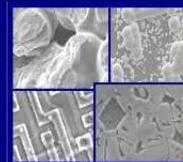




PUCRS

**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

SÍNTESE DE LÍQUIDOS IÔNICOS HIDROXILADOS COM POTENCIAL APLICAÇÃO NA CAPTURA DE CO₂

NICOLE DA SILVA PELISSOLI

QUÍMICA INDUSTRIAL

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

Porto Alegre

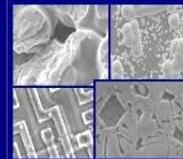
Março, 2012



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

SÍNTESE DE LÍQUIDOS IÔNICOS HIDROXILADOS COM POTENCIAL APLICAÇÃO NA CAPTURA DE CO₂

NICOLE DA SILVA PELISSOLI

QUÍMICA INDUSTRIAL

ORIENTADOR: PROF(a). DR(a). ROSANE ANGÉLICA LIGABUE.

CO-ORIENTADOR Prof(a). Dr(a). JEANE DULLIUS

Dissertação de Mestrado realizada no Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais (PGETEMA) da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre/Doutor 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
Março, 2012**

*A mente que se abre a uma nova
idéia jamais voltará a seu
tamanho original.
(Albert Einstein)*

DEDICATÓRIA

Este trabalho é dedicado aqueles que confiaram em meu potencial e que dividiram comigo as felicidades e angustias deste projeto.

É dedicado também aos professores da Pontifícia Universidade Católica do Rio grande do Sul que contribuíram para minha formação, em especial à professora Rosane Angélica Ligabue, minha orientadora, a qual dedicou seu tempo e conhecimento ao meu projeto.

Dedico este trabalho especialmente à minha família e meu namorado que abdicaram de minha companhia quando precisei me dedicar ao mestrado e que sempre me incentivaram no desenvolvimento deste projeto.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar agradeço a meus pais que possibilitaram a minha dedicação aos estudos e que sempre me incentivaram a busca pelo conhecimento e crescimento profissional. Agradeço enormemente ao Rodrigo que nos momentos de maior dificuldade, em que achei que não ia conseguir, me estimulou a continuar, me apoiando, ajudando a me organizar dentro de nossa rotina corrida em São Paulo, e entendo todo o tempo que precisei dedicar ao projeto.

Agradeço a todos meus professores, principalmente aqueles que participaram ativamente do projeto, como a Professora Dra Sandra Einloft e o Professor Dr Marcus Seferin, com especial carinho pela professora Dra Rosane Angélica Ligabue e a Professora Dra Jeane Estela de Lima Dullius, que acreditaram que eu conseguiria mesmo estando trabalhando em outro estado, que me ensinaram e ajudaram em todos os momentos.

Agradeço a todos os colegas do Laboratório de Organometálicos e Resinas, principalmente à Tatiana Magalhães, Aline Aquino e Camila Franzoi pela colaboração, ajuda e ensinamentos prestados. Também agradeço aos colegas Felipe Dalla Vechia, pela montagem e funcionamento dos equipamentos e ao Bruno Pivato pelo desenvolvimento de toda a parte metodológica para os cálculos, com enfoque a pesquisa sobre a termodinâmica dos processos de absorção.

A todos os funcionários da faculdade de química pelo apoio no desenvolvimento deste trabalho.

Ao PGTEMA, à FAQUI, e ao CEPAC pela estrutura oferecida e à PUC pela bolsa (pró-bolsa) concedida.

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA	4
AGRADECIMENTOS	5
SUMÁRIO	6
LISTA DE FIGURAS	8
LISTA DE TABELAS	10
LISTA DE QUADROS.....	11
LISTA DE SÍMBOLOS.....	12
RESUMO	13
ABSTRACT.....	14
1. INTRODUÇÃO	15
2. OBJETIVOS	17
2.1. Objetivos Específicos	17
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	18
3.1. Tecnologias de Captura.....	22
3.1.1. Processo de Absorção Química de Dióxido de Carbono	25
3.1.1.1. Solução de Aminas	26
3.1.1.2. Soluções de Carbonato de Potássio.....	28
3.1.2. Processo de Absorção Física de Dióxido de Carbono.....	29
3.1.3. Processos de Adsorção de Dióxido de Carbono	30
3.1.4. Separação por Membranas	30
3.1.5. Separação por Criogenia	31
3.2. Líquidos Iônicos: Novos Materiais para Captura de Dióxido de carbono...32	
3.3. Solubilidade do Dióxido de Carbono em Líquidos Iônicos	34
4. MATERIAIS E MÉTODOS	39
4.1. Reagentes	39
4.2. Síntese dos Líquidos Iônicos.....	41
4.2.1. Síntese dos Lis Cloreto de 1-hidroxietil-3-hidroxiopropilimidazol (HEHPIM.Cl) e Cloreto de 1,3-dihidroxiopropilimidazol (DHPIM.Cl).....	41

4.3. Caracterização dos Líquidos Iônicos Sintetizados	42
4.4. Avaliação da Solubilidade nos Líquidos Iônicos Sintetizados	43
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	45
5.1. Caracterização dos Líquidos Iônicos Sintetizados	45
5.2. Análise de solubilidade dos LIs produzidos	56
6. CONCLUSÕES	60
7. PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS	62
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	63

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1. Temperatura Global x Concentração de CO ₂ . Fonte: Adaptado de NOAA, 2010.	19
Figura 3.2. Triângulo da Estabilização. Fonte: PACALA e SOCOLLOW, 2004.	20
Figura 3.3. Fluxograma das Tecnologias de Captura de CO ₂ . Fonte: Adaptado de FIGUEROA et. al., 2008. Apud AQUINO, 2010.	22
Figura 3.4. Processos de Separação de CO ₂ de correntes gasosas. Fonte: MOURE, Petrobras, 2008.	25
Figura 3.5. Representação das estruturas químicas das aminas referente ao par de elétrons do nitrogênio. Fonte: Adaptado de NEVES et. al., 2007.	27
Figura 3.6. Mecanismo de reação de Amina com CO ₂ . Fonte: Adaptado de YANG et. al., 2008.	28
Figura 3.7. Cátions mais comumente empregados nas sínteses de LIs. Fonte: Adaptado de WELTON et. al., 2004.	33
Figura 3.8. Ânions mais comumente empregados na síntese de LIs. Fonte: Adaptado de WELTON et. al., 2009.	33
Figura 3.9. Líquidos Iônicos [BMIM][PF ₆] (Hexafluorofosfato de 1-Butil-metilimidazol) e [BMIM][BF ₄] (Tetrafluoroborato de 1-Butil-metilimidazol) (Apud AQUINO, 2010).	34
Figura 3.10. Solubilidade do CO ₂ em [BMIM][PF ₆] a diferentes temperaturas. Fonte: ANTHONY et. al., 2002.	35
Figura 3.11. Solubilidade do CO ₂ em [BMIM][PF ₆] frente a outros gases a temperatura de 25°C. Fonte: ANTHONY et. al., 2002.	36
Figura 3.12. Interação do CO ₂ com o cátion 1-n-butil-3-metilimidazol. Fonte: MAGINN et. al., 2004.	37
Figura 3.13. Interação do CO ₂ no LI 1-n-butil-3-metilimidazol bis[(trifluorometil)sulfonil] amida. Fonte: MAGINN et. al., 2004.	37
Figura 4.1. Sistema de secagem de solventes. Fonte: AQUINO, 2008.	40
Figura 4.2. Síntese do Cloreto de 1-hidroxietil-3-hidroxiopropil-imidazol.	42

Figura 4.3. Síntese do LI Cloreto de 1,3-dihidroxi-propil-imidazol.....	42
Figura 5.1. Espectro de IV do LI DHPIM.Cl.....	45
Figura 5.2. Espectro de IV do LI HEHPIM.Cl	46
Figura 5.4. Espectro de IV do produto de partida Imidazol.	48
Figura 5.5. Espectro de IV do produto de partida 1-(2-Hidroxietil)imidazol.....	48
Figura 5.6. Espectro de RMN-1H do LI HEHPIM.Cl.....	50
Figura 5.7. Espectro de RMN-1H do LI DHPIM.Cl	50
Figura 5.8. Espectro de RMN-1H do Reagente de Partida 1-(2-hidroxietil)imidazol.	51
Figura 5.9. Espectro de RMN-1H do Reagente de Partida Imidazol.	51
Figura 5.10. Espectro de RMN-1H do Reagente de Partida 3-cloropropanol	52
Figura 5.11. Curva de Degradação Térmica do LI HEHPIM.Cl.....	55
Figura 5.12. Curva de Degradação Térmica do LI DHPIM.Cl	56
Figura 5.13. Fração Molar de CO ₂ em função da pressão para o LI HEHPIM.Cl.	57
Figura 5.14. Fração Molar de CO ₂ em função da pressão para os Lis: BMIM.BF ₄ e BMIM.PF ₆ , a 25°C (Fonte: ANTHONY et. al., 2005; Apud AQUINO, 2010).	58

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1. Solventes empregados nas reações de Síntese.....	39
Tabela 4.2. Reagentes empregados na síntese e caracterização dos líquidos iônicos.....	40
Tabela 5.1. Atribuições para os espectros de IV para os LI e seus produtos de partida.....	46
Tabela 5.2. Comparativo das atribuições dos espectros de IV para dos LIs e seus produtos de partida.....	49
Tabela 5.3: Atribuições para os espectros de RMN para os líquidos iônicos.....	54

LISTA DE QUADROS

Quadro 3.1. Diferenças entre solventes físicos e químicos. Fonte: Adaptado de NEVES et. al., 2007.	24
---	----

LISTA DE SÍMBOLOS

LIs	Líquidos Iônicos
[BMIM][PF ₆]	Hexafluorofosfato de 1-Butil-metilimidazol
[BMIM][BF ₄]	Tetrafluoroborato de 1-Butil-metilimidazol
HEHPIM.Cl	1-hidroxietil-3-hidroxipropil-imidazol
DHPIM.Cl	1,3-dihidroxipropil-imidazol
DEA	Dietanolamina
MDEA	Metildietanolamina
MEA	Monoetanolamina
v	Deformação Axial
A	Absorbância
ATR	Acessório de Refletância Atenuada (do inglês Attenuated total reflectance accessory).
T	Transmitância
FTIR	Fourier Transform Infrared Spectroscopy
IV	Infravermelho
DMSO-d ₆	Dimetilsulfóxido Hexadeuterado
RMN -1H	Ressonância Magnética Nuclear de Próton
PTGA	Microbalança Termogravimétrica por Suspensão Magnética de Alta Precisão Analysis)
TGA	Análise Termogravimétrica (do inglês, Thermogravimetric Analysis)
GtC/a	Giga tonelada de carbono por ano
H	Constante de Henry
IEA	Agência Internacional de Energia (do inglês International Energy Agency)
IPCC	Intergovernmental Panel on Climate Change

RESUMO

PELLISSOLI, Nicole da Silva. **Síntese de Líquidos Iônicos Hidroxilados com Potencial de Aplicação na Captura de CO₂**. Porto Alegre. 2012. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL.

O aquecimento global devido ao aumento da concentração de CO₂ na atmosfera, decorrente do crescente consumo de combustíveis fósseis, tornou-se uma importante questão ambiental. O sequestro de CO₂ a partir de grandes fontes emissoras é sugerido como solução para este problema. Uma técnica que promova a separação eficiente de dióxido de carbono é a chave para tornar o sequestro de carbono um processo economicamente viável. Os atuais processos comerciais de captura de CO₂ baseiam-se na absorção química por solução de amina, este processo tem como desvantagem o elevado consumo de energia, degradação de aminas pela reação com impurezas, perda de aminas voláteis e corrosão de equipamentos. Neste sentido, há grande necessidade de desenvolvimento de novos materiais para separação eficiente de CO₂. Líquidos iônicos (LIs) têm sido explorados como solventes para a separação de CO₂ devido à alta solubilidade deste gás no LI. A solubilidade e seletividade do CO₂ podem ser alteradas pela escolha do cátion, ânion, e substituintes dos líquidos iônicos. A literatura descreve que líquidos iônicos com grupamento OH na cadeia alquílica do cátion promovem uma maior solubilização do CO₂ quando comparados com LIs sem a presença deste grupamento em sua cadeia, isto ocorre devido a formação de ligação de hidrogênio entre o hidrogênio do grupamento OH do cátion com o oxigênio do CO₂, além de promover a polarização do CO do dióxido de carbono, favorecendo sua interação com o ânion halogenado. Este trabalho teve como objetivo a síntese de novos líquidos iônicos hidroxilados com maior capacidade de absorção de CO₂. O líquido iônico HEHPIM.Cl mostrou-se eficiente na solubilização do gás CO₂, observando-se frações molares de CO₂ a 35 °C e pressão de 10 bar de aproximadamente 0,30.

Palavras-Chaves: Líquidos Iônicos, Captura de Dióxido de Carbono, CO₂, Mitigação.

ABSTRACT

PELISSOLI, Nicole da Silva. **Synthesis of Ionic Liquids Hydroxylated with Potential Application in CO₂ Capture.** Porto Alegre. 2012. Master Thesis. Graduation Program in Materials Engineering and Technology, PONTIFICAL CATHOLIC UNIVERSITY OF RIO GRANDE DO SUL.

Global warming caused by the increase of carbon dioxide concentration in the atmosphere, a consequence of the growing use of fossil fuels, has become a major environmental issue. Capturing carbon dioxide from sources of large emissions has been suggested as a solution to this problem. A technique that promotes the efficient separation of carbon dioxide is the key to make capturing economically viable. The existing processes are based on the chemical absorption by amine-based solution. This process has disadvantages such the high consumption of energy, degradation of amines through the reaction with impurities, loss of volatile amines, and corrosion of equipment. Thus, the great need to develop new materials for its efficient separation. Ionic liquids (IL), organic salts which are liquid at low temperatures, have been used as solvents to separate carbon dioxide since it is highly soluble in IL. The solubility of CO₂ and selectivity can be altered by the choice of cation, anion, and substituents of ionic liquids. The literature indicates that ionic liquids with OH grouping in the alkyl chain of the cation promotes greater solubility of CO₂ compared with ILs without the presence of this group in its chain, this occurs due to formation of hydrogen bonding between the OH hydrogen cluster cation with oxygen from CO₂, and promote the polarization of CO carbon dioxide, favoring their interaction with the halide anion. This work aimed to the synthesis of new ionic liquids hydroxylated with greater capacity to absorb CO₂. The ionic liquid HEHPIM.Cl was efficient in the solubilization of CO₂ gas, observing CO₂ mole fractions of approximately 0.30 at 35°C and pressure of 10bar.

Key-words: Ionic Liquids, Carbon Dioxide Capture, CO₂, Mitigation.

1. INTRODUÇÃO

A perspectiva de um agravamento do aquecimento global devido às elevadas emissões de CO₂ vem chamando a atenção do mundo todo. As emissões deste gás são atribuídas a um aumento da dependência na queima de combustíveis fósseis (petróleo, carvão e gás natural), que representam 86% das emissões antropogênicas de gases de efeito estufa, sendo o restante das emissões decorrentes da mudança do uso da terra, principalmente o desmatamento (D'ALESSANDRO et. al, 2010). Neste cenário, o estudo e desenvolvimento de processos ou materiais com aplicação na captura de CO₂ visando uma diminuição dos impactos causados por este gás têm atraído grande interesse científico e tecnológico.

Atualmente o principal processo comercial de captura de CO₂ baseia-se na sua absorção química por aminas orgânicas, a principal vantagem deste tipo de solução é que as mesmas podem alcançar baixo valor de CO₂ residual com uma instalação simples e barata, entretanto, apesar de ser uma tecnologia eficiente, apresenta desvantagens, como, degradação de aminas pela reação com impurezas, perda de aminas voláteis aumentando o custo operacional, elevada quantidade de energia requerida para a regeneração do solvente e corrosão dos equipamentos devido à formação de carbamato (GUPTA et al., 2003; NEVES et al., 2007).

Líquidos iônicos, os quais são sais líquidos, próximo a temperatura ambiente, com diversas combinações possíveis de cátions, ânions são indicados para a captura de CO₂, pois apresentam propriedades como baixa pressão de vapor, larga faixa de temperatura onde são líquidos, não inflamabilidade, grande estabilidade térmica e química, possível combinação entre características físico-químicas e capacidade de dissolução seletiva de diferentes compostos orgânicos e inorgânicos variando a composição do líquido iônico, como por exemplo mudando o cátion

(funcionalização, alteração do comprimento) e/ou ânion (alteração da estrutura e composição), ou o comprimento da cadeia alquílica (EARLE et al., 2000; LEE et al., 2006; MULDOON et al., 2007; SÁNCHEZ et al., 2007; SUN et al., 2008; ANOUT et al., 2009; TARIK et al., 2009).

A literatura (ANTHONY et. al., 2002), tem demonstrado que dentre os gases etano, propano, metano e oxigênio, o CO₂ apresenta elevada solubilidade em diferentes líquidos iônicos, o que confere a estes materiais, potencial de aplicação na captura do dióxido de carbono.

Neste contexto, o presente trabalho propõe a síntese de líquidos iônicos hidroxilados, uma vez que a literatura descreve que a presença deste grupamento na cadeia alquílica do cátion promove uma maior solubilização do CO₂ frente a LIs sem a presença de hidroxilas em sua cadeia (SÁNCHEZ et. al., 2007; SUN et. al., 2008). Também é proposta a caracterização dos novos materiais sintetizados quanto à estrutura e propriedades físico-químicas, bem como, avaliação da solubilidade do CO₂ nestes líquidos iônicos. Este estudo visa à utilização dos líquidos iônicos como solventes adequados para a captura de CO₂ e mitigação de seus impactos no aquecimento global, além de salientar a necessidade de estudos e desenvolvimentos na área de mitigação de impactos ambientais e efeito estufa.

2. OBJETIVOS

Este trabalho teve como objetivo principal a síntese de líquidos iônicos do tipo hidroxí-imidazol com o ânion cloreto, uma vez que os mesmos são indicados como novos materiais na classe de solventes, a serem empregados em processos de absorção química de dióxido de carbono. A capacidade de aplicação dos líquidos iônicos sintetizados foi avaliada em ensaios de solubilidade.

