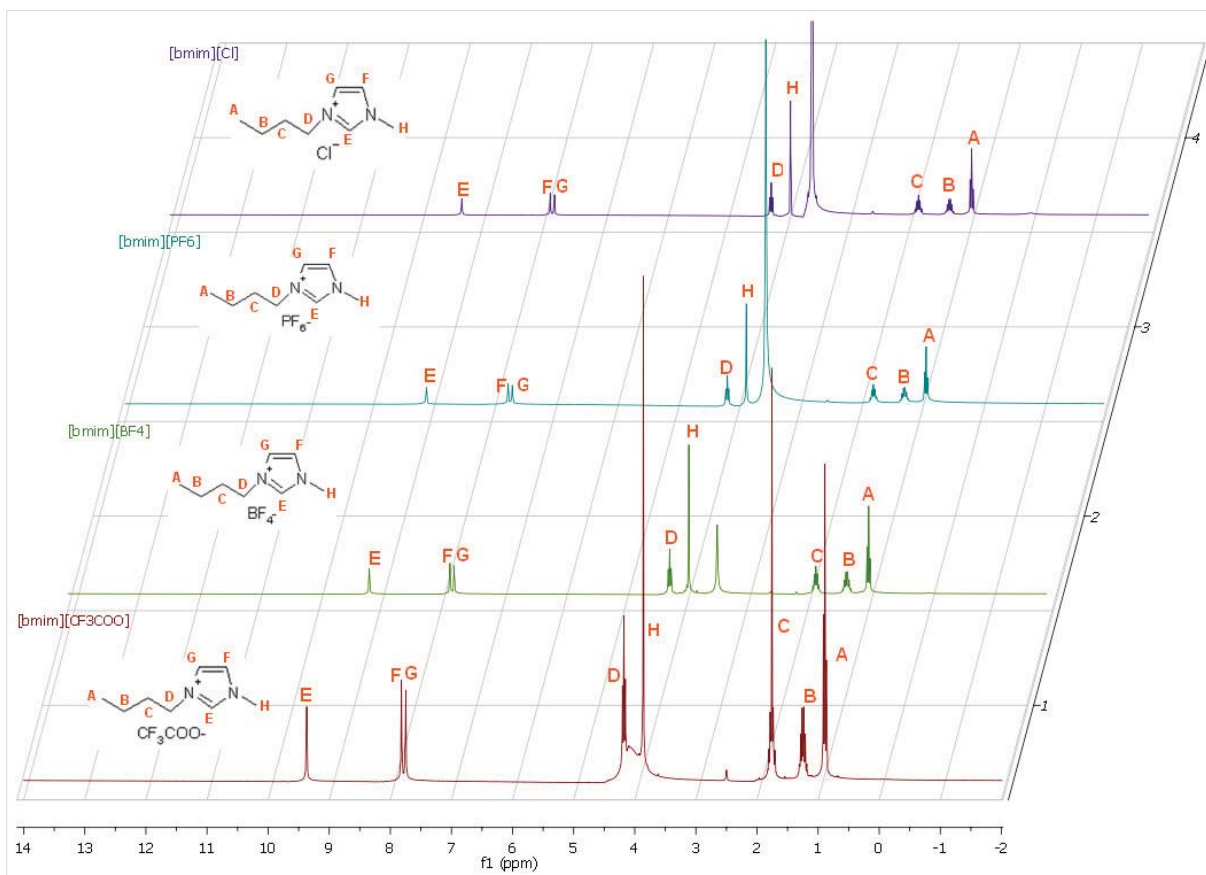


Figura 5.2. Espectro de RMN- $^1\text{H}$  dos compostos [bmim][Cl], [bmim][BF $_4$ ], [bmim][PF $_6$ ] e [bmim][CF $_3$ CO $_2$ ].

A partir destes dados foi possível identificar a estrutura do cátion do composto sintetizado, na qual a cadeia carbônica é composta por um heterocíclico aromático (grupo imidazol) e, em cada heteroátomo de nitrogênio do anel, há a presença de um grupo alquila: uma metila e uma butila, sendo estes hidrogênios da cadeia cíclica e dos grupos alquila caracterizados nos espectros apresentados.

A tabela 5.2 apresenta as atribuições relativas aos hidrogênios bem como os valores da constante de acoplamento spin-spin ( $J_{\text{HH}}$ ) para cada composto (Silverstein, Bassler e Morrill, 1979; Socrates, 1994; Suarez et. al., 1998; Dullius, 2002).

Tabela 5.2 Atribuições para os espectros de RMN-<sup>1</sup>H para os líquidos iônicos.

Atribuições	Composto / Sinal (ppm)			
	[bmim][Cl]	[bmim][BF <sub>4</sub> ]	[bmim][PF <sub>6</sub> ]	[bmim][CF <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> ]
[s, 1H, H(E)]	9,31	9,17	9,06	9,37
[d, 1H, H(F)]	7,86 <sup>2</sup> J <sub>HH</sub> = 1,8 Hz	7,85 <sup>2</sup> J <sub>HH</sub> =1,7 Hz	7,73 <sup>2</sup> J <sub>HH</sub> =1,6 Hz	7,82 <sup>2</sup> J <sub>HH</sub> =1,7 Hz
[d, 1H, H(G)]	7,80 <sup>2</sup> J <sub>HH</sub> =1,6 Hz	7,79 <sup>2</sup> J <sub>HH</sub> =1,6 Hz	7,66 <sup>2</sup> J <sub>HH</sub> =1,6 Hz	7,75 <sup>2</sup> J <sub>HH</sub> =1,6 Hz
[t, 2H, H(D)]	4,25 <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> =7,2 Hz	4,26 <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> =7,2 Hz	4,14 <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> =7,2 Hz	4,18 <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> =7,2 Hz
[s, 3H, H(H)]	3,94	3,94	3,86	3,86
[m, 2H, H(C)]	1,91 - 1,76 <sup>5</sup> J <sub>HH</sub> =14,9; 7,5 Hz	1,95 - 1,76 <sup>5</sup> J <sub>HH</sub> =14,9; 7,5 Hz	1,83 - 1,67 <sup>5</sup> J <sub>HH</sub> =14,8; 7,4 Hz	1,85 - 1,65 <sup>5</sup> J <sub>HH</sub> =14,9; 7,5 Hz
[dt, 2H, H(B)]	1,33 <sup>6</sup> J <sub>HH</sub> =14,7; 7,3 Hz	1,36 <sup>6</sup> J <sub>HH</sub> =14,6; 7,3 Hz	1,25 <sup>6</sup> J <sub>HH</sub> =14,8; 7,3 Hz	1,25 <sup>6</sup> J <sub>HH</sub> =14,6; 7,3 Hz
[t, 3H, H(A)]	0,97 <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 7,3 Hz	1,00 <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> =7,3 Hz	0,89 <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> =7,3 Hz	0,89 <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 7,3 Hz

A primeira atribuição, singlete relativo ao H(E) da cadeia carbônica, refere-se ao hidrogênio que se encontra entre os heteroátomos do grupo imidazol, não apresentando hidrogênios vizinhos. Tanto H(F) quanto H(G) pertencem ao anel aromático do grupo imidazol, a eles são atribuídos valores da constante de acoplamento, pois se encontram um vizinho a outro, em formato de duplete no espectro de RMN-<sup>1</sup>H. Ao H(D) é atribuído um triplete, pois este é o primeiro grupo metileno da butila, apresentando dois hidrogênios vizinhos. O H(H) refere-se a um singlete atribuído a metila ligada ao nitrogênio do grupo imidazol. Em H(C), segundo metileno da butila, aparece um multiplete, com uma faixa de sinal, pois possui quatro hidrogênios vizinhos, que não estão em simetria. Ao H(B) é atribuído um duplo-triplete, por apresentar cinco hidrogênios vizinhos. E, por último, em H(A), o triplete refere-se à metila da extremidade da cadeia carbônica, que apresenta dois hidrogênios vizinhos.

É importante salientar que estes espectros mostram apenas a configuração do cátion dos líquidos iônicos, uma vez que nos ânions dos produtos sintetizados não há presença de átomos de hidrogênio, entretanto, é possível visualizar na figura 5.2, que ocorre um pequeno deslocamento de cada espectro, evidenciado pelos

valores dos sinais (ppm) (tabela 5.2), que pode ser explicado pela influência das diferentes estruturas aniônicas.

A caracterização dos líquidos iônicos quanto ao seu comportamento térmico foi realizada através de análises por calorimetria exploratória diferencial (DSC) para verificação das temperaturas de transição vítrea ( $T_g$ ) e temperatura de fusão ( $T_m$ ) dos líquidos iônicos sintetizados, a fim de caracterizá-los, pois são descritos na literatura como compostos que apresentam grande estabilidade térmica. Assim, a partir dos termogramas, em anexo, são apresentados os dados da tabela 5.3.

Tabela 5.3 Temperatura de transição vítrea e de fusão para os líquidos iônicos.