2.1. Objetivos Específicos

- Sintetizar os líquidos iônicos: Cloreto de 1-hidroxietil-3-hidroxipropilimidazol – [HEHPIM.Cl] e Cloreto de 1,3-dihidroxipropilimidazol – [DHPIM.Cl];
- Caracterizar os líquidos iônicos por Espectroscopia na Região do Infravermelho (FTIR) e Ressonância Magnética Nuclear de próton (RMN-¹H), bem como verificar propriedades como estabilidade térmica destes compostos através de Análise Termogravimétrica (TGA);
- Avaliar a capacidade de absorção do dióxido de carbono nos líquidos iônicos sintetizados, por meio de uma Microbalança Termogravimétrica.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O século vinte foi marcado pelo rápido crescimento da população e o explosivo aumento do consumo de energia. Como muitos países vêm tornando-se industrializados, sabe-se que mais energia vem sendo consumida no século vinte e um. A Agência Internacional de Energia, IEA (do inglês, *International Energy Agency*), prevê um aumento de 57% na demanda energética do ano de 2004 ao ano de 2030 e com isso, o conseqüente aumento das emissões de CO₂ (IEA, 2007; YANG et al., 2008).

O nível crescente de dióxido de carbono atmosférico é uma das preocupações mais prementes do nosso tempo. A concentração de CO₂ na atmosfera aumentou cerca de 35% desde o início da revolução industrial (NOAA, 2011). Globalmente, ao longo das últimas décadas, cerca de 80 % das emissões de CO₂ induzidas pelo homem decorre da partir da queima de combustíveis fósseis, enquanto cerca de 20% resultaram de desmatamento e práticas agrícolas. Na ausência de medidas de forte controle, as emissões projetadas para este século irão resultar no aumento da concentração de CO₂ para um nível que é de aproximadamente 2 a 3 vezes mais alto que o nível ocorrido durante a era glacial-interglacial (NOAA, 2011). Este dado é bastante preocupante, uma vez que o dióxido de carbono é o gás de efeito estufa antropogênico mais importante e está diretamente ligado ao aquecimento global, como pode ser verificado na Figura 3.1.

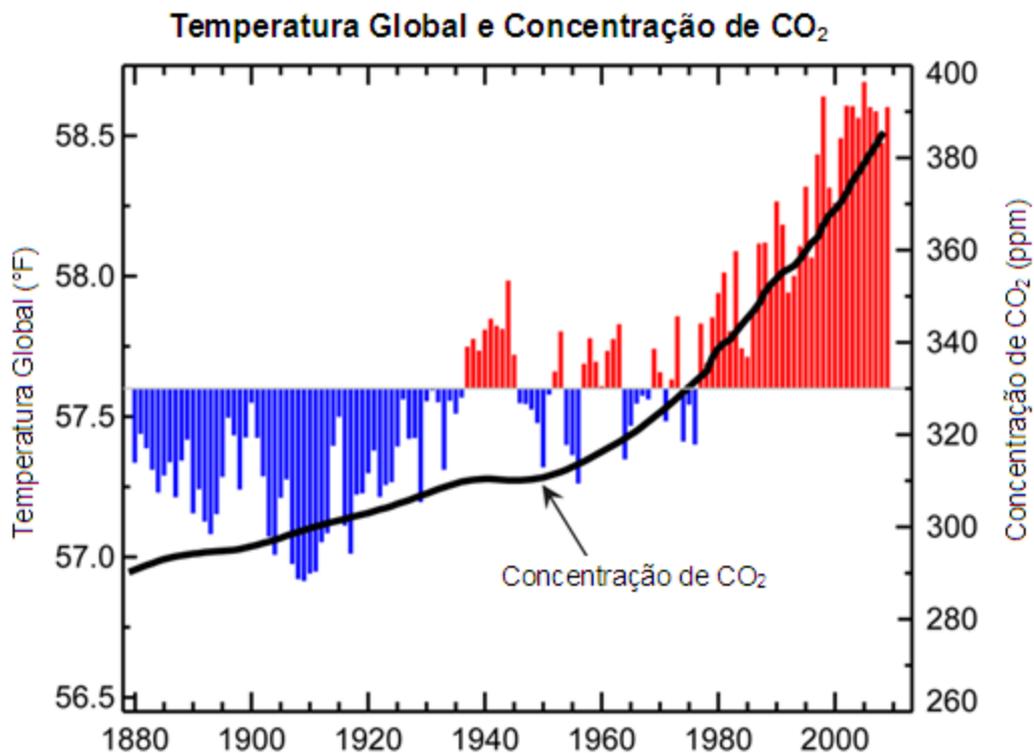


Figura 3.1. Temperatura Global x Concentração de CO₂. Fonte: Adaptado de NOAA, 2011.

As mudanças climáticas podem ter como consequências o aumento do nível dos oceanos, bem como a acidificação de suas águas em virtude da absorção do CO₂ (IPCC, 2007), além disso, pode ocorrer diminuição da cobertura de neve dos hemisférios, evidenciando mudanças ao ecossistema. Embora as consequências desses fenômenos sejam ainda pouco conhecidas, a humanidade deve estar atenta aos sinais de alerta mostrados pela natureza.

A redução das emissões de dióxido de carbono é uma tarefa bastante desafiadora, exigindo mudanças significativas no modo de vida da população em geral. Neste cenário, o sequestro de carbono mostra-se como uma alternativa promissora (HOLLOWAY, 1997; BACHU, 2003; KASZUBA, 2003).

PACALA e SOCOLOW (2004) criaram o conceito de “Triângulo de Estabilização”, formado entre a reta de emissão de CO₂ estabilizada nos níveis atuais e a reta crescente da tendência histórica considerando uma ação adiada para 2056. O “Triângulo da Estabilização” pode ser dividido em sete cunhas, cada uma representando redução de 25 bilhões de toneladas de emissão de carbono nos

próximos 50 anos, ou um bilhão de toneladas anuais a menos até 2056, desta maneira será possível manter a concentração de CO₂ abaixo de 560 ppm (Figura 3.2). A divisão em cunhas proposta por PACALA e SOCOLOW, provou ser uma unidade útil porque seu tamanho e prazo condizem com o que tecnologias específicas são capazes de obter.

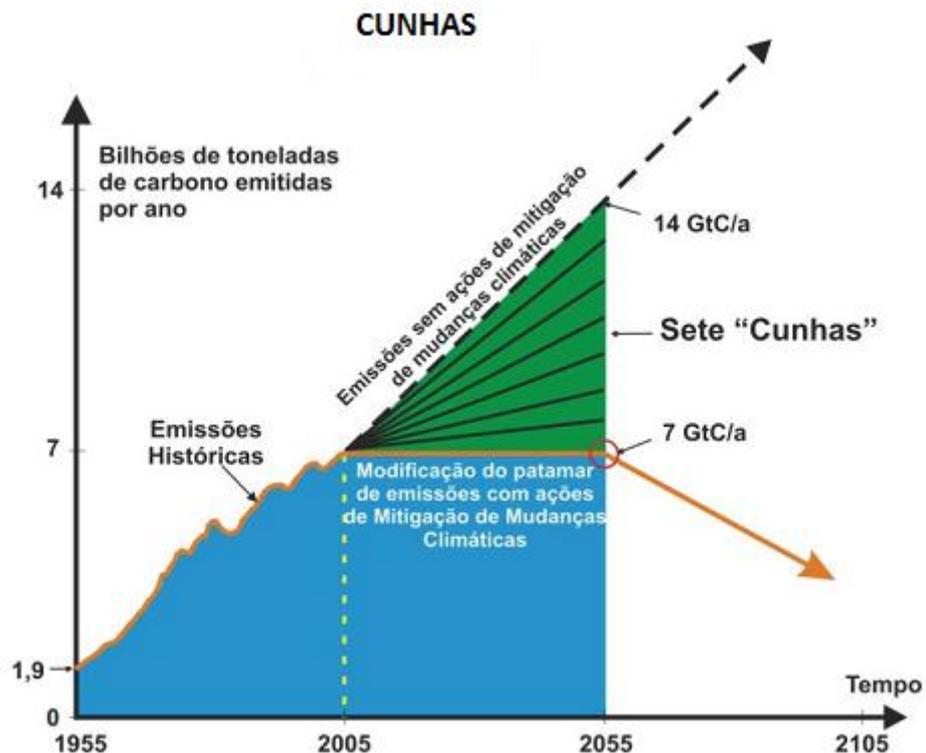


Figura 3.2. Triângulo da Estabilização. Fonte: PACALA e SOCOLOW, 2004.

Se forem alcançados os esforços de mitigação sobre as mudanças climáticas, as emissões de dióxido de carbono podem se estabilizar em 7 GtC/a como é mostrado na Figura 3.2, entretanto, caso esses esforços não sejam alcançados, o valor das emissões podem dobrar até 2050 atingindo 14 GtC/a (PACALA et. al., 2004).

Neste contexto foram estabelecidas duas categorias de ações para a redução das emissões de CO₂ (PACALA e SOCOLOW, 2004): Processos que não emitem ou emitem menos CO₂ e processos de sequestro de CO₂. O sequestro de carbono é uma alternativa promissora, ainda em estágio inicial de desenvolvimento e que

consiste na captura de CO₂ a partir de grandes fontes emissoras como plantas de geração de energia elétrica a base de combustível fóssil e o armazenamento do CO₂ em uma forma estável (HOLLOWAY, 1997; BACHU, 2003; KASZUBA, 2003). A captura de CO₂ tem a finalidade de produzir um fluxo de dióxido de carbono concentrado em alta pressão, o qual possa ser facilmente transportado para um local de armazenamento (IPCC, 2007). O principal processo comercial de captura de CO₂ baseia-se na sua absorção química por aminas orgânicas, este, apesar de ser um processo eficiente, apresenta problemas como degradação de aminas pela reação com impurezas, necessidade de secagem dos reagentes, perda de aminas voláteis aumentando o custo operacional, entre outros, as quais tornam menos atrativa sua utilização na captura de dióxido de carbono (GUPTA et al., 2003; NEVES et al., 2007).

Em face esta realidade identifica-se a necessidade de estudo e desenvolvimento de novos materiais para a captura de dióxido de carbono, apontando como opção o uso de líquidos iônicos como solventes potenciais para absorção deste gás de efeito estufa, uma vez que líquidos iônicos possuem propriedades como: baixa pressão de vapor, boa estabilidade química e térmica, compatibilidade com outros solventes orgânicos e, principalmente, podem ser reutilizados (ANTHONY et. al., 2002; CADENA et. al, 2004; MAGINN, 2004; KROON et. al., 2005; LEE et al., 2006).

Autores como ANTHONY (2002), CADENA (2004), MULDOON (2007) e seus colaboradores, estudaram a solubilidade de diferentes gases, como etano, propano, metano e oxigênio, em diversos líquidos iônicos (Hexafluorofosfato de 1-Butil-metilimidazol - [BMIM][PF₆], Tetrafluoroborato de 1-Butil-metilimidazol - [BMMIM][BF₄]). Dentre os gases estudados, o CO₂ apresentou elevada solubilidade, tornando os líquidos iônicos materiais com potencial para captura de dióxido de carbono.

3.1. Tecnologias de Captura

Os processos de captura de CO_2 estão diretamente vinculados às necessidades industriais, uma vez que estes estão ligados a separação de dióxido de carbono de correntes gasosas oriundas de combustão (NEVES et. al., 2007).

As tecnologias para captura de CO_2 podem ser subdivididas em pós-combustão, pré-combustão, combustão com oxigênio e processo industrial. A diferença essencial entre as quatro tecnologias está na etapa de separação do dióxido de carbono da corrente gasosa, o que acarreta diferentes processos, representados na Figura 3.3, (BRGM, 2005; NEVES, et. al., 2007; FIGUEROA et al., 2008).

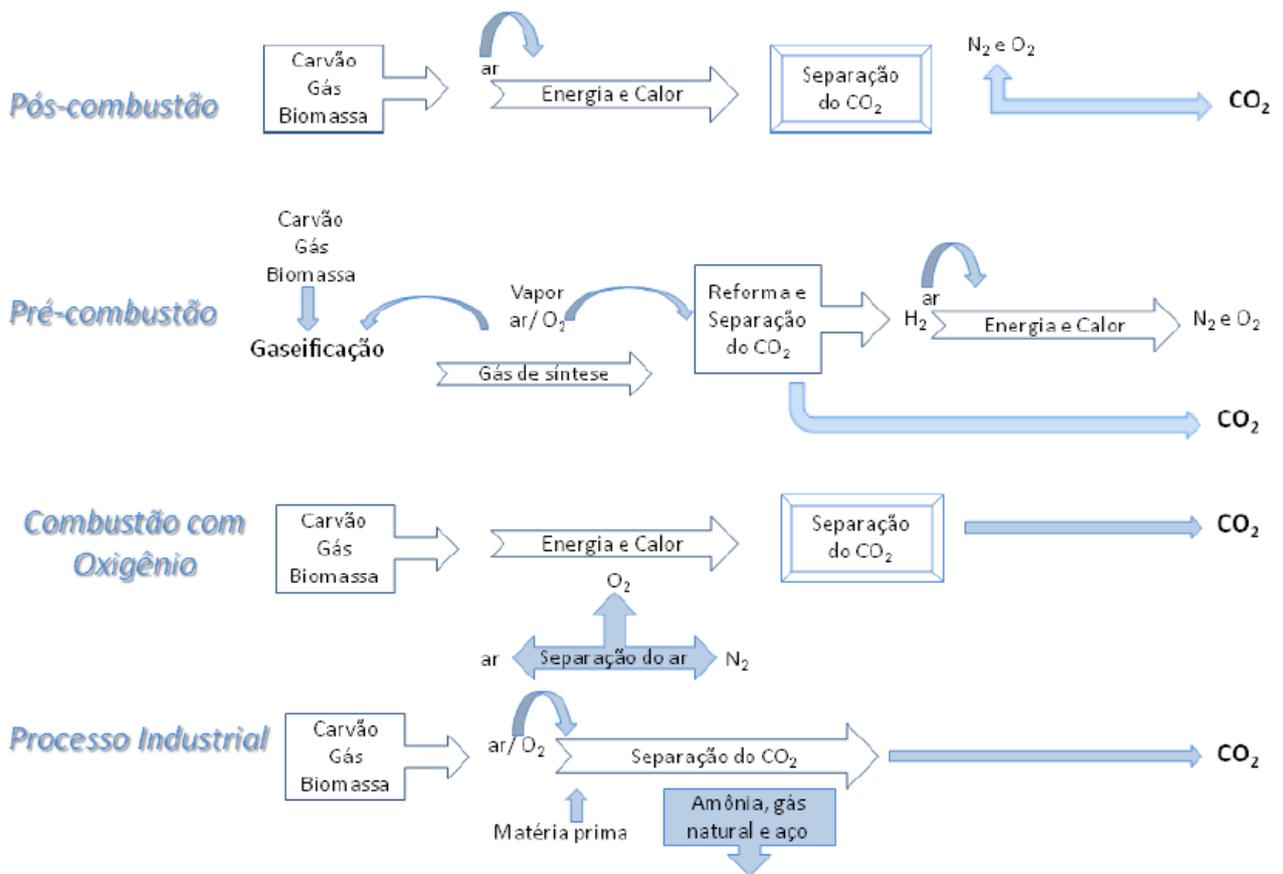


Figura 3.3. Fluxograma das Tecnologias de Captura de CO_2 . Fonte: Adaptado de FIGUEROA et. al., 2008, Apud AQUINO, 2010.

A tecnologia de **Pós-Combustão** consiste na captura de CO_2 dos gases de exaustão, produzidos após o processo de combustão. Em vez de serem diretamente liberados para a atmosfera, os gases provenientes da combustão, são passados

através de sistema que separa o dióxido de carbono. O grande problema desta tecnologia está na baixa concentração de CO₂ (de 12-15% para modernas plantas a carvão e 4-8% para plantas de gás natural), (GUPTA et al., 2003; FIGUEROA et al., 2008). Outro ponto que também penaliza esta tecnologia é que os gases de combustão não contêm somente CO₂, N₂, O₂ e H₂O, mas também poluentes, como SO_x, NO_x, 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 CO₂. 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 (FIGUEROA et al., 2008). Na **Pré-Combustão** o CO₂ é recuperado do fluxo de processo antes que o combustível seja queimado, envolve a reação de um combustível com oxigênio ou ar/vapor, formando uma corrente gasosa composta de monóxido de carbono e hidrogênio. O monóxido de carbono é reagido com vapor em um reator catalítico, resultando em CO₂ e hidrogênio. O CO₂ é separado (gás com concentração entre 25-40% de CO₂), geralmente por um processo de absorção física ou química, resultando num combustível rico em hidrogênio, o qual é liberado para combustão com o ar em uma turbina para geração de energia (FIGUEROA et al., 2007; IPCC, 2007). Embora o processo de retirada do dióxido de carbono antes da combustão seja mais complexo e caro, as concentrações mais altas de CO₂ e a pressão mais elevada facilitam a separação e, assim diminuem o gasto energético de compressão para posterior transporte e armazenamento (IPCC, 2005). Esta tecnologia pode ser aplicada as plantas de gaseificação. A captura por **Combustão com Oxigênio** ou **Oxicombustão** envolve a combustão em oxigênio puro (com excesso de oxigênio para garantir combustão completa) produzindo principalmente CO₂ e H₂O. A maior parte da água é separada do CO₂ por refrigeração ou condensação. Ao evitar a introdução de nitrogênio no ciclo de combustão, a quantidade de CO₂ nos gases exaustos é concentrada, tornando mais fácil a captura e compressão do CO₂. A maior vantagem da oxicombustão é a obtenção de concentrações de CO₂ acima de 80%. O grande impacto econômico desta tecnologia está na obtenção do oxigênio puro, a qual geralmente se dá por criogenia (GUPTA et al., 2003). Esta tecnologia pode ser aplicada a plantas convencionais de geração de energia, requerendo pequena modificação. 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).

A seleção da tecnologia adequada para a captura de dióxido de carbono depende de muitos fatores, tais como a pressão de CO₂ no fluxo de gás, o tipo de recuperação do CO₂ empregado, sensibilidade às impurezas, pureza do CO₂ desejada no produto final, além dos custos do processo (GUPTA et al., 2003).

As tecnologias abordadas acima englobam um grupo de processos, tais como absorção, adsorção, processos com membranas, criogenia entre outros (NEVES et al., 2007), os quais são empregados na separação de CO₂ de correntes gasosas, sendo mais comumente usados 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 dióxido de carbono (ácido) reage com uma solução básica, que depois é regenerada obtendo o gás carbônico. Neste processo, a regeneração do solvente requer grande quantidade de energia. Já a absorção física absorve o dióxido de carbono por dissolução sob alta pressão, requerendo energia mecânica para compressão, entretanto não é necessário o uso de energia adicional, pois o gás carbônico é recuperado através de redução de pressão, neste processo, um fluido (líquido ou bifásico) é enviado a um vaso onde ele sofre uma súbita redução de pressão e ocorre a separação da mistura (NEVES et al., 2007). O Quadro 3.1 apresenta as principais diferenças entre solventes químicos e físicos.

Quadro 3.1. Diferenças entre solventes físicos e químicos. Fonte: Adaptado de NEVES et. al., 2007.

<u>Solventes Físicos</u>	<u>Solventes Químicos</u>
Capacidade de absorção proporcional à pressão parcial do CO ₂	Capacidade de absorção independente da pressão parcial do CO ₂
Dessorção por “flash”	Necessita de calor para a dessorção
Dificuldade de remover o CO ₂ completamente	Reduz a baixos níveis o teor de CO ₂ em correntes gasosas

A Figura 3.4. apresenta um fluxograma dos diferentes processos de captura de CO₂, sendo que no tópico a seguir serão abordados alguns destes diferentes processos.



Figura 3.4. Processos de Separação de CO₂ de correntes gasosas. Fonte: MOURE, Petrobras, 2008.

3.1.1. Processo de Absorção Química de Dióxido de Carbono

A maioria dos solventes empregados na absorção química baseia-se em aminas orgânicas. Alternativamente há solventes inorgânicos os quais empregam sistemas baseados em carbonato de Na/K (NEVES et. al., 2007).

Em geral, as correntes gasosas ideais para processos de separação por absorção química apresentam baixa concentração do dióxido de carbono. O processo de absorção envolve a solubilização do gás em um líquido (solvente), com uma reação química com os constituintes deste solvente, seguida pela dessorção do gás (NEVES et. al., 2007).

3.1.1.1. Solução de Aminas

No processo de captura por absorção em solução de amina o gás contendo CO_2 passa para um vaso onde entra em contato com o solvente (amina), o qual absorve o CO_2 principalmente por reação química, formando principalmente bicarbonatos. O solvente rico em CO_2 é então passado para outro vaso, onde é aquecido, liberando CO_2 e regenerando o solvente. Este processo permite recuperar aproximadamente 98% do CO_2 , o qual pode apresentar até 99% de pureza (GUPTA et al., 2003; NEVES et al., 2007).

Geralmente, empregam-se três classes de aminas como solventes orgânicos, monoetanolamina (MEA), dietanolamina (DEA) e metildietanolamina (MDEA). Monoetanolamina é mais reativa que aminas secundárias e vem dominando o mercado de captura de CO_2 (GUPTA et al., 2003).

As aminas contêm nitrogênio com um par de elétrons não compartilhados, sua basicidade devido à presença do par de elétrons disponível para ser compartilhado é que orienta suas propriedades químicas como solventes para absorção. Este caráter básico pode ser intensificado com a presença de um grupo alquil ligado a amina, o qual atua como nucleófilo, cedendo elétrons para o nitrogênio, tornando o par de elétrons mais disponível. Já um grupo álcool (-ROH) ligado a amina, atua como eletrófilo, o que tende a diminuir o caráter básico deixando o par de elétrons menos disponível, conforme mostra a Figura 3.5 (NEVES et al., 2007).

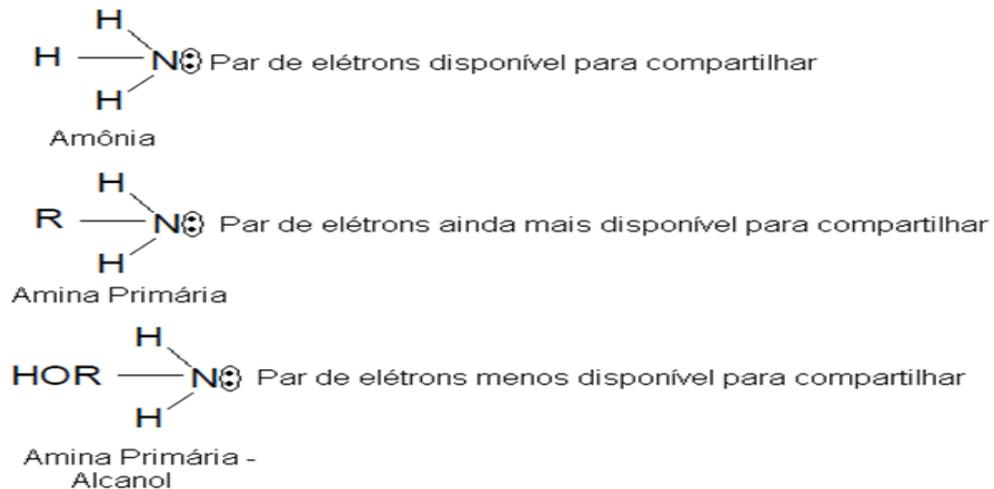


Figura 3.5. Representação das estruturas químicas das aminas referente ao par de elétrons do nitrogênio. Fonte: Adaptado de NEVES et. al., 2007.

A principal vantagem deste tipo de solução é que as mesmas podem alcançar baixo valor de CO_2 residual com uma instalação simples e barata, entretanto, apesar de ser uma tecnologia eficiente, apresenta desvantagens, tais como: a degradação de aminas pela reação com impurezas como SO_x e NO_x , perda de aminas voláteis aumentando o custo operacional, elevada quantidade de energia requerida para a regeneração do solvente, bem como a possibilidade de formação de carbamatos, o qual é dependente da relação molar do CO_2 /amina e da temperatura (GUPTA et al., 2003; NEVES et al., 2007).

Estudos comparativos de consumo energético de uma planta utilizando amina frente a líquidos iônicos ($[\text{BMIM}][\text{PF}_6]$) verificaram que a energia liberada quando da absorção de CO_2 é aproximadamente cinco vezes menor para o líquido iônico, com valores de ΔH_{abs} de -16 kJ/kg de CO_2 para o líquido iônico de -85 kJ/kg de CO_2 para uma solução 30 % em massa de MEA. A diferença entre os valores de ΔH_{abs} está 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 CO_2 (ANTHONY et. al., 2005).

A Figura 3.6 demonstra o mecanismo de reação entre aminas e CO_2 , onde se observa que a maioria do CO_2 capturado resulta da formação de bicarbonatos,

necessitando-se em média, de 2 mol de amina/mol de CO_2 para formar compostos bicarbonatos estáveis (YANG et. al., 2008).

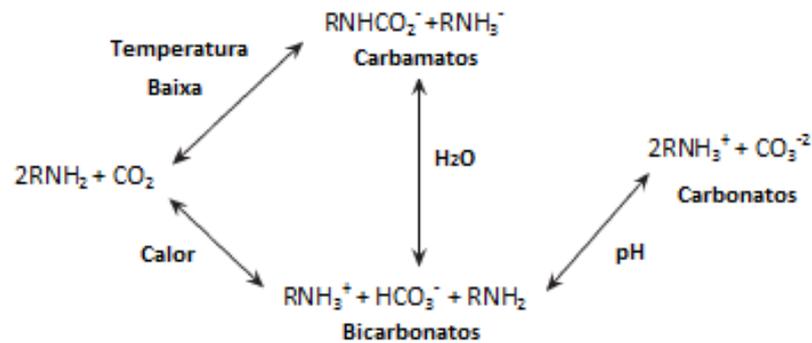


Figura 3.6. Mecanismo de reação de Amina com CO_2 . Fonte: Adaptado de YANG et. al., 2008.

Estudos sobre os impactos no uso de tecnologia de absorção química em processos de captura pós-combustão verificaram que o uso de absorção química com aminas apresenta muitas desvantagens, muitas vezes piores que o processo sem captura de CO_2 . Um dos maiores problemas no uso de soluções de aminas está na regeneração do solvente, por ser um processo de custo bastante elevado. Além disso, a perda de solvente no processo também é um fator negativo, a perda de MEA, por exemplo, é estimada em 40 a 60% do produto, sendo aproximadamente 15 kg MEA/t CO_2 capturado é a perda de MEA devido à degradação (KORRE et. al., 2010).

3.1.1.2. Soluções de Carbonato de Potássio

Este sistema baseia-se na capacidade de uma solução de carbonato reagir com o CO_2 formando bicarbonato. O solvente quando aquecido libera CO_2 e recupera a solução de carbonato (FIGUEROA et al., 2008).

Três processos comerciais são descritos com o uso de carbonato de potássio: Benfield, CATAcarb e Giammarco-Vetrocoke. O processo Benfield (H.E. Benson e J.H. Field, da “US Bureau of Mines”) emprega carbonato de potássio quente, sendo muito efetivo na remoção de carbono, obtendo concentrações de

CO₂ de 1 a 2% no gás purificado. O CATAcarb é um processo que emprega sal de potássio quente, um catalisador e um inibidor de corrosão, sendo o conteúdo de CO₂ no gás purificado dependente do dimensionamento dos equipamentos, da pressão de regeneração e de absorção e do consumo de energia. O processo Giammarco-vetrocoke baseia-se no uso de solução de carbonato de potássio com adição de substâncias orgânicas e inorgânicas como AS₂O₃, que promovem melhor absorção do CO₂, mais tarde, esses compostos foram substituídos por glicinas devido a questões ambientais (NEVES et al., 2007).

O emprego de solução de carbonato na absorção de CO₂ apresenta a vantagem de exigir pequena quantidade de energia para a regeneração do solvente. Entretanto a concentração de CO₂ obtida no gás de síntese, o qual é uma mistura combustível de gases, produzida a partir de processos de gaseificação, ou seja, da combustão incompleta de combustíveis sólidos, não é suficientemente baixa, requerendo método complementar de “limpeza” final, como por exemplo, o método de absorção com solução de amina (NEVES et al., 2007).

3.1.2. Processo de Absorção Física de Dióxido de Carbono

Os solventes físicos são apropriados para remoção de CO₂ de fluxo gasoso com alta pressão parcial de CO₂. Neste processo o CO₂ é dissolvido sob alta pressão sem que haja reação química com o solvente. (GUPTA et al., 2003; NEVES et al., 2007; FIGUEROA et al., 2008).

Os principais solventes físicos empregados comercialmente são: o Rectisol, baseado em metanol frio, Selexol, que é uma mistura de dimetiléter e polietilenoglicol, o processo denominado Fluor, correspondente a propileno carbonato e o NMP-Purisol, que consiste em n-metil-2-pirolidona (NEVES et al., 2007).

A principal vantagem da utilização de solventes físicos é que os mesmos requerem pouca energia para sua regeneração, entretanto sua maior desvantagem consiste no fato de que sua capacidade de absorção é melhor a baixas

temperaturas, e nestes processos é necessário resfriar o gás de alimentação antes da captura do CO₂(NEVES et. al., 2007).

3.1.3. Processos de Adsorção de Dióxido de Carbono

O processo de separação do CO₂ por adsorção é possível devido às forças intermoleculares entre gases como o CO₂ e a superfície de certos materiais sólidos. A adsorção ocorre quando as moléculas do gás são atraídas para uma superfície sólida, levando em consideração seletividade, capacidade de adsorção do sólido utilizado, temperatura, pressão parcial do gás, forças de superfície e tamanho do poro do sólido adsorvente.

O processo de adsorção ocorre em repetidos ciclos, tendo como passos básicos a adsorção e a dessorção (GUPTA et al., 2003).

Os adsorventes empregados neste processo são as zeólitas, peneira molecular, carvão ativado e, ainda, adsorventes contendo metais alcalinos e alcalinos terrosos suportados em alumina, como carbonato de potássio e óxido de cálcio (GUPTA et al., 2003; YANG et al, 2008). A literatura indica que as zeólitas do tipo X (faujasita - estrutura descrita como a combinação de anéis duplos de seis membros e octaedros truncados de forma tetraédrica, formando dois canais tridimensionais) são adsorventes mais adequados para separação de dióxido de carbono de gases de queima. As propriedades de adsorção e dessorção de zeólita tipo X, zeólita natural ZS500A e carvão ativado para separação do CO₂ de uma mistura gasosa contendo 15% de CO₂, 82% de N₂ e 3% de O₂, e vapor d'água foram estudadas pelo autor SIRIWARDANE (2000), o qual reportou resultados bastante satisfatórios para a adsorção em zeólitas, em especial na zeólita tipo X, tendo a concentração do CO₂ decrescido até quase zero.

3.1.4. Separação por Membranas

Neste processo de captura de CO₂, a membrana atua como uma barreira que permite uma permeação seletiva e específica do gás, sob condições adequadas

(GUPTA et al., 2003). As características de difusão de um gás particular através de uma dada membrana dependem das propriedades químicas e físicas da membrana, natureza da espécie permeante e interação entre membrana e permeante (YANG et al., 2008).

A aplicação comercial desta tecnologia na separação de CO₂ de metano tem sido utilizada com sucesso no tratamento de gás natural, em recuperação avançada de petróleo, entre outros. Entretanto esta tecnologia faz-se viável apenas quando a corrente gasosa está a altas pressões, uma vez que a separação por membranas baseia-se no princípio que a estrutura de poro da membrana permite preferencialmente que certos constituintes permeiem através dela, assim sendo, a separação de gases por membranas só é possível porque gases diferentes atravessam a membrana a diferentes taxas. A taxa de permeação de um gás é proporcional a pressão diferencial através da membrana e inversamente proporcional à sua espessura (NEVES et al., 2007).

Membranas têm sido largamente usadas para separação na indústria, sendo que em aplicações industriais de separação de gases normalmente empregam-se membranas poliméricas, fabricadas principalmente de acetato de celulose, polissulfona e poliimidas, pois estas apresentam boa seletividade (YANG et al., 2008).

3.1.5. Separação por Criogenia

A separação por criogenia é largamente utilizada para purificação do CO₂ de correntes altamente concentradas em dióxido de carbono e se dá a temperaturas abaixo de -150°C. A separação criogênica não é empregada para fluxos de gás diluído, pois seria necessária grande quantidade de energia para a compressão deste gás, tornando o processo inviável economicamente. Por exemplo, para se liquefazer 90% do CO₂ de um gás de queima contendo 15% de CO₂, os gases devem ser comprimidos a uma pressão de 350 atm (NEVES et al., 2007).

A separação por criogenia ocorre quando uma corrente gasosa com dióxido de carbono é resfriada o suficiente para liquefazer ou solidificar o CO₂, sendo as

condições de pressão e de concentração de CO₂ determinantes (GUPTA et al., 2003; NEVES et al., 2007).

3.2. Líquidos iônicos: Novos Materiais para Captura de Dióxido de carbono

Estudos de novos materiais para captura de dióxido de carbono têm revelado a aplicação de líquidos iônicos (LIs) como solventes potenciais para captura deste gás de efeito estufa, uma vez que esse material é capaz de superar muitos dos problemas associados às técnicas mais comumente utilizadas de captura de CO₂ (aminas), como a perda de solvente pela reação com impurezas e necessidade de grande quantidade de energia para a regeneração do solvente (TANG et al., 2005b; SHIN et al., 2008).

Líquidos iônicos são conhecidos desde 1914, sendo o nitrato de etilamônio o primeiro destes materiais a ser sintetizado, entretanto este produto era muito instável em presença de ar ou água, limitando sua utilização. Em 1982 Wilkes et. al. desenvolveram líquidos iônicos baseados em cátions 1,3-dialquilimidazol, sendo estes, estáveis na presença de água e ar em uma vasta faixa de temperaturas (Apud AQUINO, 2010). Nas últimas décadas a quantidade de cátions e ânions disponíveis para a síntese de LIs tem-se expandido enormemente.

Estes materiais geralmente possuem cátions orgânicos volumosos, de baixa simetria e carga deslocalizada, o que conduz ao seu baixo ponto de fusão, permitindo a existência destes compostos iônicos no estado líquido. Os ânions são mais simétricos e geralmente menores que os cátions, capazes de controlar propriedades como solubilidade dos gases e estabilidade em relação à umidade do ar (WELTON, 2004), entretanto autores como MULDOON et. al. (2007) e SHIN et. al. (2008) 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 na solubilidade do CO₂ nos LIs. Os cátions mais comumente empregados na síntese de líquidos iônicos são n-n-alkylimidazol, alquilamônios, alquil-fósforo, n-alkilpiridina e 1,1-dialquil-pirolidina, os quais são mostrados na Figura 3.7 (WELTON, 2004).

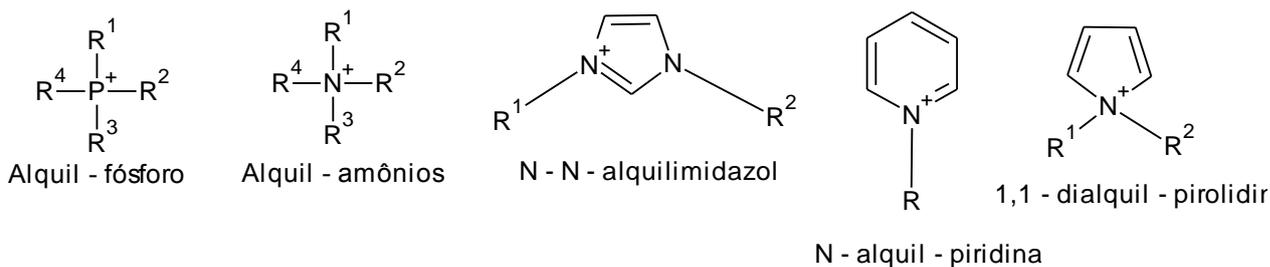


Figura 3.7. Cátions mais comumente empregados nas sínteses de LIs. Fonte: Adaptado de WELTON, 2004.

Os ânions empregados na síntese de líquidos iônicos geralmente são constituídos por elementos da família dos halogênios, sendo os ânions fluorados, os mais comumente utilizados, uma vez que são conhecidos por promoverem maior solubilidade do dióxido de carbono nos líquidos iônicos (MULDOON et al., 2007). A Figura 3.8 apresenta alguns dos ânions mais utilizados na síntese de LIs.

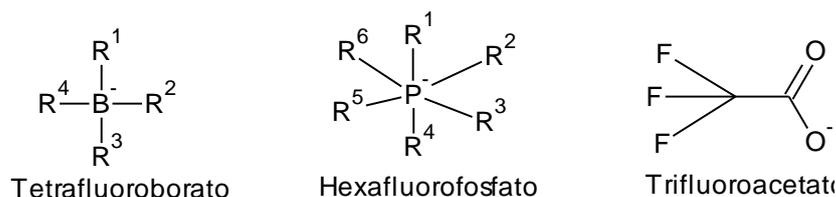


Figura 3.8. Ânions mais comumente empregados na síntese de LIs. Fonte: Adaptado de WELTON, 2009.