Efeitos Térmicos	Líquidos Iônicos							
	[bmim][Cl]		[bmim][BF <sub>4</sub> ]		[bmim][PF <sub>6</sub> ]		[bmim][CF <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> ]	
	literatura	autor	literatura	autor	literatura	autor	literatura	autor
$T_g$ (°C)	- 69	- 88	- 97	- 93	- 80	- 76	- 78	- 69
$T_m$ (°C)	60	65	- 71	- 74	10	9,9	não informado	12

Fonte: Ionic Liquid Database (2006); Merck do Brasil (2010)

A caracterização quanto aos dados de temperatura de transição vítrea e de fusão para os líquidos iônicos deste trabalho mostra-se coerente com a literatura (Ionic Liquid Database, 2006; Huddleston, 2001) e com dados destes mesmos produtos sob forma comercial (Merck do Brasil, 2010), o que denota uma reprodutibilidade na síntese desses materiais. Para o LI [bmim][CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>] não foi encontrada, na literatura consultada, a temperatura de fusão correspondente para comparação, sendo o valor atribuído, sugerido pelo autor.

## 5.2. Verificação da Solubilidade do CO<sub>2</sub> nos líquidos iônicos produzidos

### 5.2.1. Resultados dos experimentos em Célula de Equilíbrio

Na fase inicial dos testes de solubilidade foram feitas medidas do teor de umidade das amostras de LI, por meio de um titulador coloumétrico Karl-Fisher. Esta informação é importante, pois a quantidade de água contida no LI interfere na reatividade do mesmo. Estes resultados podem ser observados na tabela 5.4.

Tabela 5.4 Dados do teor de umidade.

LIs	Antes testes de solubilidade	Após testes de solubilidade
[bmim][BF <sub>4</sub> ]	1128 ppm	1988 ppm
[bmim][PF <sub>6</sub> ]	1564 ppm	2153 ppm

Huddleston e colaboradores (2001) relatam dados da quantidade de água contida em amostras de LIs, na qual [bmim][BF<sub>4</sub>] apresenta caráter hidrofílico e alta miscibilidade em água, enquanto que [bmim][PF<sub>6</sub>] tem caráter hidrofóbico e um limite máximo de 11700 ppm de água. Após os ensaios de solubilidade, a quantidade de água presente nas amostras aumentou, para o [bmim][BF<sub>4</sub>] de 860 ppm e para o [bmim][PF<sub>6</sub>] de 589 ppm; como esperado o [bmim][BF<sub>4</sub>] absorveu maior quantidade de água que o [bmim][PF<sub>6</sub>], podendo ser referente a umidade presente no gás CO<sub>2</sub>.

Para aplicação do modelo matemático, primeiramente, foi realizada uma análise de equações termodinâmicas que pudessem satisfazer as condições de alta pressão deste trabalho, sendo selecionadas três equações de estado, em ordem de complexidade: Van der Waals, Soave-Redlich-Kwong e Peng-Robinson.

A equação de Van der Waals (equação 4.2), descrita no capítulo 4, se aplica para experimentos realizados a baixas pressões (próximas à atmosférica), nos quais a constante de Henry apresenta comportamento linear em relação à solubilidade do gás no líquido iônico. Entretanto, com ensaios a pressões mais altas fez-se necessário modificar as equações para adaptação ao experimento. A mudança mais significativa é no cálculo do número de mols de CO<sub>2</sub> dissolvido no líquido iônico, que foi influenciado pelo fator de compressibilidade do gás ( $Z_1$ ), este por sua vez, depende da equação de estado utilizada.

Assim, pesquisaram-se equações que melhor se ajustassem às condições em que foram feitas as medidas de solubilidade, chegando às equações de estado de Soave-Redlich-Kwong e Peng-Robinson - PR-EoS (equações 5.1 e 5.2, respectivamente), (Shin, Lee e Lim, 2008; Lee, Lee e Cho, 2000; SCES, 2008).

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v(v+b)} \quad (5.1)$$



$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{V(V+b)+b(V-b)} \quad (5.2)$$

Os valores de  $a$  e  $b$ , são aqueles citados no capítulo 4 (NPL, 2008). Calculando-se as medidas  $PVT$ , inicial e no equilíbrio, através da equação 5.2, utiliza-se diretamente a equação 4.1 para o cálculo do número de mols e, a equação 4.5 para a fração molar.

As comparações entre estas equações podem ser observadas na figura 5.3, para o líquido iônico [bmim][BF<sub>4</sub>].

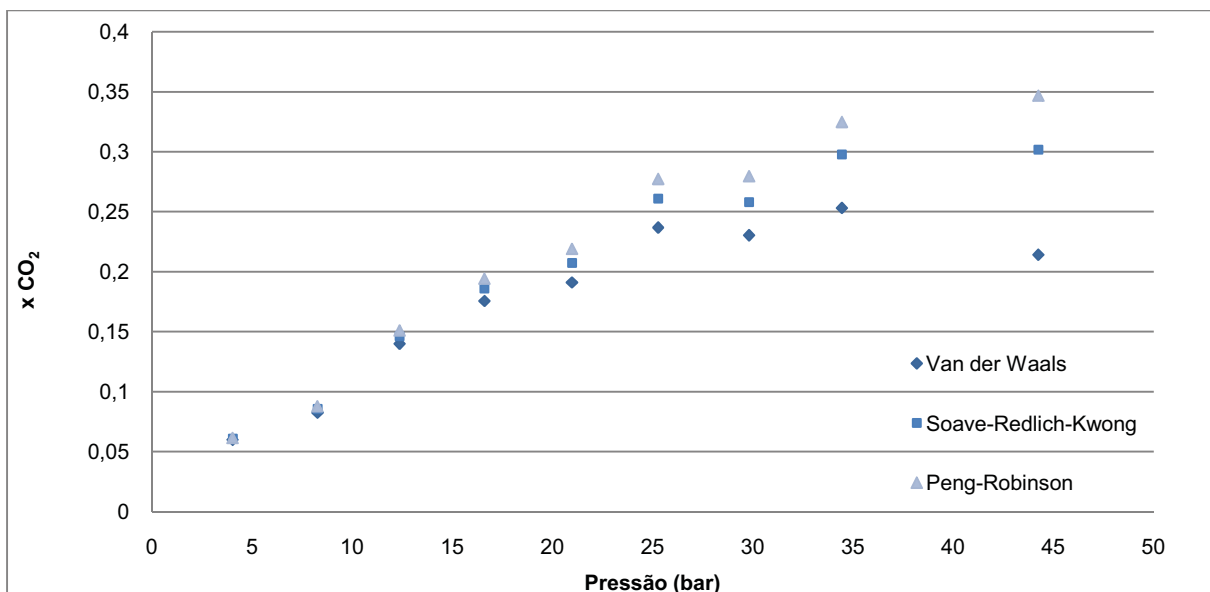


Figura 5.3. Comparação entre os modelos termodinâmicos para o [bmim][BF<sub>4</sub>].

A partir do estudo para o [bmim][BF<sub>4</sub>] foi selecionada a equação de estado para os demais líquidos iônicos sintetizados, constatando-se que a equação de estado de Peng-Robinson é a que melhor se adequa aos dados experimentais deste trabalho. A figura 5.4 apresenta os resultados das medidas de solubilidade de CO<sub>2</sub> para os diferentes líquidos iônicos estudados, à temperatura de 25 °C.

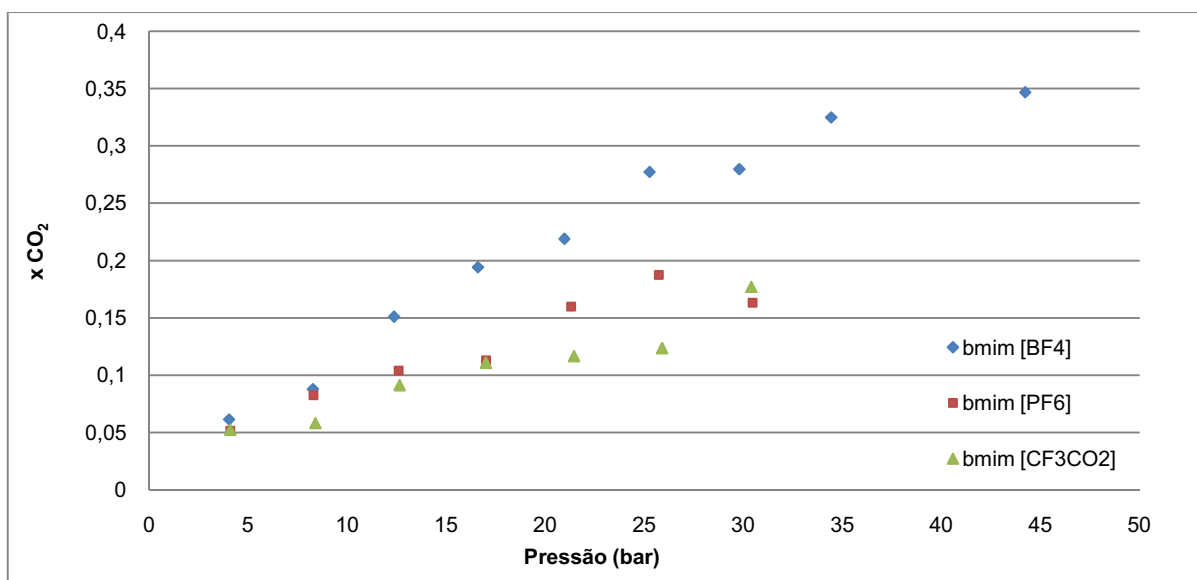


Figura 5.4. Fração molar de CO<sub>2</sub> em função da pressão de equilíbrio para os diferentes LIs à 25 °C.