Líquidos iônicos, os quais são sais orgânicos, líquidos próximo a temperatura ambiente, em função das diversas combinações possíveis de cátions / ânions são potenciais sistemas para a captura de CO₂, pois apresentam propriedades como baixa pressão de vapor, larga faixa de temperatura onde são líquidos, não inflamabilidade, larga janela eletroquímica, grande estabilidade térmica e química, harmonização possível entre características físico-químicas e capacidade de dissolução seletiva de diferentes compostos orgânicos e inorgânicos (EARLE et al., 2000; MAGINN et al., 2004; WELTON, 2004; LEE et al., 2006; FIGUEROA ET al., 2008; ANOUT et al., 2009; TARIK et al., 2009). Outra vantagem dos líquidos iônicos frente ao solvente de maior aplicação comercial (aminas), é que os mesmos podem ser reutilizados, reduzindo a produção de resíduos por reação com impurezas, uma vez que se sabe que aminas podem reagir com CO₂, COS, CS₂, SO₂ e SO₃ e NO_x

formando produtos de degradação. Além disso, sabe-se ser possível variar as propriedades físico-químicas do LI alterando-se a natureza do cátion ou do ânion, podem ser obtidas diferentes propriedades de interesse para diversas aplicações (NEVES et al., 2007).

Na literatura, os líquidos iônicos mais comumente estudados com relação à síntese e solubilidade do CO_2 são os líquidos iônicos do tipo 1-butil-3-metilimidazol ($[\text{bmim}]^+$) com ânions $[\text{Cl}]^-$, $[\text{BF}_4]^-$, $[\text{PF}_6]^-$. A Figura 3.9 apresenta a estrutura dos LIs do tipo 1-butil-3-metilimidazol mais comumente empregados.

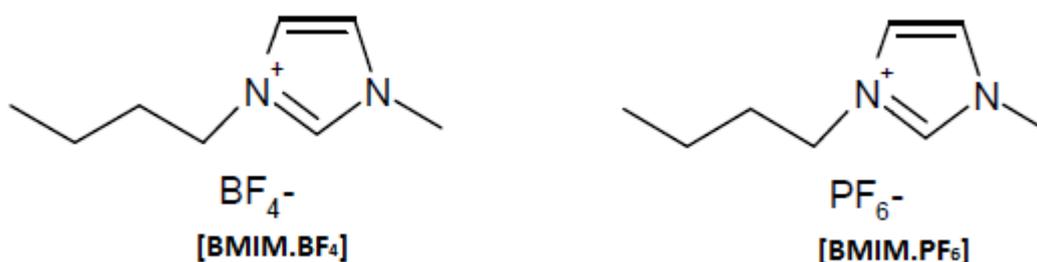


Figura 3.9. Líquidos Iônicos $[\text{BMIM}][\text{PF}_6]$ (Hexafluorofosfato de 1-Butil-metilimidazol) e $[\text{BMIM}][\text{BF}_4]$ (Tetrafluoroborato de 1-Butil-metilimidazol) (Apud AQUINO, 2010).

3.3. Solubilidade do Dióxido de Carbono em Líquidos Iônicos

Um dos primeiros passos para determinar se um LI pode ser empregado para a captura de CO_2 é determinar a solubilidade do CO_2 no mesmo. Estudos demonstram que o dióxido de carbono a baixas pressões apresenta alta solubilidade em líquidos iônicos do tipo imidazol. Por exemplo, a 15 bar de pressão, a solubilidade do CO_2 em $[\text{BMIM}][\text{PF}_6]$ é cerca de 23% mol (TANG et al., 2005; BLASIG et al, 2007).

Autores como CADENA et. al., (2004), KIM et. al., (2005), MULDOON et. al., (2007), BARA et. al., (2009), entre outros, têm publicado experimentos que demonstram a solubilidade do CO_2 em diferentes líquidos iônicos, ensaios comparativos de solubilidade do CO_2 e de outros gases frente ao líquido e também entre uma variedade de solventes orgânicos tradicionais, com o objetivo de aprimorar os conhecimentos nesta nova área de aplicação dos líquidos iônicos e

desenvolver tecnologia eficiente para reduzir as emissões de gases de efeito estufa. ANTHONY et. al. (2002), bem como KAMPS e et. al. (2003), desenvolveram estudos da solubilidade de CO_2 em hexafluorofosfato de 1-n-butil-3-metilimidazol ([BMIM][PF₆]) a diferentes temperaturas, verificando redução da solubilidade do gás com o aumento da temperatura (Figura 3.10)

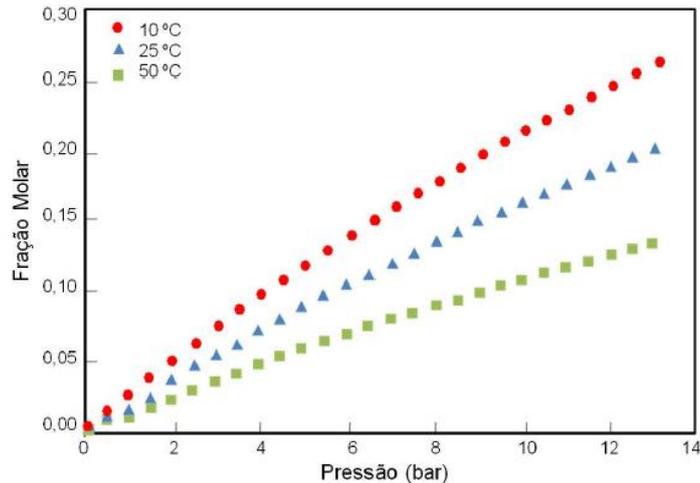


Figura 3.10. Solubilidade do CO_2 em [BMIM][PF₆] a diferentes temperaturas. Fonte: ANTHONY et. al., 2002.

Nestes estudos também foi realizado teste de solubilidade do CO_2 frente a outros gases (etileno, etano, metano, argônio, oxigênio, monóxido de carbono, hidrogênio e nitrogênio), conforme apresentado na Figura 3.11, verificou-se maior solubilidade do dióxido de carbono, seguido por etileno e etano. Os gases, argônio e oxigênio apresentam solubilidade muito baixa e, hidrogênio, monóxido de carbono e nitrogênio apresentaram solubilidade abaixo do limite de detecção do método (ANTHONY et al, 2002).

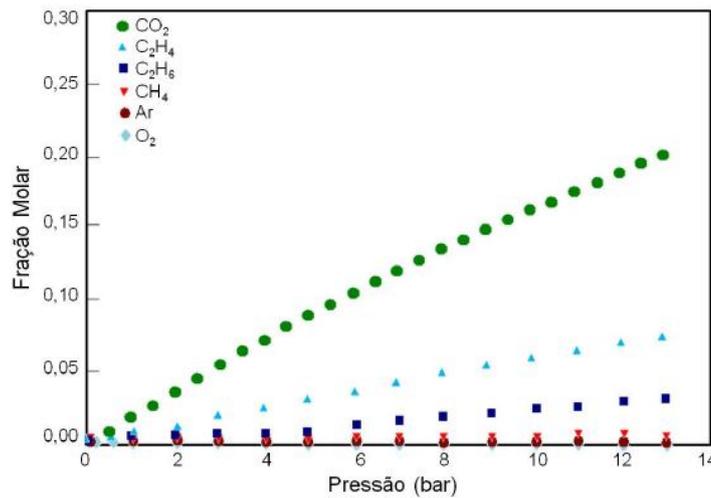


Figura 3.11. Solubilidade do CO₂ em [BMIM][PF₆] frente a outros gases a temperatura de 25°C.

Fonte: ANTHONY et. al., 2002.

Estudos de solubilidade de CO₂ foram realizados com diversos líquidos iônicos em pressões e temperaturas diferentes, mostrando a solubilidade preferencial do CO₂ em Lis a base do sal imidazol (CADENA et. al. 2004; JACQUEMIN et al., 2005; KIM et al., 2005; SHIN et al., 2008).

A solubilidade de um gás em um líquido é frequentemente descrita em termos da Lei de Henry, a qual é definida como mostrado 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 é a temperatura do gás, P é a pressão do gás, x₁ é a fração molar do gás dissolvido na fase líquida e f₁^L é a fugacidade do vapor na fase líquida. A equação demonstra que a solubilidade do gás é diretamente proporcional a pressão e inversamente proporcional a fração molar de gás dissolvido, logo, quanto menor a Constante de Henry, maior será a solubilidade do gás (ANTHONY et al., 2002; CADENA et al., 2004).

MAGINN (2004) desenvolveu simulações matemáticas a fim de explicar a interação do CO₂ com diferentes líquidos iônicos. Avaliando a interação da molécula de CO₂ com o cátion 1-n-butil-3-metilimidazol, eles observaram que o átomo de oxigênio da molécula de CO₂ reage fortemente com o hidrogênio ligado ao carbono

um do anel imidazol (Figura 3.12). Sabe-se que este hidrogênio é bastante ácido (eletrófilo) atraindo fortemente a carga negativa do oxigênio.

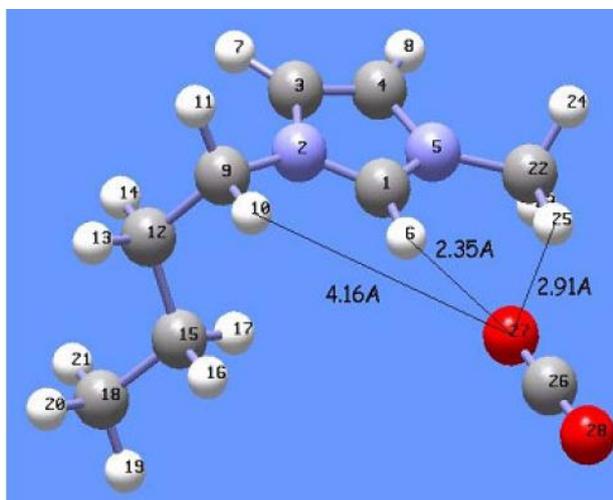


Figura 3.12. Interação do CO₂ com o cátion 1-n-butil-3-metilimidazol. Fonte: MAGINN, 2004.

Quando há a presença de um ânion, as interações entre LI e a molécula de CO₂ observadas são diferentes da descrita anteriormente. Ao analisar a interação do CO₂ com o 1-n-butil-3-metilimidazol bis[(trifluorometil) sulfonil] amida, percebe-se a associação do ânion com o hidrogênio da posição 2. A molécula de dióxido de carbono posiciona-se de maneira a maximizar as interações favoráveis entre seus átomos de oxigênio de carga negativa e os hidrogênios das posições 4 e 5 do anel imidazol, além de proporcionar a interação do carbono da molécula de CO₂ com o oxigênio do ânion. A simulação destas interações pode ser observada na Figura 3.13.

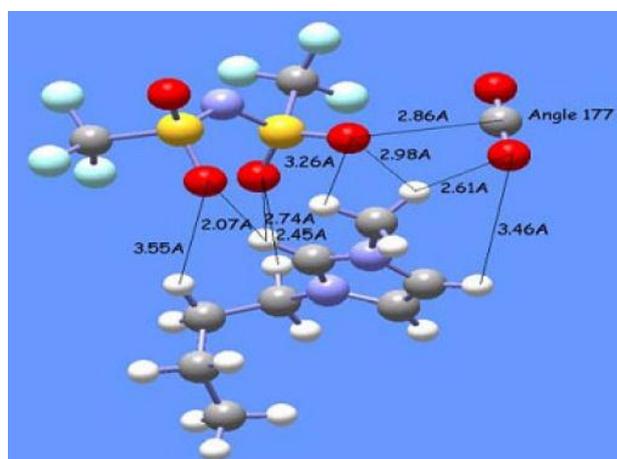


Figura 3.13. Interação do CO₂ no LI 1-n-butil-3-metilimidazol bis[(trifluorometil)sulfonil] amida. Fonte: MAGINN, 2004.

Os resultados descritos por MAGINN (2004) sugerem que um líquido iônico ideal é aquele que oferece múltiplos sítios de ligação ao CO₂.

Ensaio de solubilidade são comumente realizados com o auxílio de uma microbalança, onde são feitas etapas de absorção/desorção isotermicamente verificando-se a variação de massa do LI em contato com o dióxido de carbono (ANTHONY et. al., 2002; ANTHONY et. al., 2005).

Estudos apresentados por autores como MULDOON et. al. (2007), SÁNCHEZ et. al. (2007), e SUN et. al. (2008) sugerem que a absorção do CO₂ por líquidos iônicos não é influenciada somente pelo ânion, mas também é influenciada pelo comprimento e funcionalização da cadeia alquílica do cátion. Neste contexto o presente trabalho optou pela síntese e avaliação da solubilidade de líquidos iônicos hidroxilados, uma vez que estudos sobre líquidos iônicos funcionalizados indicam que a presença do grupamento OH na cadeia alquílica do cátion influencia na absorção do CO₂ (MULDOON et. al., 2007; SÁNCHEZ et. al., 2007; SUN et. al., 2008). Os estudos conduzidos por MULDOON et. al. (2007), SÁNCHEZ et. al. (2007), e SUN et. al. (2008), indicam a formação de uma ligação de hidrogênio entre o átomo de H do grupamento OH do cátion com o oxigênio da molécula de CO₂, além disso, esta coordenação promove a polarização da ligação C-O permitindo um ataque nucleofílico do ânion halogenado. Também foi observado que quanto maior o comprimento da cadeia alquílica do cátion, maior será o volume da molécula de líquido iônico, disponibilizando mais espaço para reação com o CO₂.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

No presente capítulo serão abordadas as metodologias de síntese dos líquidos iônicos, sua caracterização e a técnica utilizada no estudo da solubilidade do CO₂ nos líquidos iônicos sintetizados.

4.1. Reagentes

Os solventes utilizados nas reações são mostrados na tabela abaixo.

Tabela 4.1. Solventes empregados nas reações de Síntese.

Produto	Marca	Pureza	Purificação
Acetonitrila PA	Vetec	99,5%	Refluxo por 8h com P ₂ O ₂
Tolueno PA	Merck	99,9%	Refluxo com Na e Benzofenona

Devido à presença de impurezas nos reagentes comerciais, em especial a presença de água, faz-se necessária a secagem dos solventes, uma vez que os líquidos iônicos são higroscópicos e qualquer material impuro pode prejudicar a reação.

Para purificação destes reagentes utilizou-se sistema de secagem, o qual é mostrado na Figura 4.1. Os sistemas foram mantidos sob refluxo por pelo menos 8h, após este período, o reagente puro foi recolhido e utilizado imediatamente, podendo ser armazenado em frasco sob atmosfera inerte com peneira molecular.

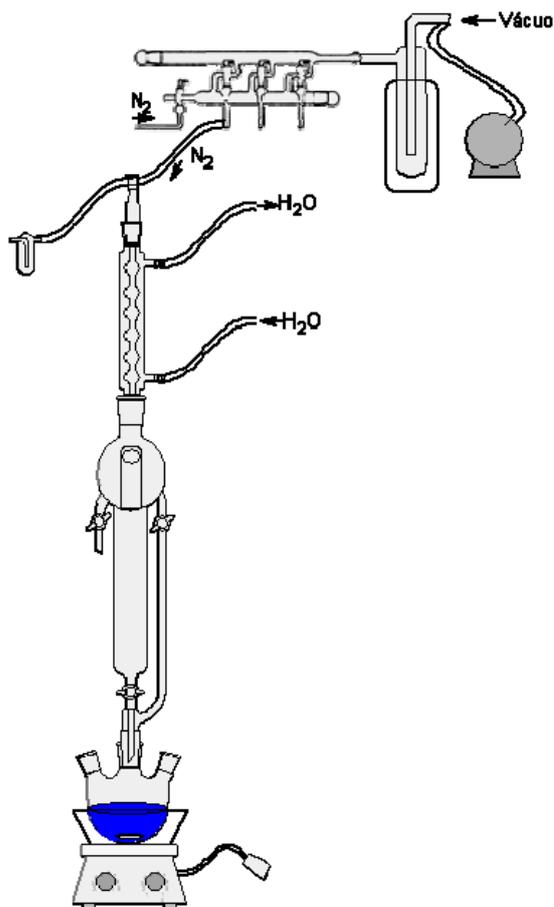


Figura 4.1. Sistema de secagem de solventes. Fonte: AQUINO, 2008.

Os reagentes utilizados nas reações de síntese e caracterização dos LIs foram adquiridos comercialmente e suas respectivas purezas são mostradas na Tabela 4.2.

Tabela 4.2. Reagentes empregados na síntese e caracterização dos líquidos iônicos.

Produto	Marca	Pureza
Benzofenona	Merk	Não Informada
Sódio Metálico	Vetec	Não Informada
Solução Karl Fisher Coulométrica	Merk	Não Informada
Diclorometano	Vetec	99,5%
Metanol	J.T Baker	99%
1-(2-hidroxietil)imidazol	Sigma Aldrich	97,0%
3-cloro-1-propanol	Sigma Aldrich	98,0%
Imidazol	Sigma Aldrich	99,0%

Nitrogênio – N ₂ comprimido	Air Products	99,99%
Dióxido de Carbono X50S	Air Products	99,98%

4.2. Síntese dos Líquidos Iônicos

Os líquidos iônicos testados na captura de CO₂ foram o cloreto de 1-hidroxietil-3-hidroxiopropil-imidazol e o 1,3-dihidroxiopropil imidazol. Estes novos materiais foram preparados a partir de materiais de partida disponíveis comercialmente e suas sínteses foram realizadas com base em dados da literatura (BRANCO et. al., 2002)

4.2.1. Síntese dos Lis Cloreto de 1-hidroxietil-3-hidroxiopropilimidazol (HEHPIM.Cl) e Cloreto de 1,3-dihidroxiopropilimidazol (DHPIM.Cl).

Em um reator de vidro, sob atmosfera de nitrogênio foram adicionados os reagentes nas razões molares de 1,5:1 de 3-cloro-1-propanol e 1-(2-hidroxietil)imidazol para o LI HEHPIM.Cl e de 2,5:1 de 3-cloro-1-propanol e imidazol para o LI DHPIM.Cl. Os reagentes foram mantidos em refluxo por 48 h a 75°C, sob agitação constante.

Ao término do refluxo, removeu-se o excesso de 3-cloro-1-propanol sob pressão reduzida. O produto foi então dissolvido em quantidade mínima de acetonitrila seca, e em seguida tolueno seco foi gotejado sobre a solução em razão volumétrica 5:2, a fim de remover possíveis impurezas presentes.

A solução de tolueno e líquido iônico foi resfriada em N₂ líquido para remoção do tolueno sobrenadante e em seguida seca sob vácuo para remoção do tolueno juntamente com as impurezas. Esta etapa foi repetida 3 vezes.

Após a purificação com tolueno, realizou-se nova purificação do líquido iônico sintetizado empregando-se cromatografia líquida em coluna de sílica gel, utilizado-se solução 50:50 de diclorometano e metanol como eluente.

Foram recolhidas 16 alíquotas de 10mL cada, as quais foram analisadas por cromatografia em camada delgada, verificando-se que as alíquotas de 10, 11 e 12 continham o material de interesse. Estas três alíquotas foram reunidas e procedeu-se então a secagem do solvente a vácuo para a obtenção do LI de interesse.

Os produtos finais obtidos (cloreto de 1-hidroxi-etil-3-hidroxi-propil-imidazol e cloreto de 1,3-dihidroxi-propil-imidazol) apresentaram-se sob a forma de líquido viscoso de coloração amarelada.

As Figuras 4.2 e 4.3 apresentam as equações químicas que representam as sínteses descritas.

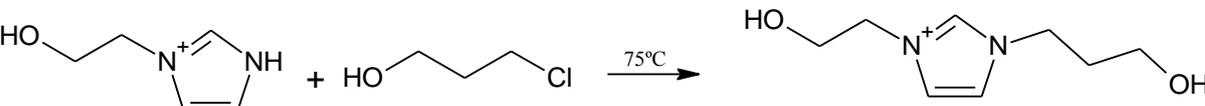
Síntese do LI MM (g.mol ⁻¹)	Reagentes de Partida MM (g.mol ⁻¹)		Razão Molar	Rendimento Reacional
HEHPIM.Cl MM = 206,45	3-cloro-1-propanol MM = 94,54	1-(2-hidroxi-etil)imidazol MM = 112,13	1,5:1	75%
				

Figura 4.2. Síntese do Cloreto de 1-hidroxi-etil-3-hidroxi-propil-imidazol.

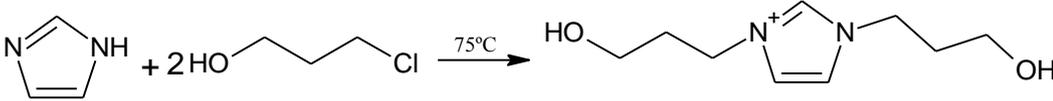
Síntese do LI MM (g.mol ⁻¹)	Reagentes de Partida MM (g.mol ⁻¹)		Razão Molar	Rendimento Reacional
DHPIM.Cl MM = 220,45	3-cloro-1-propanol MM = 94,54	Imidazol MM = 67	2,5:1	79%
				

Figura 4.3. Síntese do LI Cloreto de 1,3-dihidroxi-propil-imidazol.

4.3. Caracterização dos Líquidos Iônicos Sintetizados

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).

As posições das bandas no espectro de infravermelho são apresentadas em número de onda, ν (cm^{-1}) e, as intensidades das bandas são expressas como transmitância (T) ou absorvância (A). A identificação destas bandas de vibração das ligações químicas correspondentes ao composto em análise foi obtida através da comparação com tabelas de espectroscopia (SILVERSTEIN, et.al., 1979).

Quanto à estrutura dos produtos obtidos, foram realizadas análises por Ressonância Magnética Nuclear de próton (RMN-1H), em um espectrofotômetro Varian, modelo VNMRS-300 MHz, na Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), usando Dimetilsulfóxido Hexadeuterado (DMSO-d6) como solvente. As amostras (~15 mg) foram solubilizadas em 1mL de DMSO-d6 em tubos de vidro de 5 mm de diâmetro.

Além destas técnicas, também foi avaliada a estabilidade térmica destes líquidos iônicos, utilizando-se uma balança termogravimétrica da marca TA Instruments, modelo Q600, aquecendo-se da temperatura ambiente até 800 °C numa taxa de aquecimento de 20 °C/min em atmosfera de nitrogênio e utilizando um porta-amostra de platina.

4.4. Avaliação da Solubilidade nos Líquidos Iônicos Sintetizados

A medida de solubilidade do dióxido de carbono foi avaliada em Microbalança Termogravimétrica por Suspensão Magnética de Alta Precisão Rubotherm (PTGA). Neste estudo obteve-se a fração molar do gás CO₂ dissolvido no líquido.

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 fluídos, densidade de fluídos e comportamento de adsorção de fluídos sob adsorventes.

Os ensaios de solubilidade que foram realizados na PTGA foram trabalhados isotermicamente, a temperatura de 35 °C e, pressões de 1; 2,5; 5; e 10bar.

Os dados gerados pelo experimento na termobalança apontam uma massa inicial de líquido iônico (seco) e, após atingido o equilíbrio termodinâmico, uma massa final de uma mistura de líquido iônico e CO₂(g), sendo verificado graficamente a cada aumento de pressão, um ganho de massa da amostra de LI. Através dos dados de aumento de massa com o aumento de pressão e conhecendo-se a massa inicial da amostra, é possível calcular o número de mols e as respectivas frações molares para cada componente da mistura nas diferentes pressões de trabalho, permitindo assim estabelecer a solubilidade do CO₂ no líquido iônico sintetizado.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

No presente capítulo será apresentada a caracterização dos líquidos iônicos sintetizados, bem como a avaliação da solubilidade do CO₂ nos mesmos com o objetivo de qualificar estes materiais como possíveis alternativas para o processo de captura de carbono.

5.1. Caracterização dos Líquidos Iônicos Sintetizados

A caracterização por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foi realizada para todas as amostras dos líquidos iônicos sintetizados conforme mostrado nas Figuras 5.1. e 5.2.

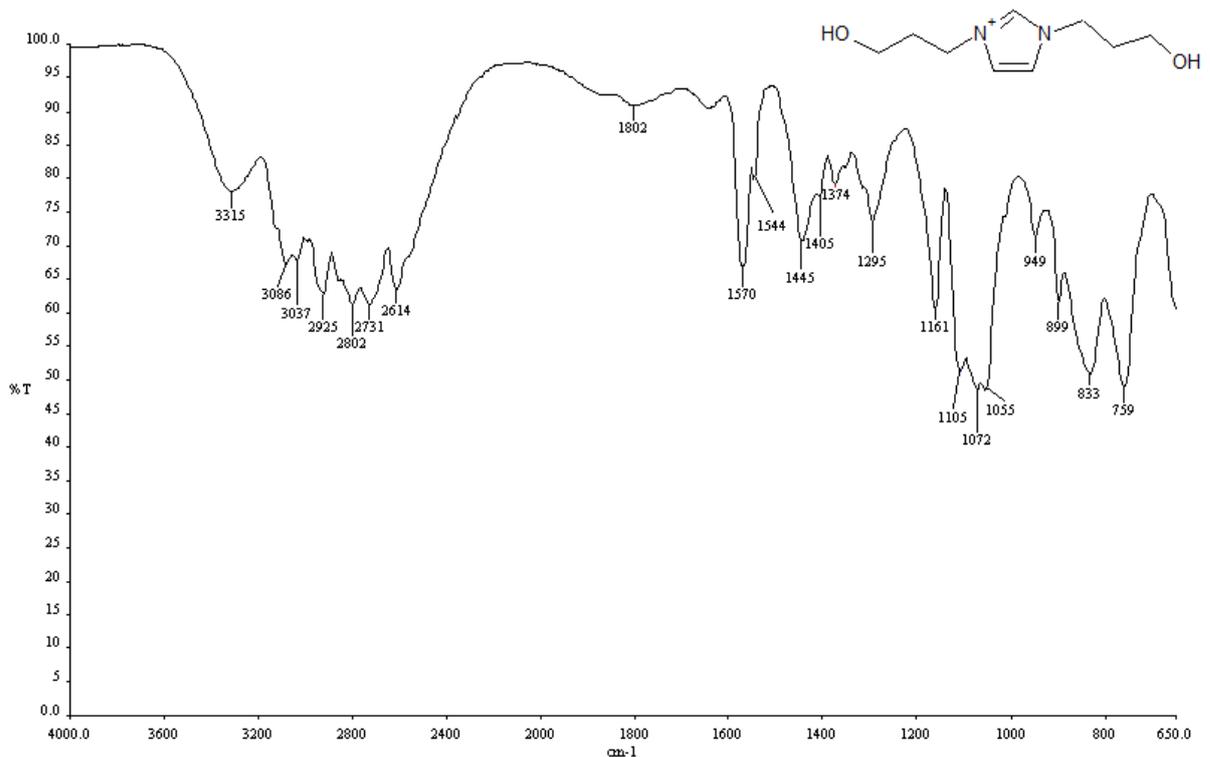


Figura 5.1. Espectro de IV do LI DHPIM.Cl

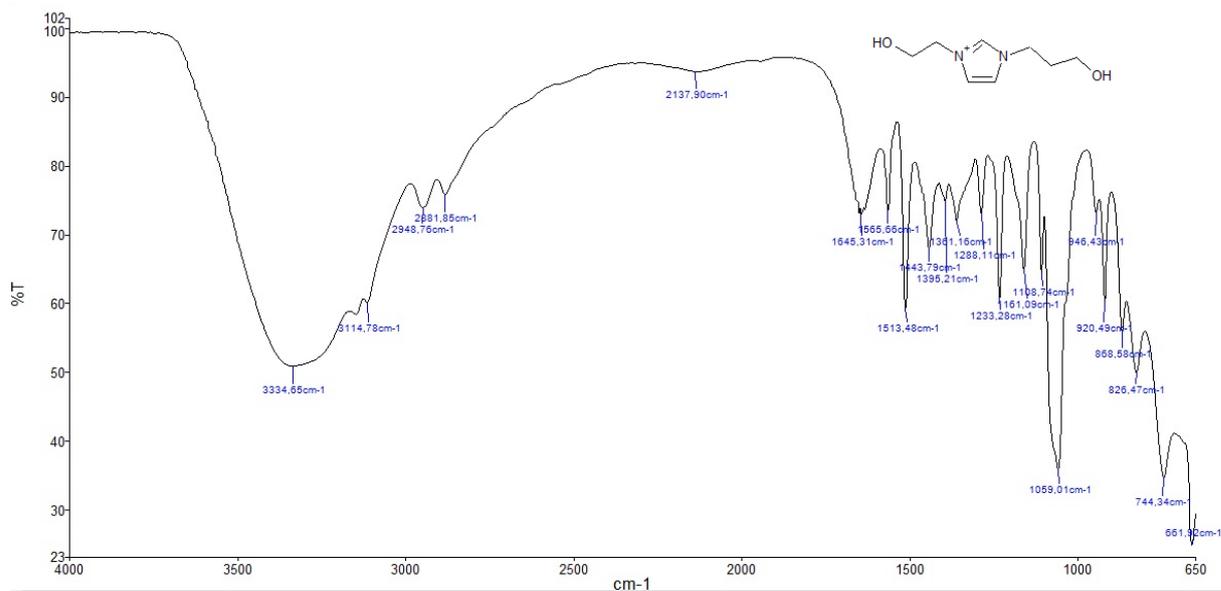


Figura 5.2. Espectro de IV do LI HEHPIM.Cl

Nos espectros dos líquidos iônicos DHPIM.Cl e HEHPIM.Cl observam-se as atribuições, conforme a tabela 5.1 (SILVERTEIN, et. al., 1979; SOCRATES, 1994; SUAREZ et. al., 1998; DULLIUS, 2002).

Tabela 5.1. Atribuições para os espectros de IV para os Lis.

Atribuições	Composto / $\bar{\nu}$ (cm ⁻¹)	
	DHPIM.Cl	HEHPIM.Cl
v OH em álcool	3315	3334
v C-H em molécula heterocíclicas	3086 3032 2925	3114
v N-C-H	2802 2731	2948 2881
v NH ⁺ , NH ₂	2614	-
v C=C e C=N do anel imidazol	1570 1445 1405	1565 1513 1443
v C-O em álcool	1105 1072 1055	1108 1161 1059

νCl^-	759	744
-------------------	-----	-----

Em ambos os espectros dos LIs sintetizados é possível observar bandas na região de 3300 cm^{-1} atribuídas a vibração de deformação axial de OH em alcoóis. Também observa-se na região de 1400 a 1500 cm^{-1} bandas de deformação axial as ligações C=C e C=N do anel imidazol. Na região de 1000 a 1061 cm^{-1} observam-se bandas de deformação axial correspondentes a ligação C-O em álcool. Por fim, observa-se na região de 700 cm^{-1} vibração de deformação axial do ânion cloreto. A partir destes dados foi possível identificar a estrutura do cátion do composto sintetizado.

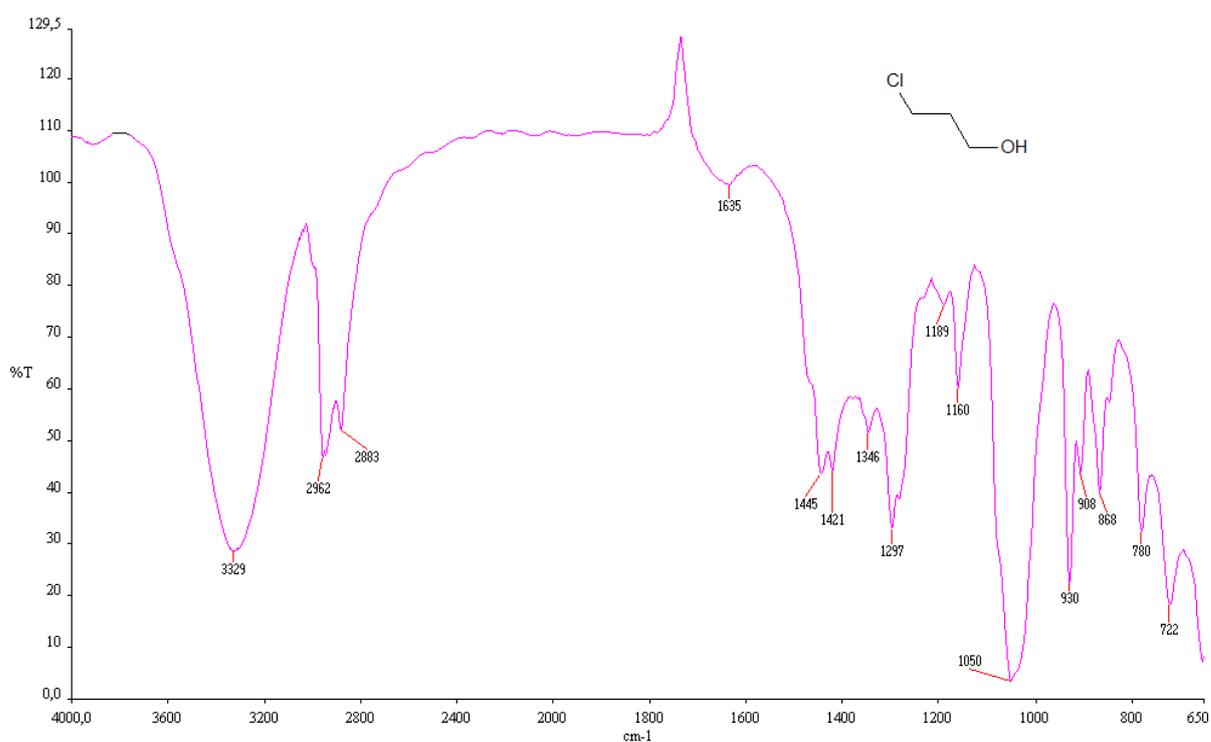


Figura 5.3. Espectro de IV do produto de partida 3-cloropropanol.

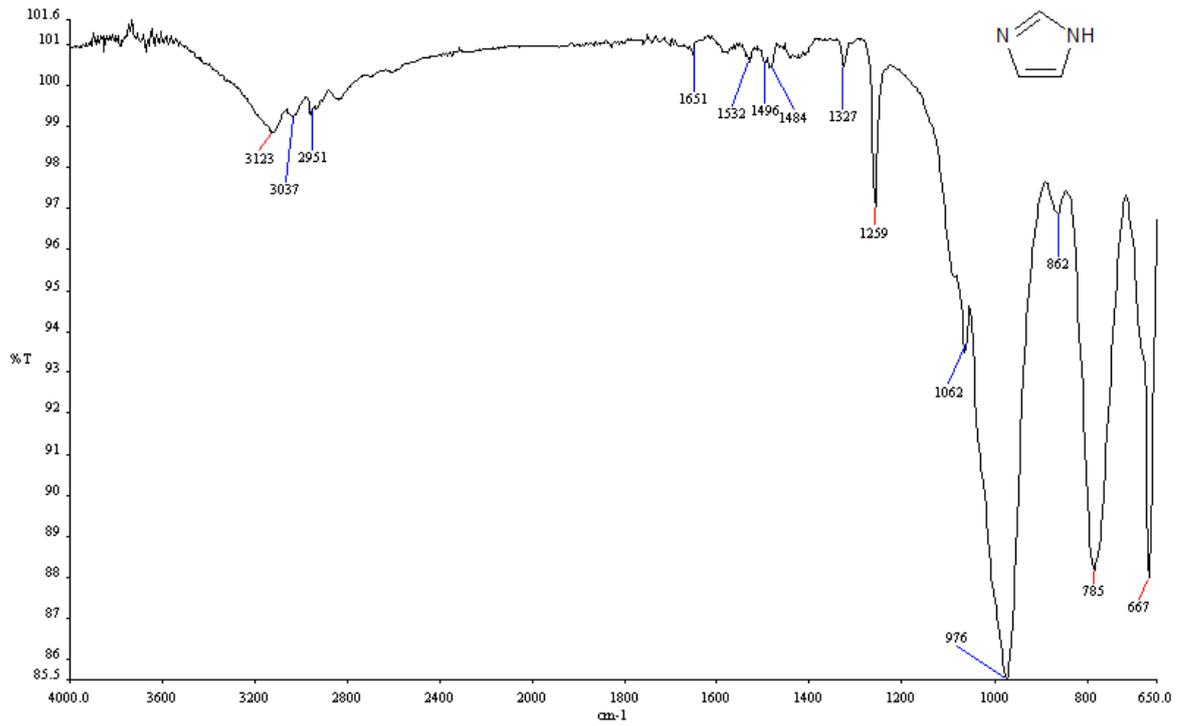


Figura 5.4. Espectro de IV do produto de partida Imidazol.