A máxima solubilidade do CO<sub>2</sub> nos líquidos iônicos estudados na célula de equilíbrio é verificada na pressão de equilíbrio de 26 bar e apresenta as seguintes frações molares: [bmim][BF<sub>4</sub>] xCO<sub>2</sub> = 0,28, [bmim][PF<sub>6</sub>] xCO<sub>2</sub> = 0,19 e, [bmim][CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>] xCO<sub>2</sub> = 0,12. Para comparação com valores de Anthony e colaboradores (2005) nesta mesma temperatura (25 °C), à pressão de 8 bar: xCO<sub>2</sub> = 0,13 para [bmim][PF<sub>6</sub>] e xCO<sub>2</sub> = 0,12 para [bmim][BF<sub>4</sub>], enquanto que na célula de equilíbrio os valores de fração molar para estes LIs encontram-se muito próximos, em torno de xCO<sub>2</sub> = 0,08 (figura 5.4).

A equação 4.8 foi utilizada para determinar os valores da Constante de Henry (figura 5.5) dos LIs estudados e os estes dados são apresentados na tabela 5.5.

Tabela 5.5 Valores da Constante de Henry para os líquidos iônicos na célula de equilíbrio, à 25 °C.

Líquido Iônico	Constante de Henry (bar)
[bmim][BF <sub>4</sub> ]	50,37
[bmim][PF <sub>6</sub> ]	96,09
[bmim][CF <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> ]	132,40

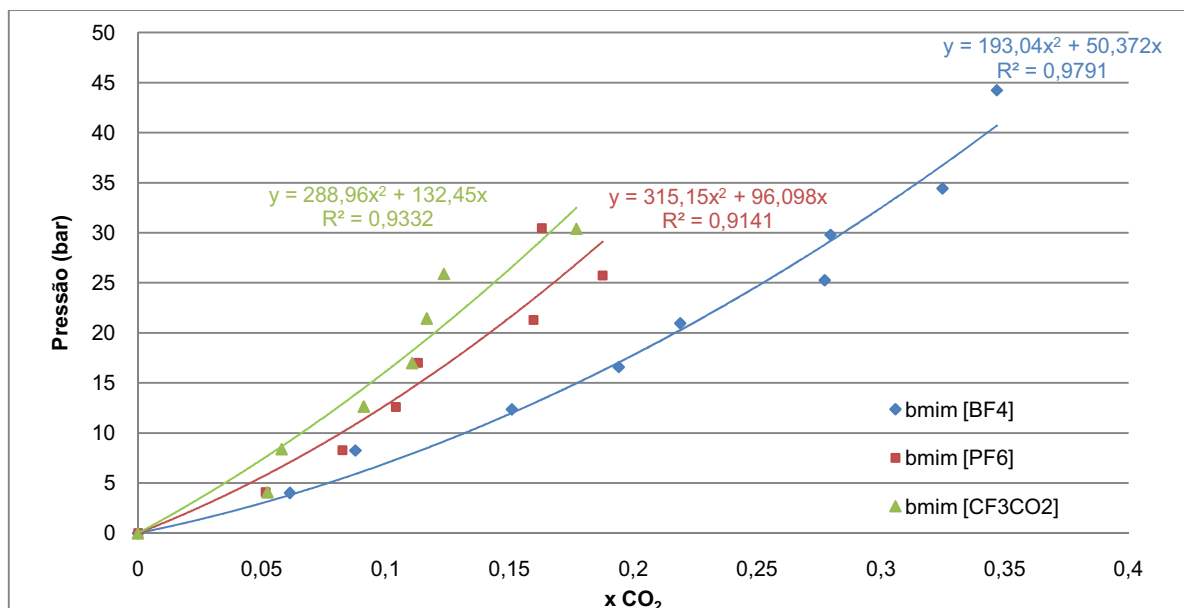


Figura 5.5. Valores das Constantes de Henry para os diferentes LIs.

Os resultados encontrados para a Constante de Henry para estes líquidos iônicos foram comparados aos valores descritos por Anthony e colabores (2005),  $H_{[\text{bmim}][\text{BF}_4]} = 59,0$  bar e  $H_{[\text{bmim}][\text{PF}_6]} = 53,4$  bar, com exceção ao  $[\text{bmim}][\text{CF}_3\text{CO}_2]$  que não apresenta estudo de solubilidade de CO<sub>2</sub>. Percebe-se diferença no valor para o  $[\text{bmim}][\text{PF}_6]$ , talvez pela presença de interferentes (contaminantes), não identificadas nas caracterizações.

### 5.2.2. Resultados dos Experimentos em Microbalança Termogravimétrica

A microbalança termogravimétrica (PTGA) revelou-se um instrumento adequado para a determinação da solubilidade do CO<sub>2</sub> nos líquidos iônicos estudados, pois foi possível medir, com muita sensibilidade, a massa de CO<sub>2</sub> absorvida pelas amostras de LIs empregadas. Por este método não foi possível fazer a verificação da quantidade de água presente nas amostras de LI antes e depois dos ensaios de solubilidade, pois ao se colocar o LI dentro da PTGA, a amostra permanecia sob vácuo por no mínimo 24 h, na temperatura do ensaio.

Primeiramente, como descrito na metodologia, capítulo 4, optou-se em realizar os ensaios de solubilidade a temperatura de 35 °C e comparar estes ensaios nos diferentes líquidos iônicos. A figura 5.6 apresenta os resultados obtidos.

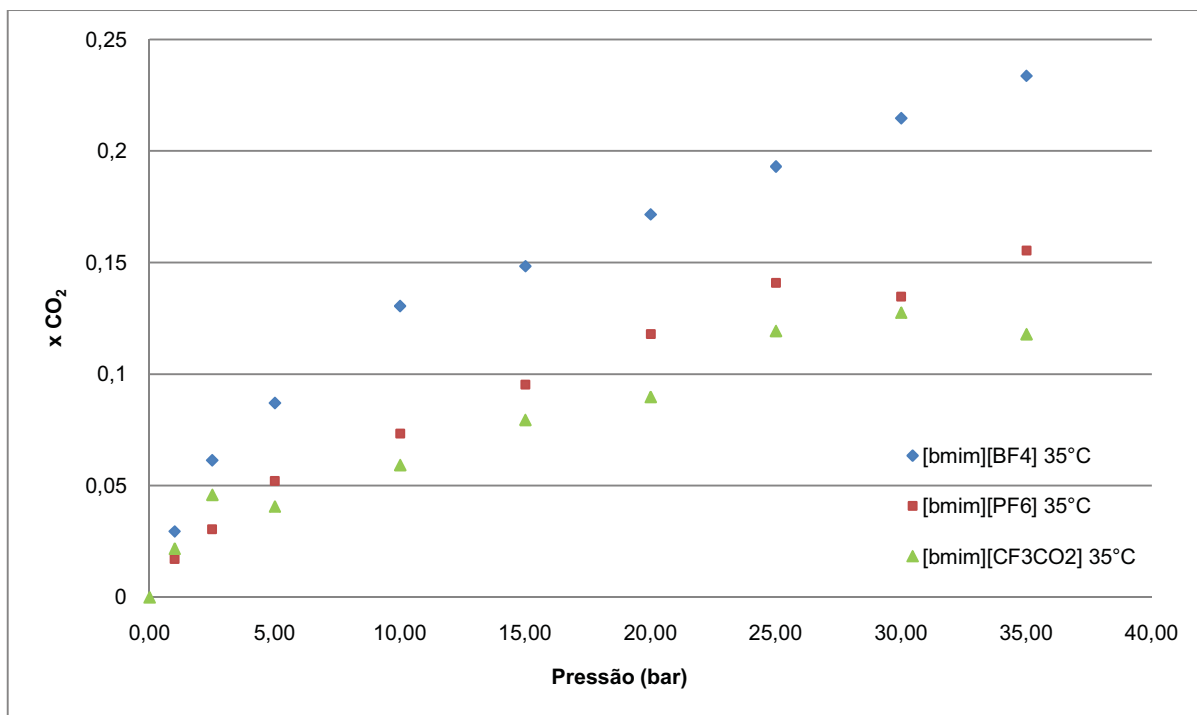


Figura 5.6. Solubilidade para os diferentes LIs a temperatura de 35 °C.