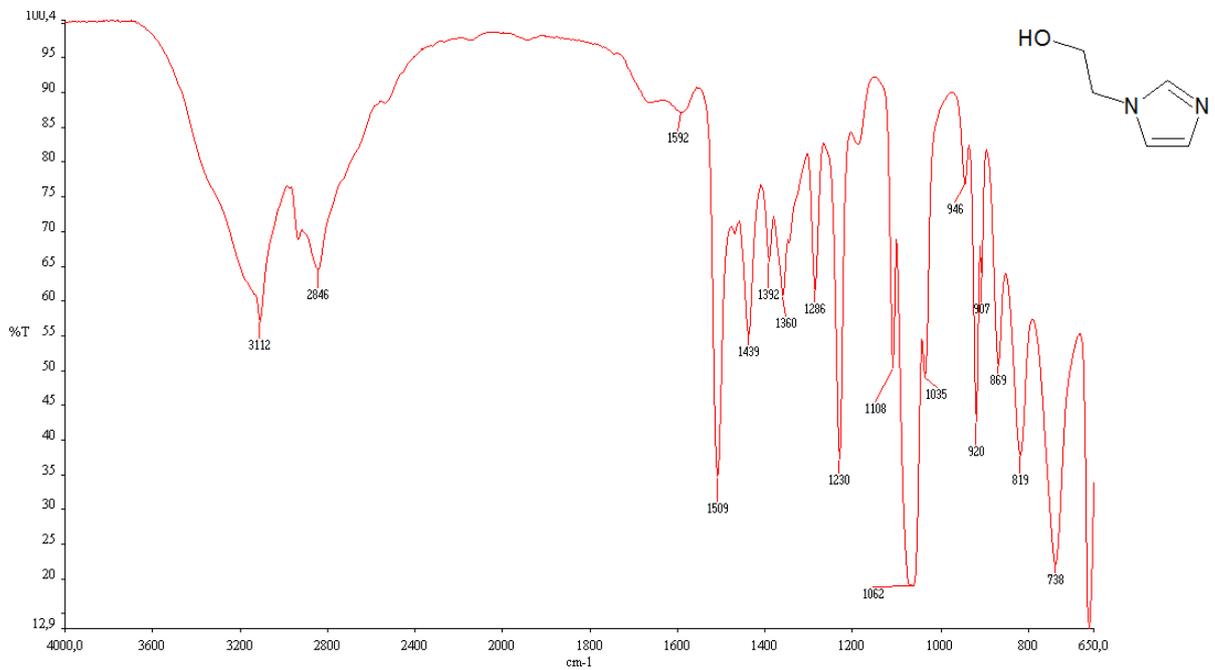


Figura 5.5. Espectro de IV do produto de partida 1-(2-Hidroxiethyl)imidazol.

A partir dos espectros de IV dos produtos de partida montou-se a tabela 5.2.

Tabela 5.2. Comparativo das atribuições dos espectros de IV para dos LIs e seus produtos de partida.

Atribuições	Composto / $\bar{\nu}$ (cm^{-1})				
	DHPIM.Cl	HEHPIM.Cl	1-(2-hidroxietil)imidazol	Imidazol	3-Cloro propanol
ν OH em álcool	3315	3334	3112	-	3329
ν C=C e C=N do anel imidazol	1570 1445 1405	1565 1513 1443	1509	1259	
ν C-O em álcool	1105 1072 1055	1108 1161 1059	1062	-	1050
ν Cl ⁻	759	744	-	-	722

Observa-se que as vibrações de deformação axial do grupo OH, tanto nos LIs como nos reagentes de partida hidroxilados aparecem na região de 3300 cm^{-1} , que pode ser atribuída a ligação de hidrogênio intermolecular existentes nestas estruturas, similar ao descrito na literatura (SILVERTEIN, et. al., 1979; SINGH e KUMAR, 2011; KUMAR et. al., 2012). A forma mais alargada da banda de deformação axial do OH sobreposta as bandas de deformação axial dos grupos CH (3315 cm^{-1} para o DHPIM.Cl e 3334 cm^{-1} HEHPIM.Cl, Figuras 5.1 e 5.2, respectivamente), diferentemente da apresentada no espectro de IV do reagente de partida 1-(2-hidroxietilimidazol), Figura 5.5, indica a possibilidade de interação dos grupos OH com o ânion do LI (cloreto) ou mesmo com grupos OH de outras moléculas de LI (interações intermoleculares). Estas interações podem produzir uma estrutura tridimensional regular (SINGH e KUMAR, 2011).

Em relação às análises realizadas por Ressonância Magnética Nuclear de próton (RMN-1H) para detalhamento das estruturas dos líquidos iônicos, têm-se os espectros ilustrados nas Figuras 5.6. e 5.7.

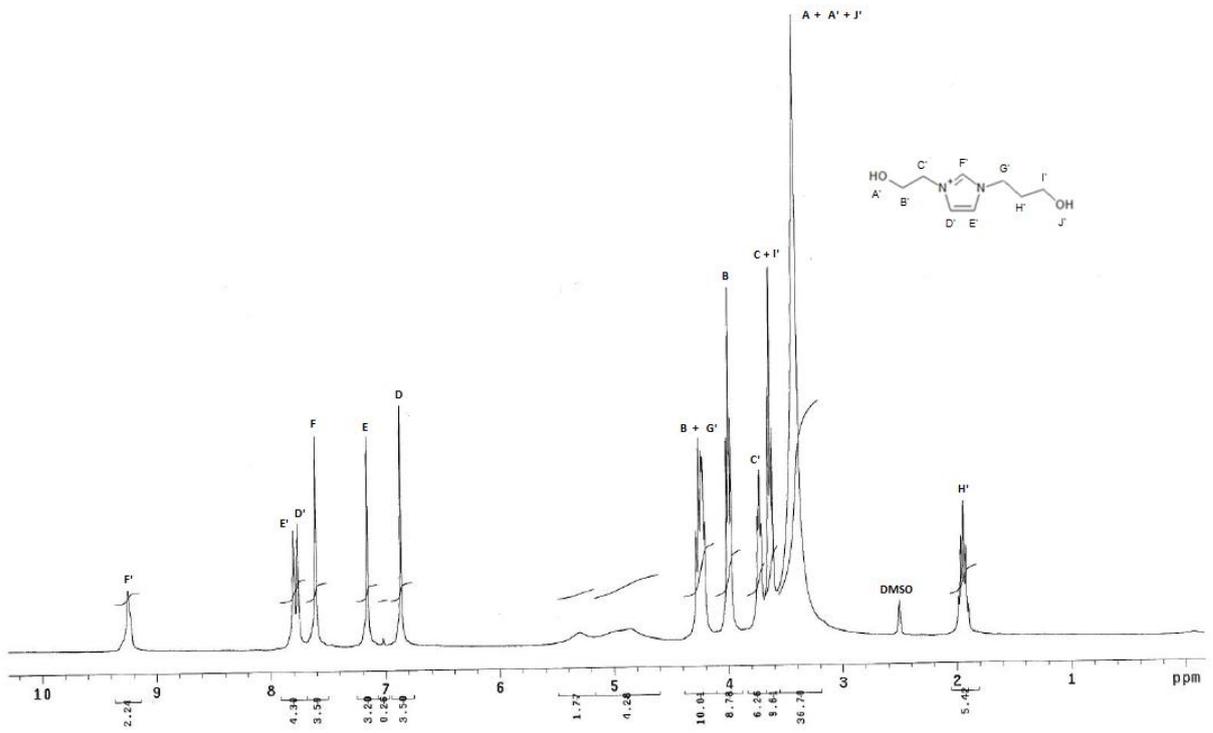


Figura 5.6. Espectro de RMN-1H do LI HEHPIM.Cl

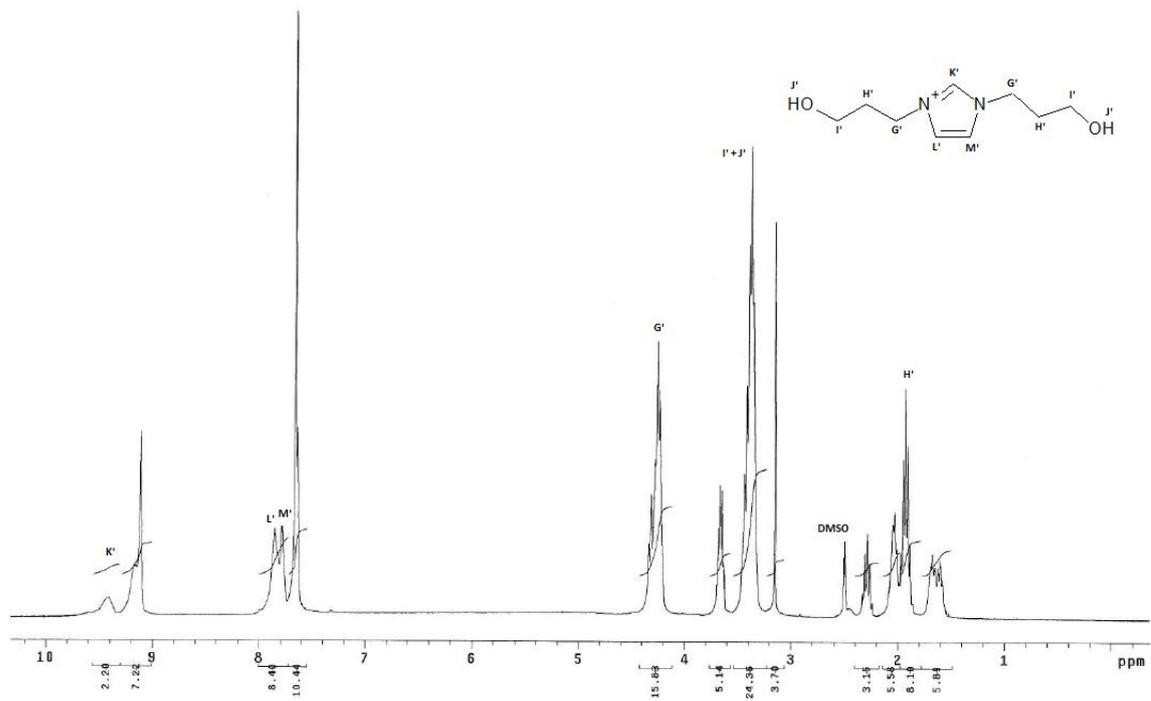


Figura 5.7. Espectro de RMN-1H do LI DHPIM.Cl

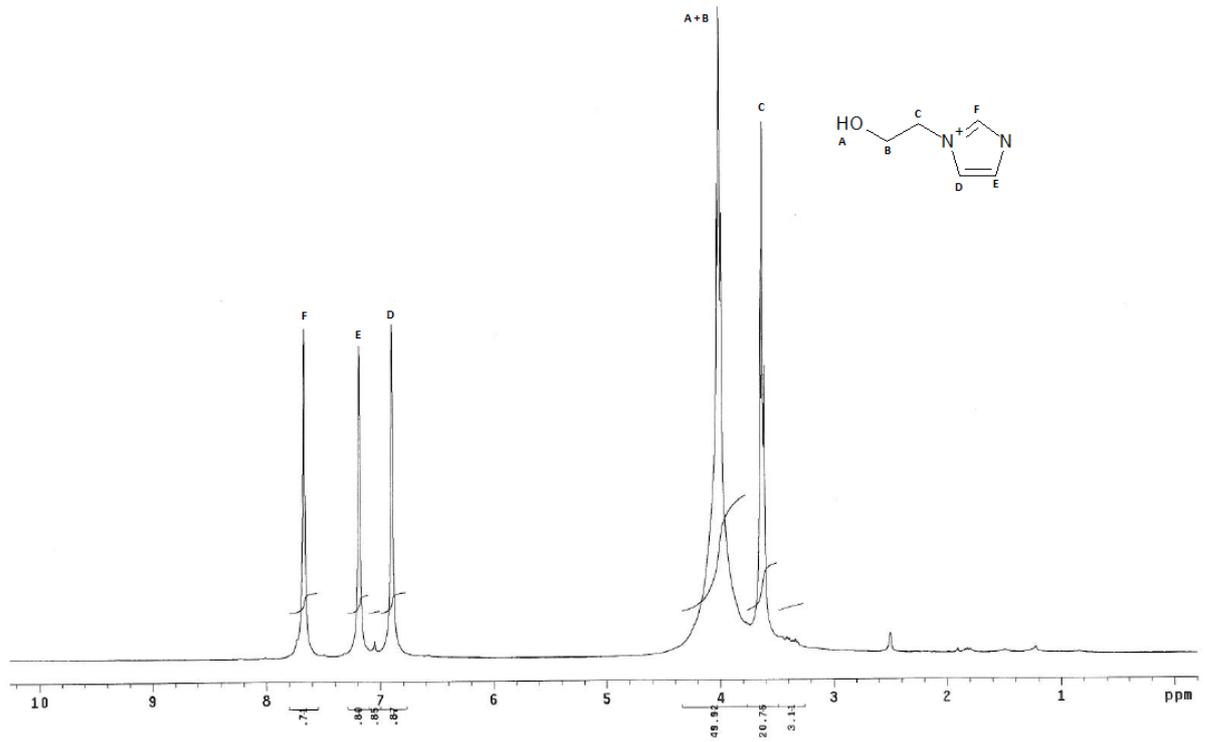


Figura 5.8. Espectro de RMN-1H do Reagente de Partida 1-(2-hidroxiethyl)imidazol.

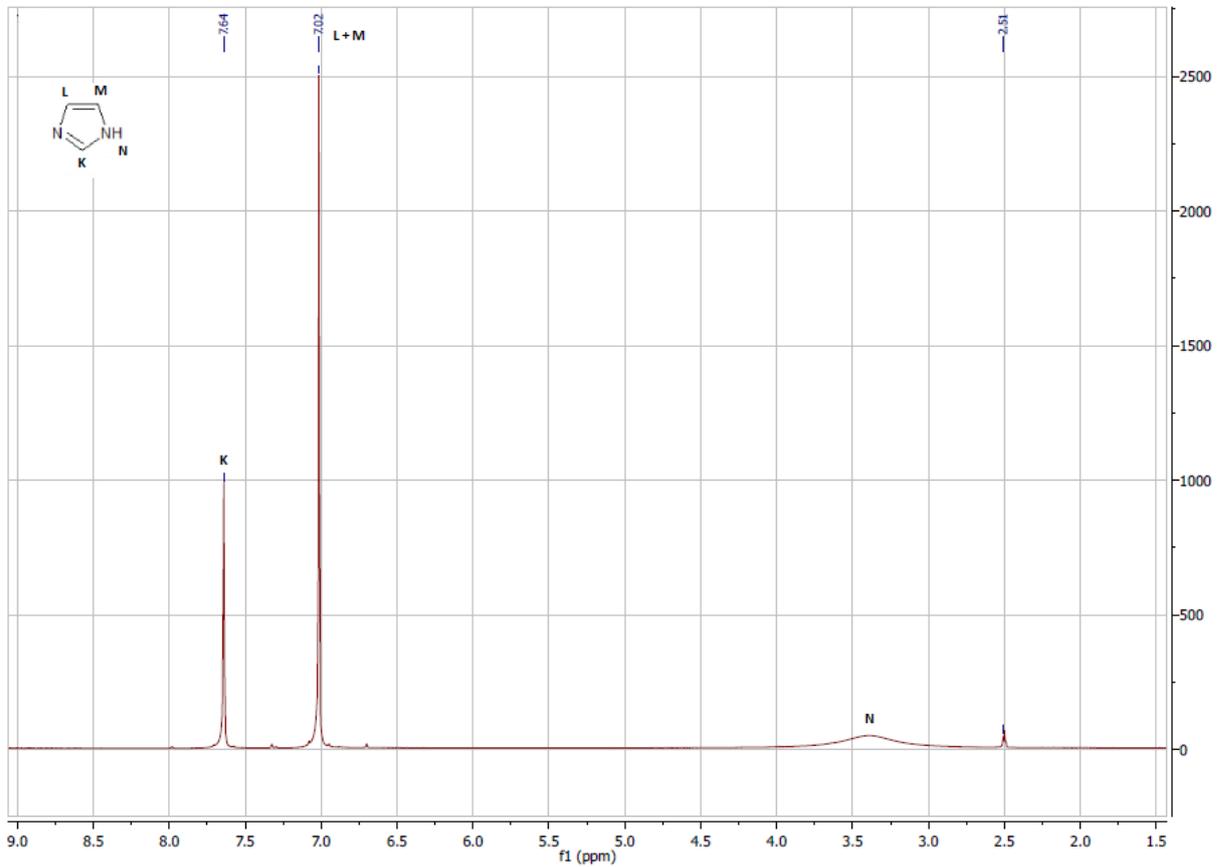


Figura 5.9. Espectro de RMN-1H do Reagente de Partida Imidazol.

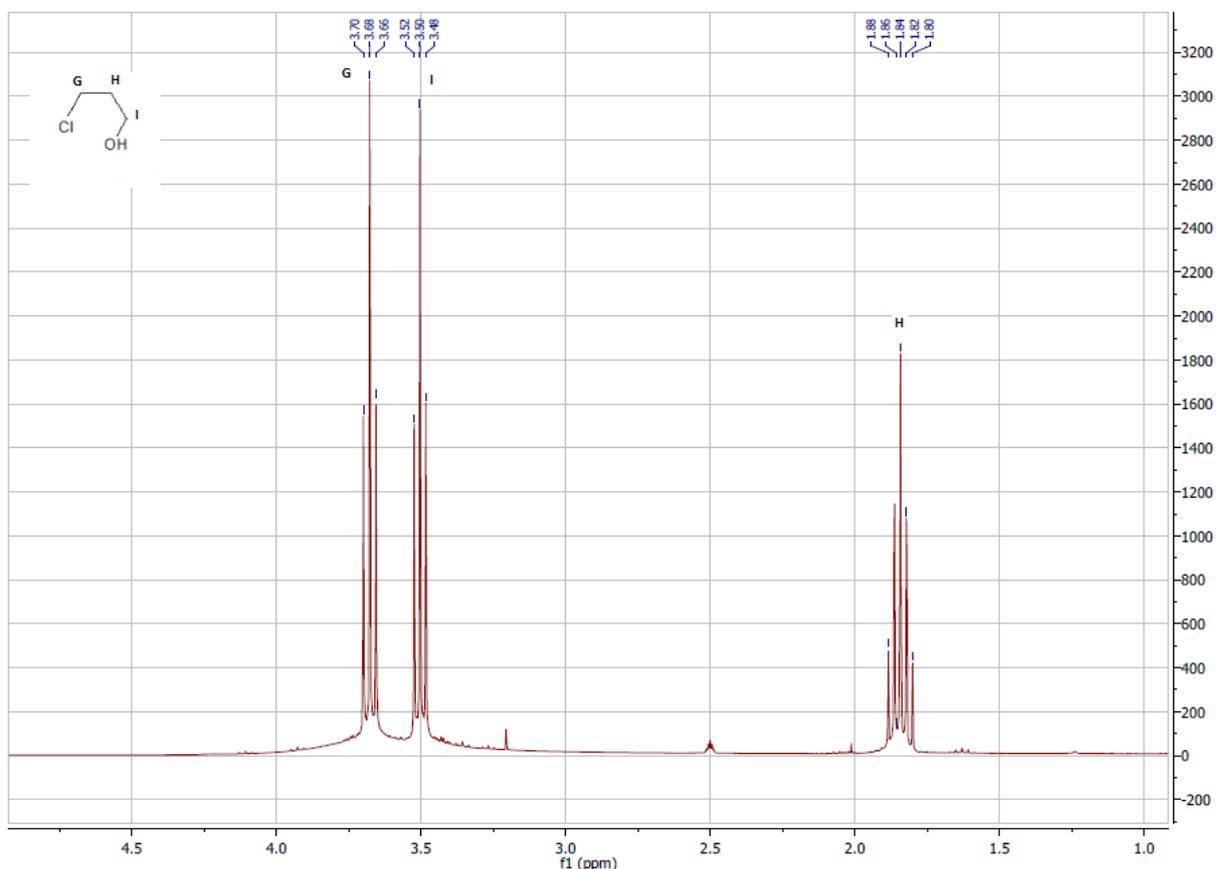


Figura 5.10. Espectro de RMN-1H do Reagente de Partida 3-cloropropanol

A tabela 5.3 apresenta as atribuições relativas aos hidrogênios dos compostos: 1-(2-hidroxietil)imidazol, imidazol, 3-cloropropanol, HEHPIM.Cl e DHPIM.Cl, bem como, os valores da constante de acoplamento spin-spin (J_{HH}) (SILVERTEIN, et. al., 1979).

Na Figura 5.6 podemos observar as atribuições relativas aos hidrogênios do LI HEHPIM.Cl, também verificamos picos referentes ao reagente de partida 1-(2-hidroxietil)imidazol, apontando para uma purificação incompleta. A primeira atribuição, singlete relativo ao H(F') da cadeia ciclística, refere-se ao H que encontra-se entre os heteroátomos do grupo imidazol, não apresentando hidrogênios vizinhos, a segunda atribuição singlete, H(F) refere-se ao H que encontra-se entre os heteroátomos do grupo imidazol no produto de partida 1-(2-hidroxietil)imidazol. Para os hidrogênios (D' e E') pertencentes ao anel imidazol, observa-se dupletes no espectro de RMN-1H o mesmo é observado para os hidrogênios (D e E), contudo os

mesmos referem-se ao anel imidazol do produto de partida. Aos hidrogênios (B' e I') atribui-se triplete, referente ao último H cadeia, ligado ao carbono vizinho ao grupamento OH. Para os H(C') e H(G') é atribuído triplete, referente a primeira metila ligada ao nitrogênio do grupo imidazol. O H(B) corresponde ao último hidrogênio da cadeia ligado ao grupamento OH da molécula do reagente de partida. Da mesma forma, têm-se o H(C) correspondente a primeira metila ligada ao nitrogênio do anel imidazol. Aos hidrogênios (A' e J') atribui-se um singlete relativo ao grupamento OH, o qual não possui hidrogênios vizinhos. A integração deste sinal indica a presença de outros grupos OH provavelmente do reagente 1-(2-hidroxi-etilimidazol). Por último, ao H(H'), do segundo metileno das propilas, atribui-se multiplete, pois possuem quatro hidrogênios vizinhos.

No espectro de RMN-1H do LI DHPIM.Cl (Figura 5.7) também observamos a existência de reagentes de partida, além do LI de interesse. Neste espectro a atribuição relativa ao H(K'), singlete, refere-se ao H que encontra-se entre os heteroátomos do grupo imidazol, não apresentando hidrogênios vizinhos. Para os hidrogênios (L' e M') pertencentes ao anel imidazol, observa-se dupletes. Aos H(H'), do segundo metileno das propilas, atribui-se multiplete, pois possuem quatro hidrogênios vizinhos. Aos H(I'+J') atribui-se um multiplete que corresponde ao grupo metileno vizinho ao grupo OH, bem como os hidrogênios do próprio grupo. Atribui-se triplete aos H(G') correspondente a primeira metila ligada ao nitrogênio do anel imidazol. Observa-se ainda neste espectro sinais nas regiões: 1,60; 2,00; 2,29; 3,15; 3,65; 7,66 e 9,16 ppm que podem ser atribuídos em parte ao reagente de partida 3-cloro-1-propanol (reagente em excesso) e outros co-produtos. Destaca-se a necessidade de um estudo mais aprofundado de RMN para elucidar estas estruturas.

A Tabela 5.3 apresenta as atribuições relativas aos hidrogênios bem como os valores da constante de acoplamento spin-spin (J_{HH}) para os reagentes de partida e os produtos hidroxilados (SILVERTEIN, et. al., 1979).

Tabela 5.3: Atribuições para os espectros de RMN para os líquidos iônicos e produtos de partida.

Atribuições	$\delta(\text{ppm})$				
	1-(2-hidroxi etilimidazol)	imidazol	3-cloro- 1-propanol	HEHPIM.Cl	DHPIM.Cl
[s, 1H, H(F')]	-	-	-	9,24	-
[s, 1H, H(F)]	7,66	-	-	7,60	-
[s, 1H, H(E')]	-	-	-	7,80	-
[s, 1H, H(E)]	7,18	-	-	7,15	-
[s, 1H, H(D')]	-	-	-	7,79	-
[s, 1H, H(D)]	6,89	-	-	6,87	-
[t, 2H, H(B')]	-	-	-	4,25	-
[t, 2H, H(B)]	4,00 $^3J_{\text{HH}}=5,3\text{Hz}$	-	-	3,99 $^3J_{\text{HH}}=5,3\text{Hz}$	-
[t, 2H, H(C')]	-	-	-	3,72 $^3J_{\text{HH}}=5,0\text{Hz}$	-
[t, 2H, H(C)]	3,63 $^3J_{\text{HH}}=5,3\text{Hz}$	-	-	3,63 $^3J_{\text{HH}}=5,5\text{Hz}$	-
[t, 2H, H(G')]	-	-	-	3,99 $^3J_{\text{HH}}=4,9\text{ Hz}$	4,25 $^3J_{\text{HH}}=4,9\text{ Hz}$
[t, 2H, H(G)]	-	-	3,68	-	-
[t, 2H, H(I')]	-	-	-	3,63 $^3J_{\text{HH}}=5,5\text{ Hz}$	-
[t, 2H, H(I)]	-	-	3,50	-	-
[q, 2H, H(H')]	-	-	-	1,94 $^3J_{\text{HH}}=6,4\text{ Hz}$	1,93 $^3J_{\text{HH}}=6,5\text{ Hz}$
[q, 2H, H(H)]	-	-	1,84	-	-
[s, 6H, H(A+A'+J')]	-	-	-	3,41	-
[m, 6H, H(I'+J')]	-	-	-	-	3,37
[s, 1H, H(K)]	-	7,64	-	-	-
[s, 2H, H(L+M)]	-	7,02	-	-	-
[s, 1H, H(N)]	-	3,35	-	-	-
[s, 1H, H(K')]	-	-	-	-	9,41
[s, 1H, H(L')]	-	-	-	-	7,85 $^3J_{\text{HH}}=1,6\text{Hz}$
[s, 1H, H(M')]	-	-	-	-	7,83 $^3J_{\text{HH}}=1,6\text{Hz}$

A caracterização dos líquidos iônicos quanto ao seu comportamento térmico foi realizada através de análise Termogravimétrica (TGA), pelo acompanhamento da curva de degradação térmica.

A partir dos termogramas dos LIs HEHPIM.Cl e DHPIM.Cl apresentados nas Figuras 5.11 e 5.12, respectivamente, pode-se verificar que ambos os LIs apresentam 3 estágios distintos de degradação: o primeiro entre 35°C – 200 °C, que pode estar associado a água de hidratação fortemente ligada a estrutura do cátion

imidazol hidroxilado; o segundo entre 200 °C – 300 °C, seguido de uma terceira etapa entre 300°C a 400°C, onde se tem uma perda de massa acima 90% para os dois LIs. Levando em conta o segundo estágio de degradação como sendo dos LIs sem água de hidratação, conclui-se que os LIs hidroxilados sintetizados possuem estabilidade térmica em torno de 200 °C . A estabilidade térmica destes LIs é um pouco menor do aquelas encontradas para outros LIs hidroxilados (ex. hexafluorofosfato de 1-(2-hidroxietil)-3-metil imidazol, HEMIM.PF₆, estabilidade térmica em torno de 310 °C) (KOSMULSKI et al., 2004; YEON et al., 2005).

Através dos termogramas obtidos, também é possível observarmos a presença de impurezas, como reagentes de partida e/ou co-produtos, uma vez que dados da literatura encontrados para outros LIs hidroxilados, mostram somente um estágio bem definido de degradação térmica (YEON et. al., 2005; SUN et. al., 2008;).

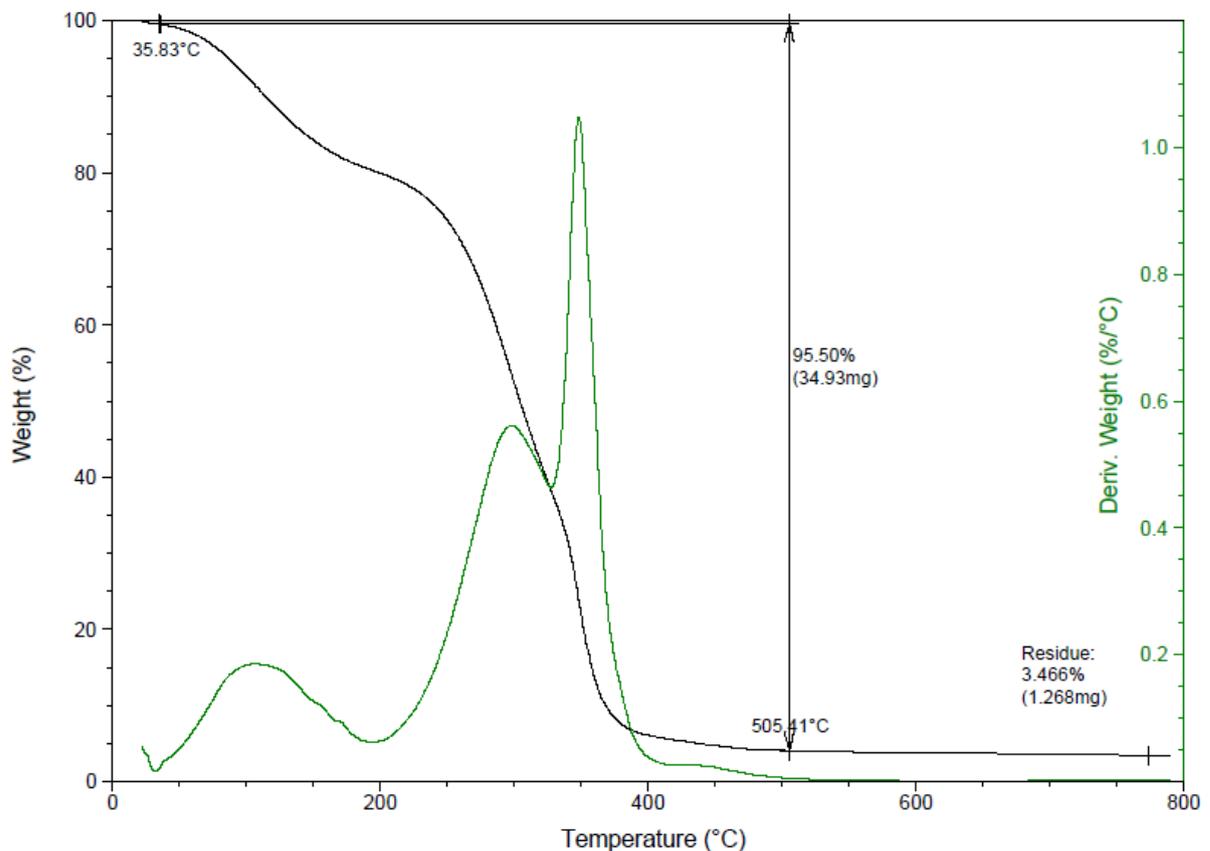


Figura 5.11. Curva de Degradação Térmica do LI HEHPIM.Cl

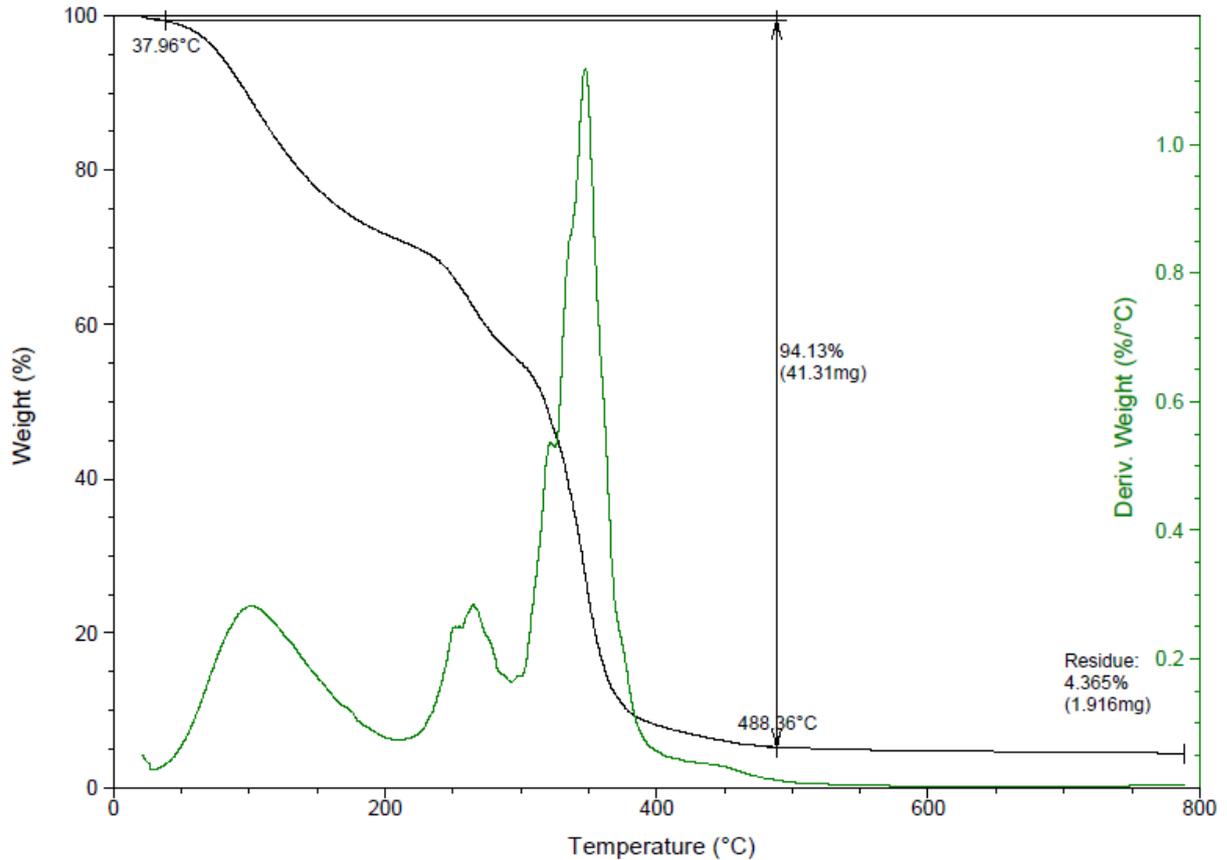


Figura 5.12. Curva de Degradação Térmica do LI DHPIM.Cl

5.2. Análise de solubilidade dos Lis produzidos

Conforme descrito na metodologia, capítulo 4, os ensaios de solubilidade realizados na Microbalança Termogravimétrica foram realizados a 35°C, nas pressões de 1; 2,5; 5 e 10 bar.

A Figura 5.13 abaixo apresenta os resultados obtidos para o LI HEHPIM.Cl, contudo não foi possível a realização da análise de solubilidade do CO₂ no LI DHPIM.Cl, uma vez que durante a análise não houve estabilização de massa, sendo desta forma, impossível a determinação da quantidade de CO₂ absorvido.

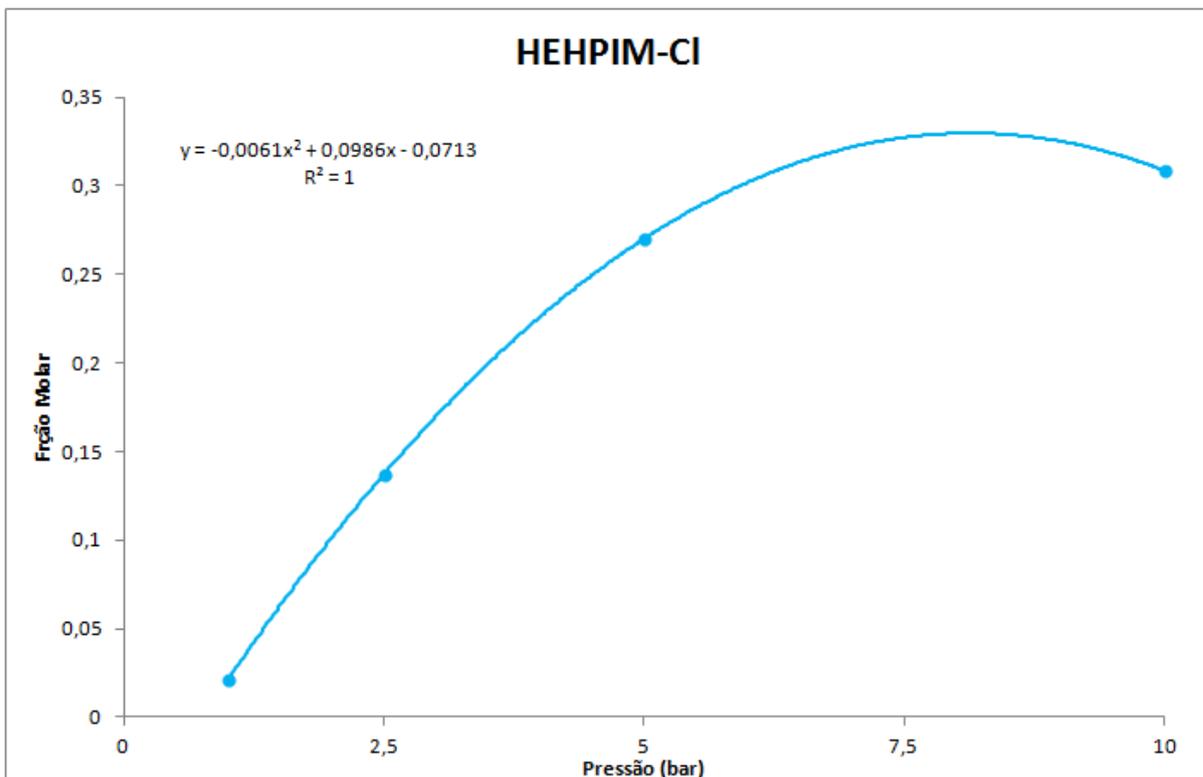


Figura 5.13. Fração Molar de CO₂ em função da pressão para o LI HEHPIM.Cl.