Os resultados apontam que o líquido iônico [bmim][BF<sub>4</sub>] apresenta maior capacidade em solubilizar o CO<sub>2</sub> chegando a aproximadamente,  $x_{CO_2} = 0,23$ , em comparação ao [bmim][PF<sub>6</sub>] com  $x_{CO_2} = 0,16$  e, o [bmim][CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>] com  $x_{CO_2} = 0,12$ . Entretanto nos dados da literatura (Anthony et. al., 2005) é percebido comportamento inverso para os dois primeiros LIs, na qual o [bmim][PF<sub>6</sub>] é concebido como melhor solvente, em razão, principalmente, da maior presença de átomos de flúor no ânion, responsável pela maior capacidade de absorção do CO<sub>2</sub>. O mesmo comportamento foi observado para os testes em célula de equilíbrio e, provavelmente, devido à presença de interferentes no meio.

Estes resultados também podem ser verificados nos valores das constantes de Henry para os mesmos LIs, apresentados na tabela 5.6.

Tabela 5.6 Valores da Constante de Henry para os líquidos iônicos na PTGA.

Líquido iônico	Constante de Henry (bar)
[bmim][BF <sub>4</sub> ]	51,86
[bmim][PF <sub>6</sub> ]	89,83
[bmim][CF <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> ]	105,70

Quanto maior a inclinação da curva, maior é o valor da constante de Henry e, portanto menor é a solubilidade do CO<sub>2</sub> no líquido iônico, novamente o dado para o [bmim][BF<sub>4</sub>] se aproxima ao da literatura ( $H_{[\text{bmim}][\text{BF}_4]} = 59,0$  bar) e para o [bmim][PF<sub>6</sub>] há uma diferença ( $H_{[\text{bmim}][\text{PF}_6]} = 53,4$  bar). Era esperado que o LI [bmim][PF<sub>6</sub>] tivesse maior capacidade em solubilizar o gás CO<sub>2</sub> por consequência da maior interação do ânion PF<sub>6</sub><sup>-</sup> com o CO<sub>2</sub>, que pode ser explicada em razão do volume molar da molécula do [bmim][PF<sub>6</sub>] ser maior que do [bmim][BF<sub>4</sub>], dados verificados na tabela 3.1 do capítulo 3.

Esta diferença entre os resultados deste trabalho e os dados consultados na literatura pode ser analisada sob o aspecto experimental, pois as condições não foram iguais. As pesquisas descritas na literatura adotam em seus experimentos pressões de 1 a 14 bar somente, sendo que para pressões próximas a atmosférica, o comportamento dos LIs [bmim][BF<sub>4</sub>] e [bmim][PF<sub>6</sub>] é bastante semelhante, as diferenças aparecem quando a altas pressões e, neste trabalho, a faixa de trabalho foi de 1 a 35 bar.

O líquido iônico [bmim][CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>] foi sintetizado a título de comparação com aqueles LIs mais conhecidos e encontrados na literatura ([bmim][BF<sub>4</sub>] e [bmim][PF<sub>6</sub>]) e, também, pelo fato de que para este não são descritos na literatura estudos de solubilidade de CO<sub>2</sub>, demonstrou possuir baixa solubilidade de CO<sub>2</sub>, em razão da fraca interação do ânion [CF<sub>3</sub>COO]<sup>-</sup> com a molécula do gás, apesar de ser um ânion de tamanho considerável, apresenta menos átomos de flúor que [bmim][BF<sub>4</sub>] e [bmim][PF<sub>6</sub>], sendo a possível principal diferença para a menor solubilidade.

Outro ensaio que foi realizado na PTGA, com um mesmo líquido iônico, no caso o [bmim][BF<sub>4</sub>], foi a variação da temperatura em cada experimento, obtendo-se uma curva para cada temperatura: 25 °C, 35 °C e 50 °C, conforme mostra a figura 5.7.

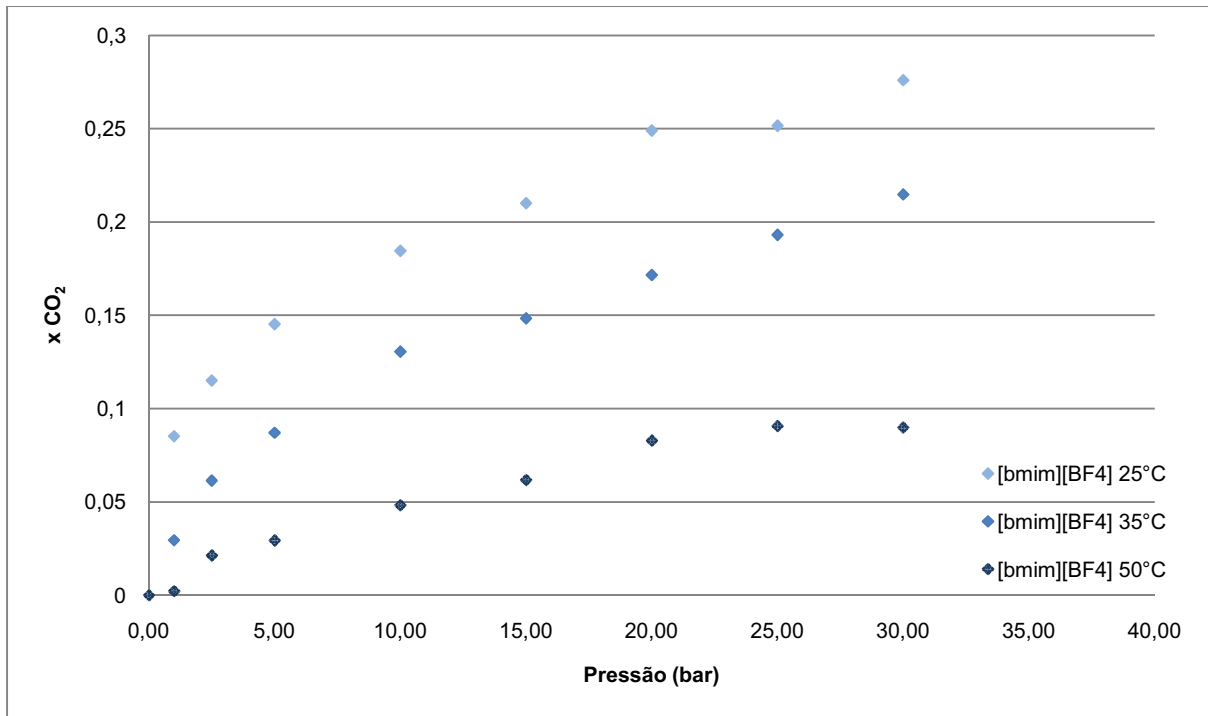


Figura 5.7. Solubilidade do [bmim][BF<sub>4</sub>] em diferentes temperaturas: 25 °C, 35 °C e 50 °C.

Os dados de solubilidade do CO<sub>2</sub> no [bmim][BF<sub>4</sub>] testado em diferentes temperaturas (figura 5.8) estão coerentes com a literatura (Anthony, Maginn, Brennecke, 2002; Anthony et.al., 2005; Husson-Borg, Majer e Gomes, 2003; Jacquemin et.al. 2006a, Jacquemin et.al. 2006b, Shin, Lee e Lim, 2008), na qual o aumento da temperatura diminui a solubilidade do gás no líquido. A literatura descreve este fato como independente do líquido iônico, por isso este ensaio foi realizado apenas com uma amostra, obtendo-se resultado satisfatório.

A tabela 5.7 traz os valores da constante de Henry para este ensaio com o LI [bmim][BF<sub>4</sub>] a diferentes temperaturas, na qual nota-se que em temperaturas maiores, o valor da constante de Henry é maior, pois a solubilidade é menor.

Tabela 5.7 Valores da Constante de Henry para [bmim][BF<sub>4</sub>] a diferentes temperaturas na PTGA.

T (°C)	Constante de Henry (bar)
25	29,52
35	51,86
50	152,07

Em comparação entre os experimentos realizados na célula de equilíbrio aos realizados na microbalança termogravimétrica (PTGA), na condição de temperatura a 25 °C com o líquido iônico [bmim][BF<sub>4</sub>] e, também com dados da literatura de Anthony et.al. (2005) realizados em uma microbalança (IGA), tem-se o gráfico ilustrado na figura 5.8.