A curva de absorção do CO₂ no HEHPIM.Cl obtida a 35 °C apresenta uma boa capacidade de absorção de CO₂, pois observa-se uma fração molar de CO₂ absorvido de 0,33 nesta temperatura e pressão de 7,5 bar.

Comparando os resultados de solubilidade deste LI hidroxilado com trabalhos anteriores (ANTHONY et. al., 2005) realizados com outros LIs ([BMIM].[BF₄]. [BMIM].[PF₆],) na mesma pressão de trabalho (Figura 5.14), pode-se observar que a baixas pressões (até 10 bar) o HEHPIM.Cl apresentou uma maior capacidade de solubilizar o CO₂ chegando a aproximadamente $x_{CO_2}=0,30$ em comparação ao BMIM. BF₄ com $x_{CO_2} \cong 0,15$, BMIM. PF₆ com $x_{CO_2} \cong 0,16$. Embora os resultados apresentados por Anthony tenham sido obtidos em temperaturas inferiores (25 °C) a deste trabalho (35 °C), o efeito da funcionalização do cátion imidazol parece ser mais significativo no aumento da solubilidade do CO₂ do que a mudança na temperatura. Cabe salientar que, uma comparação mais correta deve ser feita realizando a troca do ânion no líquido iônico HEHPIM.Cl por PF₆ ou BF₄.

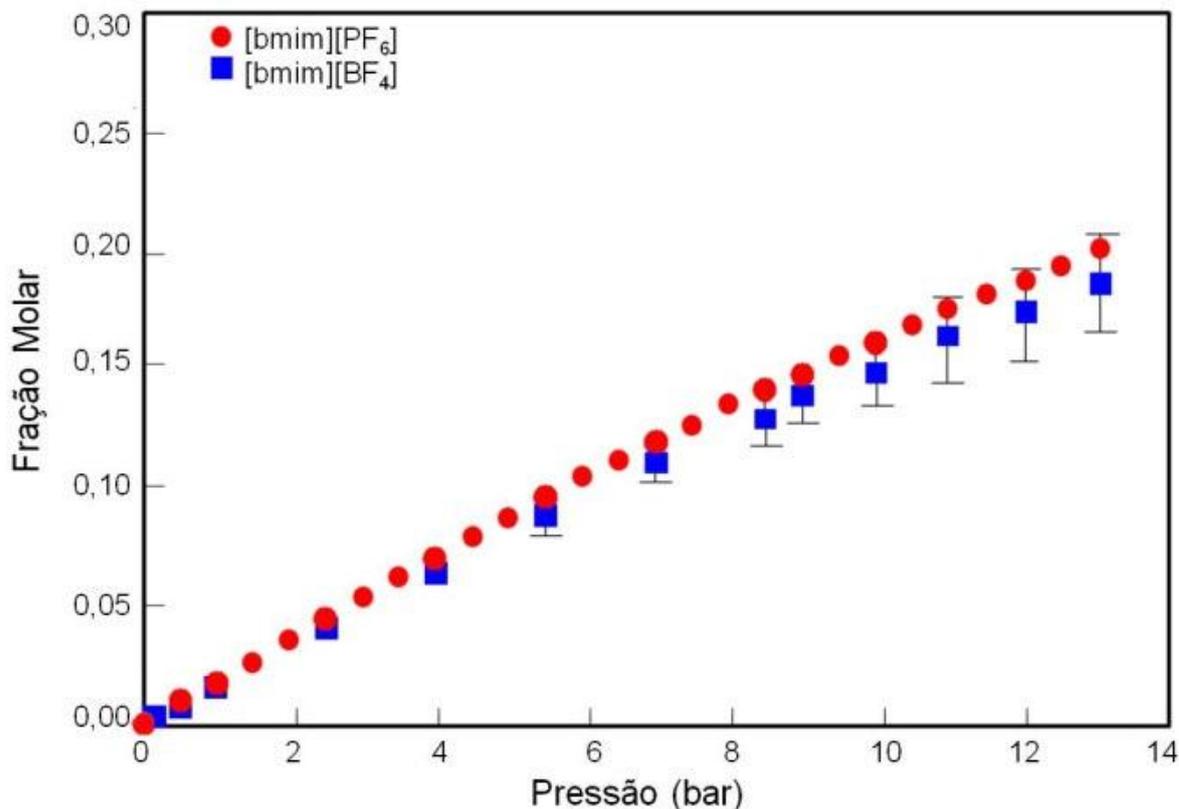


Figura 5.14. Fração Molar de CO₂ em função da pressão para os LIs: BMIM.BF₄ e BMIM.PF₆, a 25°C
 Fonte: ANTHONY et. al., 2005; Apud AQUINO, 2010.

Embora a maioria dos gases seja mais solúvel em líquidos iônicos com ânions perfluorados (ANTHONY et. al., 2005; AQUINO, 2010; RAHMAN e LARICH, 2010), o resultado preliminar de solubilidade de CO₂ no líquido iônico hidroxilado, descrito neste trabalho, mostrou melhor desempenho quando comparado a líquidos iônicos fluorados não hidroxilados, mas com estrutura imidazol semelhante.

A literatura descreve que a maior solubilização do CO₂ em LIs hidroxilados quando comparados com LIs sem a presença deste grupamento em sua cadeia deve-se a formação de ligação de hidrogênio entre o hidrogênio do grupamento OH do cátion com o oxigênio do CO₂, além de promover a polarização do CO do dióxido de carbono, favorecendo sua interação com o ânion halogenado (SÁNCHEZ et. al., 2007; SUN et. al., 2008). Autores como MULDOON et. al. (2007) também sugerem que a maior solubilização do CO₂ no LI hidroxilado frente aos LIs [BMIM].[BF₄]. [BMIM].[PF₆], deve-se ao maior comprimento da cadeia alquílica do cátion

resultando em uma molécula mais volumosa com mais espaço livre para a captura do dióxido de carbono.

Além da boa capacidade de absorção de CO₂ apresentada pelo líquido iônico hidroxilado, destaca-se a possibilidade de recuperação e/ou reutilização do líquido iônico, uma vez que no ensaio de solubilidade realizado na PTGA, retornou-se a massa inicial de líquido iônico ao final do experimento, após vácuo e aquecimento na mesma temperatura do ensaio.

Com base nas análises realizadas pode-se observar a obtenção dos produtos de interesse (LIs hidroxilados), bem como a capacidade de solubilização do CO₂ e regeneração do solvente, contudo há necessidade de um maior entendimento do mecanismo de solubilização do CO₂ nestes materiais hidroxilados, bem como, uma otimização nos métodos de obtenção e purificação destes líquidos iônicos hidroxilados, uma vez que constatou-se a presença de co-produtos e reagentes de partida e, conseqüentemente baixa conversão nos produtos de interesse.

6. CONCLUSÕES

Este trabalho teve como proposta a síntese de novos líquidos iônicos com maior capacidade de absorção de CO₂. A partir das técnicas de IV e RMN-1H foi possível comprovar as estruturas dos novos líquidos iônicos di-hidroxilados (HEHPIM.Cl e DHPIM.Cl), sintetizados a partir de reagentes de partida comerciais de baixo custo visando um produto final que possa ser um substituto viável técnica e economicamente as aminas usadas em plantas de captura de CO₂.

Os resultados de IV e análise termogravimétrica mostraram que estes líquidos iônicos são higroscópicos e podem estar organizados em uma rede tridimensional em função das interações intermoleculares devido à presença de grupos hidroxilas na molécula.

Os resultados de RMN e TGA mostraram que há necessidade de uma otimização nos métodos de obtenção e purificação destes líquidos iônicos hidroxilados, já que foi constatada a presença de co-produtos e reagentes de partida e, conseqüentemente baixa conversão nos produtos de interesse.

O líquido iônico HEHPIM.Cl mostrou-se capaz de solubilizar o gás CO₂, observando-se frações molares de CO₂ a 35 °C e pressão de 10bar de aproximadamente 0,30. Uma comparação preliminar entre o LI hidroxilados com outros líquidos iônicos já estudados mostrou que a capacidade de absorção de CO₂ do LI hidroxilado é aproximadamente 2x maior que do BMIM.BF₄ e do BMIM.PF₆.

Cabe destacar que há a possibilidade de recuperação e/ou reutilização do líquido iônico nos processos de absorção, uma das limitações dos solventes usuais (aminas), fato este corroborado pelos ensaios de solubilidade realizados na PTGA,

no qual se retornou a massa inicial de líquido iônico ao final do experimento, após vácuo e aquecimento na mesma temperatura do ensaio.

O presente trabalho contribuiu para que estudos de novas tecnologias passíveis de aplicação na mitigação dos impactos ambientais e das mudanças climáticas possam promover uma maior utilização de líquidos iônicos como solventes eficientes e menos poluentes em processos industriais de separação de CO₂ de correntes gasosas.

7. PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS

Em continuidade a este trabalho sugere-se a realização de maiores estudos sobre os LIs sintetizados, com o objetivo de obter-se maior número de resultados e informações que possam tornar os líquidos iônicos sintetizados possíveis de serem aplicados em processos de absorção de CO₂. Para tanto, propõem-se os itens abaixo:

- Troca do ânion cloreto, por ânions como tetrafluoroborato, hexafluorofosfato e trifluoroacetado, indicados na literatura como ânions com maior absorção de CO₂ que o ânion cloreto;

- Verificação quanto à pureza das amostras dos líquidos iônicos sintetizados, principalmente quanto ao teor residual de água (umidade), empregando-se técnicas de titulometria Colouométrica (Karl-Fischer) e Cromatografia Iônica;

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANOUTI, M.; CARAVANIER, M. C.; DRIDI, Y.; JACQUEMIN, J.; HARDACRE, C.; LEMORDANT, D. Liquids Densities Heat Capacities, Refractive Index and Excess Quantities for {Protic Ionic Liquids + Water} Binary System **Journal Chemistry Thermodynamics** v .41, p. 799-808, 2009.

ANTHONY, J. L.; ANHDERSON, 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.

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

AQUINO, Aline Scaramuzza. **Estudos de solubilidades de CO₂ líquidos iônicos formados pelo cátion dialquilimidazol 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.

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 CO₂. **Nature**, v. 399, n. 6731, p. 28-29, 1999.

BLASIG, A. B.; TANG, J.; HU, X.; SHEN, Y.; RADOSZ, M. Magnetic suspension balance study of carbon dioxide solubility in ammonium-based polymerized ionic liquids: Poly(p-

vinylbenzyltrimethyl ammonium tetrafluoroborate) and poly([2-(methacryloyloxy)ethyl] trimethyl ammonium tetrafluoroborate). **Science**, v. 256, p. 75-80, 2007.

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.

BACHU, S.; ADAMS, J. J. Sequestration of CO₂ in geological media in response to climate change: capacity of deep saline aquifers to sequester CO₂ in solution. **Energy Conversion and Management**, v. 44, p. 3151-3175, 2003.

BRANCO, L.C.; ROSA, J.N.; RAMOS, J.J.M.; AFONSO, C. A. M. Preparation and Characterization of New Room Temperature Ionic Liquids. **Chemistry – A European Journal**, v. 8, p. 3671-3677, 2002.

CADENA, C.; ANTHONY, J. L.; SHAH, J. K.; BRENNECKE, J. F.; MAGINN, E. J. Why is CO₂ so Soluble in Imidazolium-Based Ionic Liquids? **Journal of the American Chemical Society**. n. 16, v. 126, p. 5300-5308, 2004.

D'ALESSANDRO, Deanna; SMIT, Berend; LONG, Jeffrey R. Carbon Dioxide Capture: Prospects for New Materials. **Angewandte Chemie International Edition**, 16 de Agosto de 2010, v. 49, p.6058-6082.

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.

EARLE, M. J.; SEDDON, K. R. Ionic Liquids. Green Solvents for the Future. **Pure and Applied Chemistry**, v. 72, p. 1391-1398, 2000.

IEA - International Energy Agency, 2007. Disponível em: <http://www.iea.org>.

FIGUEROA, J. D.; FOUT, T.; PLASYNSKI, S.; MCILVRIED, H.; SRIVASTAVA, R. Advances in CO₂ capture technology: The U.S. Department of Energy's Carbon Sequestration Program. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 2, p. 9-20, 2008.

GUPTA, M.; COYLE, I.; THAMBIMUTHU, K. CO₂ Capture Technologies and Opportunities in Canada. In: **1st Canadian CC&S Technology Roadmap Workshop: 2003**, Canadá.

HOLLOWAY, S. An overview of the underground disposal of carbon dioxide. **Energy Conversion and Management**, 38(Suppl): p.193–198, 1997.

IPCC - INTERGOVERNMENTAL PANEL ON CLIMATE CHANGE. **Special Report. Carbon Dioxide Capture and Storage. Chapter 3: Capture of CO₂**. 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.; 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 Tetrafluorborate Between Temperatures 283K and 343K and Pressures Close to Atmospheric. **Science**, v. 38, p 490-502, 2005.

KAMPS, A. P.; TUMA, D.; XIA, J.; MAURER, G. Solubility of CO₂ in Ionic Liquid [BMIM][PF₆]. **Journal of Chymistry Engeneering**, v. 48, p 746-749, 2003.

KASZUBA, J. P.; JANECKY, D. R.; SNOW, M. G. Carbon dioxide reaction processes in a model brine aquifer at 200°C and 200 bars: implications for geologic sequestration of carbon. **Applied Geochemistry**, v. 18, p. 1065–1080, 2003.

KIM, Y. S.; CHOI, W. Y.; JANF, J. H.; YOO, K. P.; LEE, C. S. Solubility Measurement and Prediction of Carbon Dioxide in Ionic Liquids. **Science** p 439-445, 2005.

KORRE, A.; NIE, Z.; DURUCAN, S. Life Cycle Modeling of Fossil Fuel Power Generation with Post-combustion CO₂ Capture. **International Journal of Greenhouse Gas Control**. v. 4, p. 289-300, 2010.

KOSMULSKI, M; GUSTAFSSON, J; ROSENHOLM, J; Thermal Stability of Low Temperature Ionic Liquids Revisited. **Science** p 47-53, 2004.

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.

KUMAR, B; SINGH, T; RAO, S; PAL, A; KUMAR, A. Thermodynamic and Spectroscopic Studies on Binary Mixtures of Imidazolium Ionic Liquids in Ethylene Glycol. **Elsevier** p121 – 127, 2012.

LEE, B. C. OUTEALT, S. L. Solubilities of Gases in the Ionic Liquid 1-n-Butyl-3-methylimidazolium Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide. **Journal of Chemistry Engineering** v.51 p 892-897, 2006.

MAGINN, E. J. Design and Evaluation of Ionic Liquids as Novel CO₂ Absorbents. Notre Dame: In, 46556, 2004. 17p.

MOURE, G. T. **Tecnologias de Sequestro de Carbono para Mitigação das Mudanças Climáticas**. Colóquio Anual de Engenharia Química COPPE/UFRJ - 2008.

KORRE, A.; NIE, Z.; DURUCAN, S. Life Cycle Modeling of Fossil Fuel Power Generation with Post-combustion CO₂ Capture. **International Journal of Greenhouse Gas Control**. v. 4, p. 289-300, 2010.

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 CO₂: Tecnologias para a Separação de CO₂ de Correntes Industriais Gasosas. In: **Seminário Brasileiro sobre Sequestro de Carbono e Mudanças Climáticas**: 2007, Natal.

NOAA – National Organic & Atmospheric Administration. **Trends in Atmospheric carbon Dioxide** – Mauna Loa. 2011, disponível em:
<http://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/>, acessado em 25/05/2011.

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.

RAHMAN, M; LARACHI, M. Ionic liquids for CO₂ capture—Development and progress. **Elsevier** p 313 – 322, 2010.

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.

SÁNCHEZ, L.; MEINDERSMA, G.; HAAN, A. Solvent Properties of Functionalized Ionic Liquids for CO₂ Absorption. **ICHEM E**, v. 85, p. 31-39, 2007.

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. **Science**, v. 45, p. 282-292, 2008.

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., 1979. 387 p.

SINGH, T; KUMAR, A. Cation–anion–water Interactions in Aqueous Mixtures of Imidazolium Based Ionic Liquids. **Elsevier** p 119 – 125, 2011.

SIRIWARDANE, R. Adsorption and Desorption of CO₂ on Sólid Sorbents. **U.S. Department of Energy**. Morgantown, 2000.

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

SUN, J.; ZHANG, S.; CHENG, W.; REN, J. Hydroxyl-Functionalized Ionic Liquid: A Novel Efficient Catalyst for Chemical Fixation of CO₂ to Cyclic Carbonate. **Science**, V 49, p 3588-3591, 2008.

TANG, J; TANG H.; SUN, W.; PLANCHER, H.; RADOSZ, M.; SHEN, Y. Poly(ionic liquid)s: a new material with enhanced and fast CO₂ absorption. **Chemistry Communication**, p. 3325-3327, 2005b.

TARIK, M.; FORTE, P. A.; GOMES, M. F.; LOPES, J. N.; REBELO, L. P. Densities and Refractive indices of Imidazolium and Phosphonium Based Ionic Liquids: Effect of Temperature, Alkyl Chain Length and anion. **Journal Chemistry Thermodynamics**, v. 41, p. 790-798, 2009.

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

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

YEON, S; KIM, K; CHOI, S; LEE, H; KIM, H; KIM, H; Physical and electrochemical Properties of 1-(2-hydroxyethyl)-3-methylimidazolium and N-(2-hydroxyethyl)-N-methyl morpholinium Ionic Liquids. **Science** p 5399 – 5407, 2005.