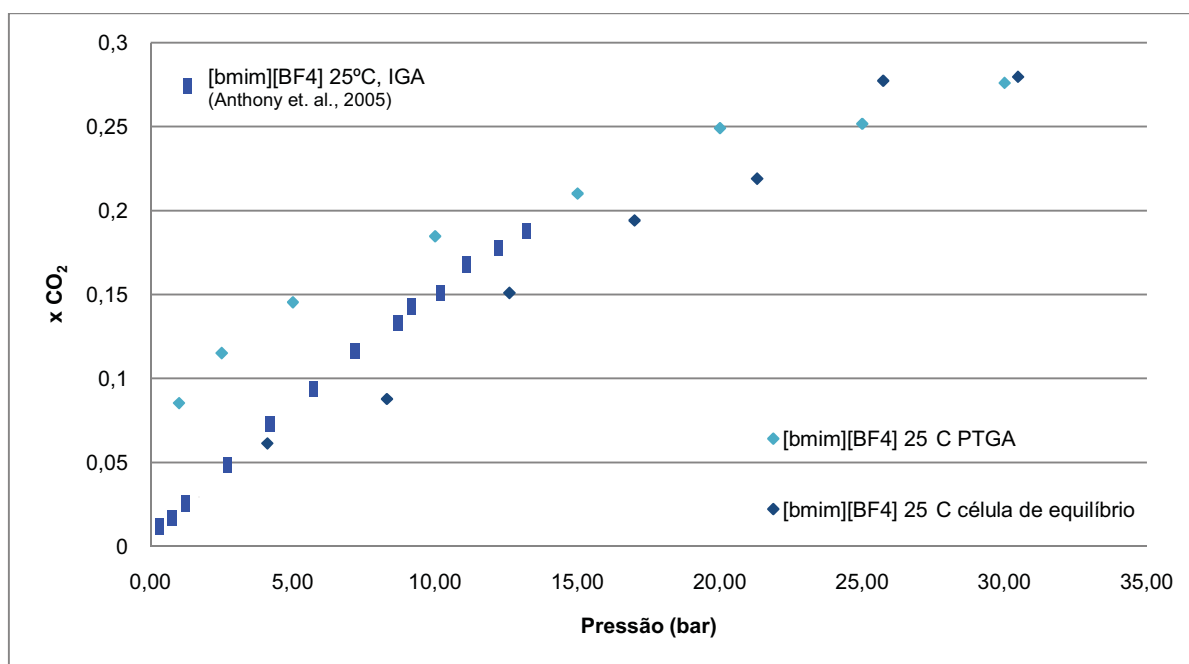


Figura 5.8. Comparação entre métodos para medida da solubilidade de CO<sub>2</sub> em [bmim][BF<sub>4</sub>] a temperatura de 25 °C.

Pode-se observar que os métodos apresentam-se bastante semelhantes, com uma mesma tendência em relação à solubilidade do CO<sub>2</sub> no líquido iônico estudado. Os dados de Anthony et al. (2005) só podem ser comparados até a pressão de aproximadamente 15 bar, porém mesmo assim, é possível visualizar que os métodos empregados neste trabalho para as medidas de solubilidade de CO<sub>2</sub> em líquidos iônicos são compatíveis com os abordados na literatura.

## 6. CONCLUSÕES

Os líquidos iônicos: [bmim][Cl], [bmim][BF<sub>4</sub>], [bmim][PF<sub>6</sub>] e [bmim][CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>] foram sintetizados e a caracterização, a partir de espectroscopia de IV e de RMN-<sup>1</sup>H, comprovou a estrutura química dos compostos e sua pureza, e ainda, verificaram-se algumas propriedades destes materiais, como temperaturas de transição vítrea e de fusão, via análise de DSC.

Os ensaios das medidas quanto à solubilidade de CO<sub>2</sub> em líquidos iônicos revelaram-se a parte mais trabalhosa desta dissertação, pois os ajustes tanto instrumentais dos equipamentos quanto matemáticos em relação à metodologia despenderam um tempo excedente para compreensão dos resultados atingidos, pois estes conhecimentos foram adquiridos durante a realização dos experimentos, com freqüentes atualizações bibliográficas e discussões sobre as técnicas.

Um diferencial desta dissertação está no uso da microbalança termogravimétrica para medidas de solubilidade de CO<sub>2</sub>, pois esta é uma técnica muito precisa, uma vez que apresenta como acessório o densímetro, que possibilita a partir dos valores de massa e densidade fornecidos, realizarem-se os cálculos do efeito de empuxo sobre as medidas, tornando o método mais **confiável**.

A partir da comparação entre os métodos experimentais aplicados para medidas de solubilidade de CO<sub>2</sub> em líquidos iônicos célula de equilíbrio e microbalança termogravimétrica com os dados consultados na literatura, foi possível constatar que os métodos utilizados neste trabalho são compatíveis com aqueles apresentados na literatura.



Os líquidos iônicos sintetizados neste trabalho mostraram-se capazes de solubilizar o gás  $\text{CO}_2$ , nas duas diferentes técnicas empregadas. Na célula de equilíbrio observaram-se frações molares de  $\text{CO}_2$  a  $25\text{ }^\circ\text{C}$  e pressão de equilíbrio de 26 bar: para o  $[\text{bmim}][\text{BF}_4]$   $x\text{CO}_2 = 0,28$  e para  $[\text{bmim}][\text{PF}_6]$   $x\text{CO}_2 = 0,19$ . Na PTGA foram observados dados na temperatura de  $35\text{ }^\circ\text{C}$  e pressão de 25 bar, onde: para o  $[\text{bmim}][\text{BF}_4]$   $x\text{CO}_2 = 0,19$  e para  $[\text{bmim}][\text{PF}_6]$   $x\text{CO}_2 = 0,14$ , valores que mostram-se semelhantes ao encontrado na literatura.

Para o líquido iônico  $[\text{bmim}][\text{CF}_3\text{CO}_2]$  não há estudos de solubilidade de  $\text{CO}_2$  na literatura, contudo na análise dos resultados percebeu-se que este LI apresentou menor solubilidade,  $x\text{CO}_2 = 0,12$ , mas competitivo com  $[\text{bmim}][\text{BF}_4]$  e  $[\text{bmim}][\text{PF}_6]$ .

Os ensaios de solubilidades de  $\text{CO}_2$  nos líquidos iônicos sintetizados revelaram que o  $[\text{bmim}][\text{BF}_4]$  apresentou a maior capacidade em solubilizar o gás  $\text{CO}_2$ , fato observado tanto nos experimentos realizados na célula de equilíbrio quanto na microbalança termogravimétrica.

Quanto aos valores da Constante de Henry os resultados obtidos tanto na célula de equilíbrio quanto na PTGA para o LI  $[\text{bmim}][\text{BF}_4]$  encontram-se diferentes em relação aos métodos utilizados, pois para célula  $H = 50,37$  bar e para PTGA  $H = 29,52$  bar, a temperatura de  $25\text{ }^\circ\text{C}$ . Estes valores ainda terão que ser ajustados em decorrência dos experimentos e análise dos dados. O mesmo se aplica aos LIs  $[\text{bmim}][\text{PF}_6]$  e  $[\text{bmim}][\text{CF}_3\text{CO}_2]$ .

Pelo fato de os líquidos iônicos apresentarem propriedades como grande estabilidade química e térmica, baixa pressão de vapor, bem como, os estudos de solubilidade indicarem que os LIs têm a capacidade de absorver o  $\text{CO}_2$ , mostram-se possíveis candidatos para processos de absorção, sendo uma alternativa aos solventes comerciais utilizados em plantas de captura de carbono. Enquadram-se como uma tecnologia de captura pós-combustão em correntes de gases de exaustão.

Outro fato a destacar é a recuperação e/ou reutilização do líquido iônico nos processos de absorção, fato este que corroborou com os ensaios de solubilidade do presente trabalho realizados na PTGA, retornando-se a massa inicial de líquido iônico ao final do experimento, após vácuo e aquecimento na mesma temperatura do ensaio.

Esta dissertação contribuiu para que estudos de novas tecnologias que possam ser aplicadas na mitigação dos impactos ambientais e das mudanças climáticas, podendo promover uma maior utilização de líquidos iônicos como *solventes verdes* em processos industriais de separação de CO<sub>2</sub> de correntes gasosas.

## 7. PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS

Em continuidade a este trabalho sugere-se estudar aspectos metodológicos, que visem à obtenção de resultados mais representativos e principalmente, que tornem os líquidos iônicos sintetizados possíveis de serem aplicados em processos de absorção de CO<sub>2</sub>. Para isso, são propostos os itens abaixo:

- Verificação da parte instrumental e da metodologia empregada para aferir os dados matemáticos que traduzem os resultados discutidos neste trabalho;
- Verificação quanto à pureza das amostras dos líquidos iônicos sintetizados, principalmente quanto ao teor residual de água (umidade) e residual do íon cloreto, utilizado como reagente de partida, utilizando as técnicas de titulometria Colouométrica (Karl-Fischer) e Cromatografia Iônica, respectivamente;
- Ensaio de solubilidade na célula de equilíbrio em diferentes temperaturas para comparação com o método da microbalança termogravimétrica (PTGA) e o método de difusão por RMN;
- Síntese de líquidos iônicos modificados, de maneira a aumentar a capacidade de solubilidade de CO<sub>2</sub>;
- Ensaio com misturas gasosas nestes líquidos iônicos e em novas estruturas de líquidos iônicos desenvolvidos para estudar a seletividade em CO<sub>2</sub>;
- Desenvolvimento de líquidos iônicos suportados em sólidos visando uma maior eficiência dos processos de absorção / captura.

## 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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

ANTHONY, J.L; AKI, S.N.V.K.; MAGINN, E.J.; BRENNECKE, J.F. Feasibility of Using Ionic Liquids for Carbon Dioxide Capture. **International Journal of Environmental Technology and Management**, v. 4, p.105-115, 2004.

ANTHONY, J.L; ANDERSON, J.L; MAGINN, E.J; BRENNECKE, J.F. Anion Effects on Gas Solubility in Ionic Liquids. **Journal Physical Chemistry B**, v .109, p. 6366-6374, 2005.

BARA, J.E.; CARLISLE, T. K.; GABRIEL, C. J.; CAMPER, D.; FINOTELLO, A.; GIN, D. L.; NOBLE, R. D. Guide to CO Separations in Imidazolium-Based Room-Temperature Ionic Liquids. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 48, n. 6, p. 2739-2751, 2009.

BLANCHARD, L.A.; HANCU, D.; BECKMAN, E.J; BRENNECKE, J.F. Green Processing using Ionic Liquids and CO<sub>2</sub>. **Nature**, v. 399, n. 6731, p. 28-29, 1999.

BLANCHARD, L.A.; GU, Z.; BRENNECKE, J.F. High-Pressure Phase Behavior of Ionic Liquid/CO<sub>2</sub> Systems. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 105, p. 2437-2444, 2001.

BRGM - BUREAU DE RECHERCHES GÉOLOGIQUES ET MINIÈRES. Ministère délégué à l'Enseignement supérieur et à la Recherche et du Ministère de

l'Environnement, du Développement et de l'Aménagement durables. France, 2005. 46p.

CADENA, C.; ANTHONY, J. L. SHAH, J. K.; MORROW, T. I.; BRENNECKE, J. F.; MAGINN, E. J. Why Is CO<sub>2</sub> So Soluble in Imidazolium-Based Ionic Liquids? **Journal of American Chemistry Society**, v.126, p. 5300-5308, 2004.

CHAUVIN, Y.; EINLOFT, S.; OLIVIER, H. Catalytic Dimerization of Propene by Nickel-Phosphine Complexes in 1-Butyl-3-methylimidazolium Chloride/AlEt<sub>3</sub> Cls-, (x = 0, 1) Ionic Liquids. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 34, p. 1149-1155, 1995.

DÍAZ, E.; MUÑOZ, E.; VEGA, A.; ORDÓÑEZ, S. Enhancement of the CO<sub>2</sub> retention capacity of X zeolites by Na- and Cs- treatments. **Chemosphere**, v.70, p. 1375-1382, 2008.

DULLIUS, J. **Reações de Oxidação de alcoóis e olefinas promovidas por complexos de metais de transição imobilizados em líquidos iônicos fluorados**. Porto Alegre. 2002. 95p. Tese (Doutorado em Ciências dos Materiais). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil.

DUPONT, J.; CONSORTI, C.S.; SUAREZ, P.A.Z; DE SOUZA, R.F. Preparation of 1-n-Butyl-3-Methyl Imidazolium-Based Room Temperature Ionic Liquids. **Organic Syntheses**. v. 79, p. 236- , 2002.

EINLOFT, S. **Estudo de Processos de Dimerização de propeno catalisados por complexos de níquel em meio bifásico**. Porto Alegre. 1993. 128p. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e dos Materiais). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil.

FIGUEROA, J. D. ; FOUT, T.; PLASYNSKI, S. ; MCILVRIED, H. ; SRIVASTAVA, R. Advances in CO<sub>2</sub> capture technology : The U.S. Department of Energy's Carbon Sequestration Program. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 2, p. 9-20, 2008.

HUDDLESTON, J.G.; VISSER, A.E; REICHERT, M.; WILLAUER, H.D; BROKER, G.A; ROGERS, R.D. Characterization and comparison of hydrophilic and hydrophobic room temperature ionic liquids incorporating the imidazolium cation. **Green Chemistry**, v. 3, p. 156-164, 2001.

HUDDLESTON, J.G.; WILLAUER, H.D.; SWATLOSKI, R.P.; VISSER, A.E.; ROGERS, R.D. Room Temperature Ionic Liquids as Novel Media for Clean Liquid-Liquid Extraction. **Chemical Communication**, n. 16, p. 1765-1766, 1998.

HUSSON-BORG, P; MAJER, V; GOMES, M. F. C. Solubilities of oxygen and carbon dioxide in butyl methyl imidazolium tetrafluoroborate as a function of temperature and at pressures close to atmospheric pressure. **Journal of Chemical and Engineering Data** v.48, p.480-485, 2003.

Ionic Liquid Database: Property Data of Pure Ionic Liquids, 2006. Disponível em: <<http://ilthermo.boulder.nist.gov/>>. Acesso em: 21 jul. 2010. Ionic Liquids Database (ILThermo). National Institute of Standards and Technology (NIST).

IPCC - INTERGOVERNMENTAL PANEL ON CLIMATE CHANGE. **Special Report. Carbon Dioxide Capture and Storage**. Chapter 3: Capture of CO<sub>2</sub>. Suíça, p. 105-178, 2005.

IPCC - PAINEL INTERGOVERNAMENTAL SOBRE MUDANÇA DO CLIMA. Mudança do Clima 2007 a Base das Ciências Físicas: Sumário para os Formuladores de Políticas - Contribuição do Grupo de Trabalho I para o Quarto **Relatório de Avaliação do Painel Intergovernamental sobre Mudança do Clima**. Suíça, 25 p., 2007.

JACQUEMIN, J. COSTA GOMES, M. F. HUSSON, P. MAJER, V. Solubility of carbon dioxide, ethane, methane, oxygen, nitrogen, hydrogen, argon and carbon monoxide in 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate between temperatures 283 K and 343 K and at pressures close to atmospheric. **Journal of Chemical Thermodynamics**. v.38, p.490-502, 2006a.

JACQUEMIN, J.; HUSSON, P.; MAJER, V.; CIBULKA, I. High-pressure Volumetric Properties of Imidazolium-Based Ionic Liquids: Effect of the Anion. **Journal of Chemical Engineering**. v. 52, p. 2204-2211, 2007.

JACQUEMIN, J.; HUSSON, P.; MAJER, V.; COSTA GOMES, M.F. Low-pressure Solubilities and Thermodynamics of Solvation of Eight gases in 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate. **Fluid Phase Equilibria**. v. 240, p. 87-95, 2006b.

KOORNNEEF, J.; KEULEN, T.V.; FAAIJ, A. Life Cycle Assessment of a Pulverized Coal Power Plant with Post-combustion Capture, Transport and Storage of CO<sub>2</sub>. **International Journal of Greenhouse Gas Control**. v. 2, p. 448-467, 2008.

KORRE, A.; NIE, Z.; DURUCAN, S. Life Cycle Modeling of Fossil Fuel Power Generation with Post-combustion CO<sub>2</sub> Capture. **International Journal of Greenhouse Gas Control**. v. 4, p. 289-300, 2010.

KROON, M.C.; SHARIATI, A.; COSTANTINI, M.; SPRONSEN, J.V.; WITKAMP, G.J.; SHELDON, R.A.; PETERS, C.J. High-Pressure Phase Behavior of Systems with Ionic Liquids: part v. the binary system carbon dioxide + 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate. **Journal of Chemical Engineering**. v. 50, p. 173-176, 2005.

LANCASTER, N.L.; WELTON, T.; YOUNG, G.B. A Study of Halide Nucleophilicity in Ionic Liquids. **Journal of Chemical Society, Perkin Transaction**. v. 2, p. 2267-2270, 2001.

LEE, J.; LEE, B.; CHO, C. Measurement of bubble point pressures and critical points of carbon dioxide and chlorodifluoromethane mixtures using the variable-volume view cell apparatus. **Journal of Chemical Engineering**. v. 17, p. 510-515, 2000.

LU, J.; YAN, F.; TEXTER, J. Advanced applications of ionic liquids in polymer science. **Progress in Polymer Science**, v. 34, p. 431-448, 2009.

LYNGFELT, A.; LECKNER, B.; MATTISSON, T. A Fluidized-bed Combustion Process with Inherent CO<sub>2</sub> Separation: application of chemical-looping combustion. **Chemical Engineering Science**. v. 56, p. 3101–3113, 2001.

MERCK do Brasil: Ficha de Segurança de Produtos Química (FISPQ), 2010. Disponível em: <<http://www.merck-chemicals.com.br>> Acesso em: 23 jul. 2010. Merck do Brasil.

MULDOON, M. J. AKI, S. N. V. K. ; ANDERSON, J. L. DIXON, J. K. BRENNECKE, J. F. Improving Carbon Dioxide Solubility in Ionic Liquids. **Journal Physical Chemistry B**, v. 111, p. 9001-9009, 2007.

NEVES, S. B.; MEDEIROS, A. C. G.; MUSTAFÁ, G. S. Captura de CO<sub>2</sub>: Tecnologias para a Separação de CO<sub>2</sub> de Correntes Industriais Gasosas. In: **Seminário Brasileiro sobre Seqüestro de Carbono e Mudanças Climáticas**: 2007, Natal.

NOAA – National Organic & Atmospheric Administration. Trends in Atmospheric carbon Dioxide – Mauna Loa. 2009, disponível em: <http://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends>, acessado em 19/10/2009.

NPL: Critical constants and second virial coefficients of gases, 2008. Disponível em:< <http://www.kayelaby.npl.com/chemistry>> Acesso em: 20 jul. 2010. Kaye & Laby – Tables of Physical and Chemical Constants. Chapter: 3, Section: 3.5. National Physical Laboratory.

PACALA, S.; SOCOLOW, R. Stabilization Wedges: Solving the Climate Problem for the Next 50 Years with Current Technologies. **Science**, v. 305, p. 968-972, 2004.

PALGUNADI, J.; KANG, J.E.; NGUYEN, D.Q.; KIM, J.H.; MIN, B.K.; LEE, S.D; KIM, H.; KIM, H.S. Solubility of CO<sub>2</sub> in dialkylimidazolium dialkylphosphate Ionic Liquids. **Thermochimica Acta**. v. 494 p. 94–98, 2009.

PENNLIN, H. W.; LUEBKE, D. R.; JONES, K. L.; MYERS, C. R.; MORSI, B. I.; HEINTZ, Y. J.; ILCONICH, J. B. Progress in carbon dioxide capture and separation



research for gasification-based power generation point sources. **Fuel Processing Technology**, v. 89, p. 897-907, 2008.

PUXTY, G.; ALLPORT, A.; ATTALLA, M. Vapour Liquid Equilibria Data for a Range of New Carbon Dioxide Absorbents. **Energy Procedia**. v. 1, p. 941-947, 2009.

RUBOTHERM, Präzisionsmesstechnik GmbH. Magnetic Suspension Balance. Disponível em: <<http://www.rubotherm.de>> Acesso em: 13 mar. 2010a.

RUBOTHERM, Präzisionsmesstechnik GmbH. Operating Procedure, Procedure of Performing Gravimetric Adsorption Measurements. Bochum, Germany, 2010b.

SANQUETTA, C. R.; ZILIOOTTO, M. A. B.; CORTE, A. P. D. **Carbono: Desenvolvimento Tecnológico, Aplicação e Mercado Global**. Ecoplan. Curitiba, 2006, p. 280-293.

SCES: Solving Cubic Equations of State, 2008. Disponível em: <<http://www.cheng.cam.ac.uk/~pjb10/thermo/pure.html>> Acesso em: 15 abr. 2010. Patrick J. Barrie, Department of Chemical Engineering and Biotechnology, University of Cambridge.

SCOVAZZO, P.; HAVARD, D.; MCSHEA, M.; MIXON, S.; MORGAN, D. Long-term, Continuous Mixed-gas Dry Fed CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> Separation Performance and Selectivities for Room Temperature Ionic Liquid Membranes. **Journal of Membrane Science**. v. 327, p. 41–48, 2009.

SEDDON, K.R. Ionic Liquids for Clean Technology. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**., v. 68, n. 4, p. 351-356, 1997.

SHIN, E.K.; LEE, B.C.; LIM, J.S. High-pressure Solubilities of Carbon Dioxide in Ionic Liquids: 1-alkyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide. **Journal of Supercritical Fluids**. v.45, p. 282-292.

SILVERSTEIN, R.M.; BASSLER, G.C.; MORRILL, T.C. Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos. Tradução Ricardo Bicca de Alencastro. Rio de Janeiro: Editora Guanabara Koogan S.A., 1994. 387 p.

SINGH, B.; STROMMAN, A.H.; HERTWICH, E. Life Cycle Assessment of Natural Gas Combined Cycle Power Plant with Post-combustion Carbon Capture, Transport and Storage. **International Journal of Greenhouse Gas Control**. *in press*, 2010.

SOCRATES, G.; Infrared Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts. Chichester: John Wiley and Sons Ltd., 1994. 249 p.

SOLOMONS, T.W.G. Química Orgânica. Tradução Horacio Macedo. Rio de Janeiro: LCT Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 1996. 777 p.

SUAREZ, P. A. Z. ; EINLOFT, S. M. O.; DULLIUS, J. E. L.; SOUZA, R. F.; DUPONT, J. Synthesis and physical-chemical properties of ionic liquids based on 1- n-butyl-3-methylimidazolium cation. **Journal de Chimie Physique et de Physico-Chimie biologique**, v. 95, n. 7, p. 1626-1639, 1998.

TEMTEM, M.; CASIMIRO, T.; GIL SANTOS, A.; MACEDO, A.L.; CABRITA, E.J.; AGUIAR-RICARDO, A. Molecular Interactions and CO<sub>2</sub>-Philicity in Supercritical CO<sub>2</sub>. A High-pressure NMR and Molecular Interactions Study of a Perfluorinated Polymer in scCO<sub>2</sub>. **Journal of Physical Chemistry B**. v. 111, p. 1318-1326, 2007.

WELTON, T. Room Temperature Ionic Liquids – Solvents for Synthesis and Catalysis. **Chem. Rev.** v.99, p. 2071-2083, 1999.

WALTON, K.S.; ABNEY, M.B.; LE VAN, M.D. CO<sub>2</sub> Adsorption in Y and X Zeolites Modified by Alkali Metal Cation Exchange. **Microporous and Mesoporous Materials**. v. 91, p. 78-84, 2006.

WASSERSCHIED, P.; WELTON, T.; Ionic Liquids in Synthesis. Weinheim: Wiley-VCH Verlags GmbH & Co, 2008. 368 p.

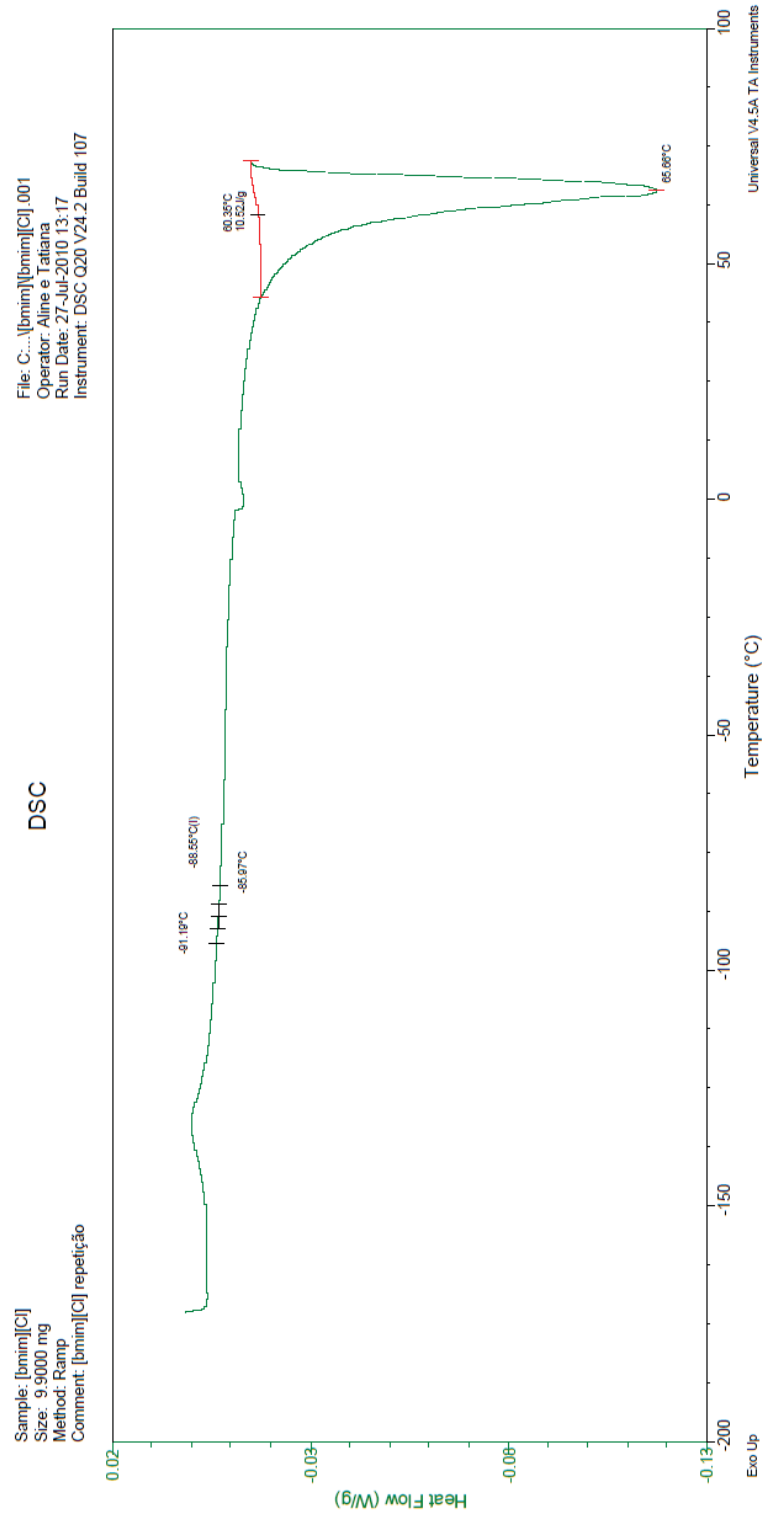
WELTON, T. Ionic liquids in catalysis. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 248, p. 2459-2477, 2004.

WILKES, J. S.; LEVISKY, J. A.; WILSON, R. A.; HUSSEY, C. L. Dialkylimidazolium chloroaluminate melts: A new class of room-temperature ionic liquids for electrochemistry, spectroscopy, and synthesis. **Inorganic Chemistry**, v. 21, n. 3, p. 1263- 1264, 1982.

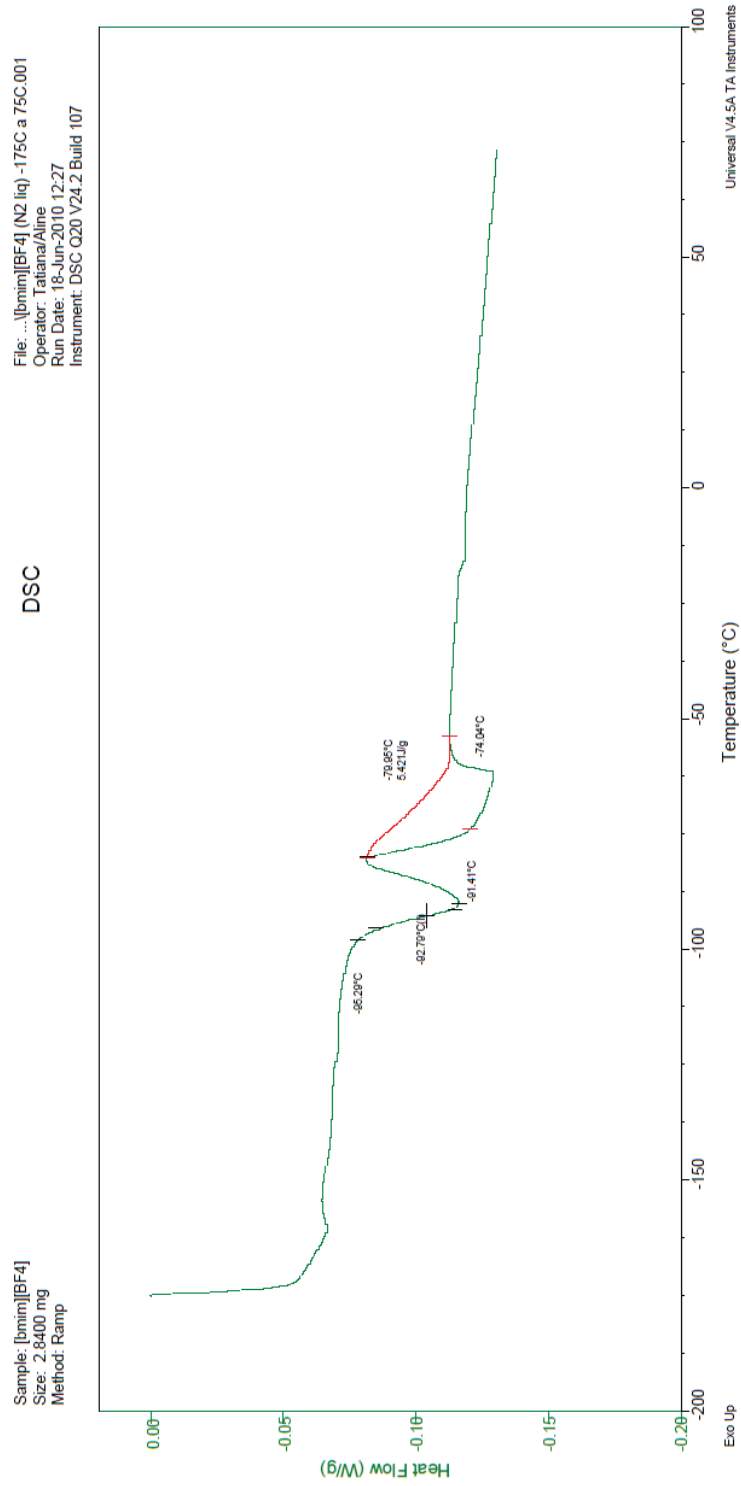
YANG, H.; XU, Z. FAN, M. GUPTA, R. SLIMANE, R. B.; BLAND, A. E. WRIGHT, I. Progress in carbon dioxide separation and capture: A review. **Jornal of Environmental Science**, v. 20, p. 14-27, 2008.

ZHANG, J.; SINGH, R.; WEBLEY, P.A. Alkali and Alcaline- Earth Cation Exchange Chabazite Zeolites for Adsorption based CO<sub>2</sub> Capture. **Microporous and Mesoporous Materials**. v. 111, p. 478-487, 2008.

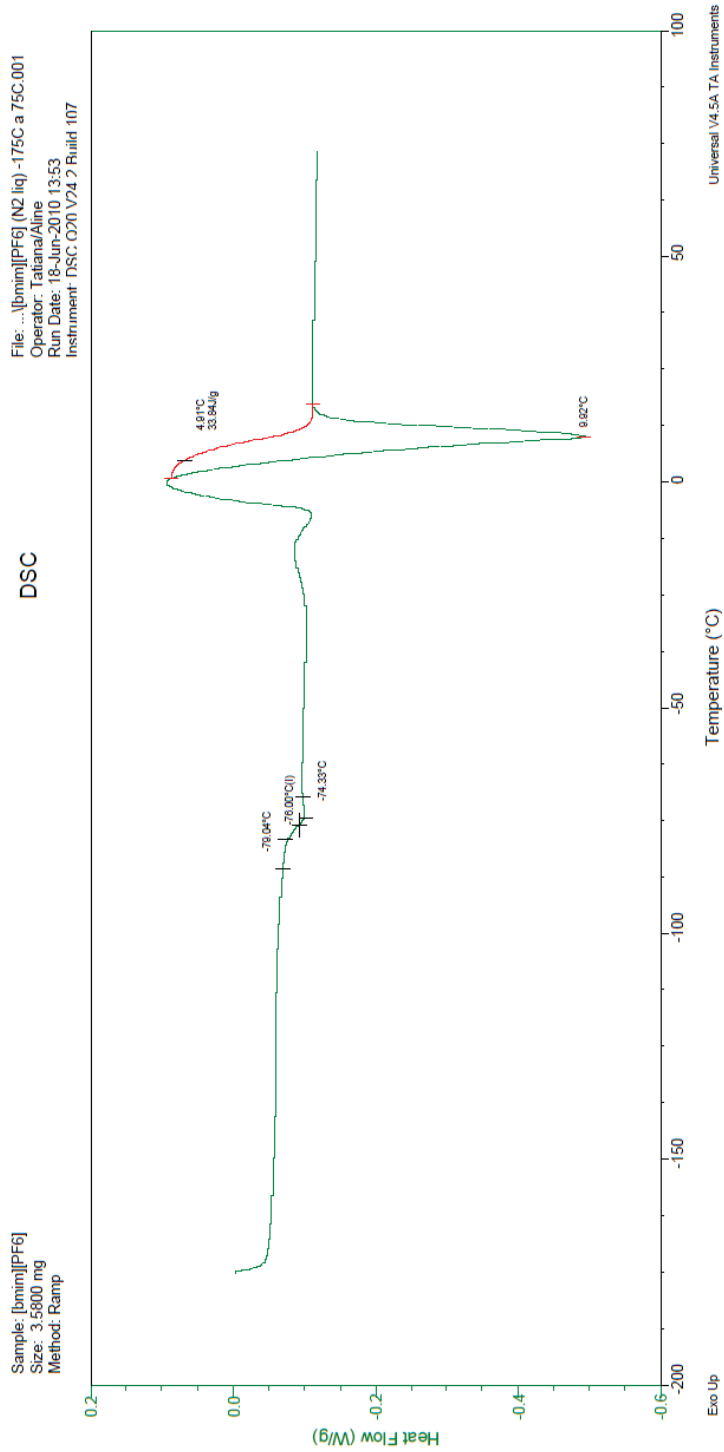
## ANEXO A – Termograma [bmim][Cl]:



## ANEXO B – Termograma [bmim][BF<sub>4</sub>]:



## ANEXO C – Termograma [bmim][PF<sub>6</sub>]:



ANEXO D – Termograma [bmim][CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>]: