



Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul
FACULDADE DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE
POLI (LÍQUIDOS IÔNICOS) E SUA AVALIAÇÃO
EM CAPTURA E TRANSFORMAÇÃO DE CO₂**

MARISOL FERNÁNDEZ ROJAS

Química

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

**Porto Alegre
Dezembro, 2013**



Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul
FACULDADE DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE POLI (LÍQUIDOS IÔNICOS) E SUA AVALIAÇÃO EM CAPTURA E TRANSFORMAÇÃO DE CO₂

MARISOL FERNÁNDEZ ROJAS

Química

ORIENTADOR: Profa. Dra. SANDRA MARA DE OLIVEIRA EINLOFT

COORIENTADOR: Profa. Dra. ROSANE ANGÉLICA LIGABUE

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

Trabalho vinculado ao Projeto Estudo de Líquidos iônicos para captura, transporte e estocagem de dióxido de carbono financiado pela PETROBRAS.

Porto Alegre

Dezembro, 2013



Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul
FACULDADE DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE POLI (LÍQUIDOS IÔNICOS) E SUA AVALIAÇÃO EM CAPTURA E TRANSFORMAÇÃO DE CO₂

CANDIDATA: MARISOL FERNÁNDEZ ROJAS

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

DRA. SANDRA MARA OLIVEIRA EINLOFT - ORIENTADORA

DRA. ROSANE ANGÉLICA LIGABUE - CO-ORIENTADORA

BANCA EXAMINADORA

DRA. LUZ ÁNGELA CARREÑO DIAZ - INSTITUTO DE QUÍMICA - UIS

DR. MARCUS SEFERIN - DO PGETEMA/FENG - PUCRS

PUCRS

Campus Central
Av. Ipiranga, 6681 - Prédio 30 - Sala 103 - CEP: 90619-900
Telefone: (51) 3353.4059 - Fax: (51) 3320.3625
E-mail: engenharia.pg.materiais@pucrs.br
www.pucrs.br/feng

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA	5
AGRADECIMENTOS.....	6
SUMÁRIO	7
LISTA DE FIGURAS.....	9
LISTA DE TABELAS	11
LISTA DE QUADROS.....	12
LISTA DE SÍMBOLOS	13
RESUMO	15
ABSTRACT	16
1. INTRODUÇÃO.....	17
2. OBJETIVOS.....	19
2.1. Objetivos Específicos	19
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
3.1. Tecnologias para captura de CO₂.....	23
3.1.1. Processos de absorção química	25
3.1.2. Processos de absorção física	27
3.1.3. Processos de adsorção física	28
3.1.4. Criogenia e membranas.....	29
3.2. Líquidos Iônicos.....	30
3.2.1. Fixação de CO ₂ por líquidos iônicos	31
3.3. Poli (líquidos Iônicos).....	33
3.3.1. Síntese de poli (líquidos iônicos).....	33
3.3.1.1. Poli(líquidos iônicos) baseados em poliuretano (PLI-PU)	35
3.3.2. Fixação de CO ₂ com poli (líquidos iônicos).....	37
3.4. Nanopartículas de poli (líquidos iônicos)	39
3.4.1. Síntese de nanopartículas de poli (líquidos iônicos)	39
3.4.2. Fixação de CO ₂ com partículas de poli (líquidos iônicos)	43
3.5. Transformação de CO₂.....	44
3.5.1. Transformação de CO ₂ com líquidos iônicos	46
3.5.2. Transformação de CO ₂ com poli (líquidos iônicos)	47

4. MATERIAIS E RESULTADOS: PARTE A.....	49
5. MATERIAIS E MÉTODOS: PARTE B	67
5.1. Síntese de partículas de PLIs.....	67
5.2. Caracterização dos produtos obtidos	69
5.2.1. Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IV) .	69
5.2.2. Análise Termogravimétrica (TGA).....	69
5.2.3. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	70
5.2.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	70
5.1. Medida de solubilidade do CO₂ nos PLIs e nas NP destes.....	70
6. RESULTADOS E DISCUSSÕES COMPLEMENTARES.....	72
6.1. Efeito dos parâmetros de síntese de partículas de PLIs	72
6.1.1. Concentração e tipo de surfactante	72
6.1.2. Tipo de solvente orgânico	74
6.1.3. Tipo de polímero	75
6.1.4. Secagem das partículas.....	76
6.2. Caracterização das nanopartículas de PLIs.....	78
6.3. Solubilidade de CO₂ nos PLIs e em nanopartículas destes.....	79
6.3.1. Solubilidade de CO ₂ nos PLIs.....	79
6.3.1. Cinética de sorção do CO ₂ dos PLIs e NP	81
7. CONCLUSÕES.....	84
8. PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS	87
9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	88
ANEXOS	95

RESUMO

FERNÁNDEZ ROJAS, Marisol. **Síntese e Caracterização de Poli(líquidos iônicos) e sua Avaliação em Captura e Transformação de CO₂**. Porto Alegre. 2013. Dissertação. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL.

O desenvolvimento de novos materiais para captura e transformação de CO₂ é de grande importância para o aproveitamento dos recursos fósseis, preservando o meio ambiente. Neste contexto, os líquidos iônicos representam uma alternativa ambientalmente amigável, pois estes têm pressão de vapor desprezível e podem ser reutilizados. Contudo, a sua capacidade de absorção de CO₂ ainda não supera os solventes tradicionais e sua aplicação como catalisadores homogêneos na transformação de CO₂ requer processos adicionais de destilação o qual encarece o processo. Buscando potencializar a aplicação dos LIs nestas áreas, no presente trabalho foram sintetizados poli(líquidos iônicos) (PLIs), a partir de poliuretano e o líquido iônico cloreto de 1-butil-3-metil imidazolio (BMIM Cl), os quais foram caracterizados estrutural (IV, RMN), térmica (DSC, TGA) e morfologicamente (MEV); além disso, foram sintetizadas nanopartículas destes PLIs, mediante emulsificação múltipla seguida de evaporação de solvente, e caracterizadas igualmente. Estes materiais foram avaliados nos processos de captura de CO₂ e transformação deste gás em carbonato cíclico, mediante reação de cicloadição com óxido de propileno. Nos ensaios de captura, os poli(líquidos iônicos) apresentaram maior capacidade de sorção de CO₂ do que o LI precursor (BMIM Cl) e o PU de partida; as NP obtidas destes, embora tenham sido obtidas agregadas, apresentaram taxas de sorção mais rápidas. Nas reações de carbonatação os PLIs apresentaram valores de conversão de óxido de propileno aproximados aos obtidos para o BMIM Cl, além disso foram facilmente separados por precipitação-filtração. Por tanto, os PLIs avaliados neste estudo apresentaram resultados favoráveis para seu uso nos processos de captura e transformação de CO₂.

Palavras-Chaves: síntese, poli (líquidos iônicos), captura de CO₂, transformação de CO₂.

ABSTRACT

FERNÁNDEZ ROJAS, Marisol. **Synthesis and Characterization of Poly(ionic liquid)s and their evaluation in CO₂ Capture and Transformation.** Porto Alegre. 2013. Master Thesis. Post-Graduation Program in Materials Engineering and Technology, PONTIFICAL CATHOLIC UNIVERSITY OF RIO GRANDE DO SUL.

The development of new materials for CO₂ capture and transformation is of great importance to the use of fossil resources, preserving the environment. In this context, ionic liquids represent an environmentally friendly alternative, because they have negligible vapor pressure and can be reused. However, their CO₂ absorption capacity not surpasses traditional solvents and their use as homogeneous catalysts in transformation processes of CO₂ requires additional distillation process which increases the cost. Looking for enhance the application of ILs in these areas, in the present study were synthesized poly(ionic liquid)s (PILs) from polyurethane and the ionic liquid 1-butyl chloride-3-methylimidazolium (BMIM Cl), which were characterized structural (IR, NMR), thermal (DSC, TGA) and morphology (SEM); also nanoparticles of these were synthesized by multiple emulsification followed by solvent evaporation, and also characterized. These materials were evaluated in the process of CO₂ capture and transformation of this gas in cyclic carbonate through cycloaddition reaction with propylene oxide. In capture assays, the PILs showed highest sorption capacity of CO₂ than the IL precursor (BMIM Cl) and PU departure; the NP obtained for these, although they were obtained aggregated, showed faster rates of sorption. In the carbonation reactions PILs presented propylene oxide conversion values approximate to those obtained for BMIM Cl, moreover were easily separated by precipitation-filtration. Therefore, the PILs evaluated in this study showed positive results for its use in the process of capturing and processing CO₂.

Key-words: synthesis, poly(ionic liquid)s, CO₂ capture, CO₂ transformation.

1. INTRODUÇÃO

O aumento das emissões de CO₂ pela queima de combustíveis fósseis e o efeito estufa resultante tem sido abordados nos últimos anos. Em uma escala global, os governos têm tentado compartilhar a responsabilidade entre a mitigação das emissões de CO₂ e tecnologias de captura e armazenamento de carbono como um meio para resolver isso. No entanto, o posterior armazenamento geológico de CO₂ em poços de petróleo abandonados e fechados, por exemplo, ainda está sujeito a controvérsias e há preocupações sobre fugas, sismicidade induzida, e a energia consumida no processo de captura e armazenamento. Portanto, a fixação de CO₂ e sua conversão num material útil, tem grande potencial tecnológico e científico (Zhang et al., 2006).

Os líquidos iônicos têm sido amplamente promovidos como “solventes verdes” e estão atraindo muito a atenção para aplicações em vários campos da química e da indústria, devido à suas propriedades de estabilidade química, estabilidade térmica, baixa pressão de vapor e alta condutividade iônica. Os líquidos iônicos têm sido propostos para separar o CO₂ de gases de combustão ou gás natural nos últimos anos, devido às diferenças de solubilidade entre o CO₂ e os outros gases como nitrogênio, oxigênio e metano (Zhang et al., 2011). Além disso, têm sido utilizados como catalisadores em diversos processos, entre eles a transformação de CO₂ em carbonatos (Zhang, Zhang e Deng, 2011).

Recentemente, uma crescente atenção tem sido dada aos poli(líquidos iônicos) (PLIs), polímeros formados a partir de monômeros de LIs, uma nova classe de materiais que combinam as propriedades dos LIs com as propriedades mecânicas e o controle dimensional dos polímeros. Experimentos de absorção de CO₂ com poli(líquidos iônicos) demonstraram sua superioridade em relação à captura de CO₂ sobre os LIs (Zhu et al., 2011); estes materiais também têm sido

utilizados como catalisadores em processos de transformação de CO₂, nos quais tem apresentado elevada atividade catalítica, facilidade de separação e capacidade de reuso (Shi et al., 2013). Isto faz dos PLIs, materiais promissores para a separação e transformação de CO₂.

Atualmente, um novo foco neste campo são as nanopartículas de poli(líquidos iônicos), visando melhorar ainda mais as condições de confinamento e a capacidade de sorção de CO₂. Estes materiais possuem uma maior área superficial e uma taxa de sorção/dessorção mais rápida que aqueles que não têm este tipo de estrutura (Yang et al., 2011).

Neste contexto, no presente trabalho foi estudada a síntese de poli(líquidos iônicos) e nanopartículas destes, visando obter materiais que possam ser aplicados em processos de captura e transformação de CO₂; para isto foi avaliada a solubilidade do CO₂ nestes materiais, assim como a sua atividade catalítica na cicloadição de CO₂ ao óxido de propileno, para formar o carbonato de propileno.

Os resultados referentes à síntese e caracterização dos PLIs, bem como seu uso como catalisadores são apresentados na forma de artigo e os concernentes à captura de CO₂ são descritos nesta dissertação.

7. CONCLUSÕES

Os poli(líquidos iônicos) sintetizados foram caracterizados espectrométrica, térmica e morfológicamente. A partir de espectroscopia IV de ^1H -RMN comprovou-se que os produtos propostos foram formados. A análise térmica evidenciou a influência do cátion imidazol na temperatura de transição vítrea dos PLIs, e indicou que estes conseguem suportar aproximadamente 180°C . Enquanto a morfologia, os filmes feitos dos PLIs apresentaram uma superfície lisa.

Os poli(líquidos iônicos) sintetizados com os extensores de cadeia dietanolamina, etilenodiamina e hidrazina, apresentaram massa molar numérica média entre 2000 e 10000 g/mol, sendo que a maior massa molar foi obtida usando a etilenodiamina (EDA).

Através da técnica de emulsão múltipla e evaporação do solvente foi possível modificar a morfologia dos PLIs, verificado mediante as imagens de MEV, e produzir micro e nanopartículas a partir destes com diâmetro médio de até aproximadamente 240 nm, embora estas se encontrem aglomeradas. Por outro lado, por meio da técnica de emulsão simples não foi possível modificar significativamente a morfologia dos PLIs.

Entre os surfactantes testados o álcool polivinílico (PVA) foi o único que conferiu estabilidade às partículas formadas, sendo que a sua concentração influenciou a morfologia do material. A utilização do solvente orgânico n-butanol favoreceu a formação de partículas esféricas, embora tenham sido obtidas partículas aglomeradas tanto para o PU de partida, como para os PLIs, contudo esta aglomeração foi menor nas partículas secas sob vácuo do que nas liofilizadas.

As partículas obtidas foram caracterizadas espectrométrica e termicamente. A partir de espectroscopia IV foi confirmada a presença do PLI no material obtido. A análise térmica indicou que a estabilidade das partículas não diminui em relação aos PLIs de partida; enquanto as propriedades térmicas, as partículas apresentaram duas temperaturas de transição vítrea, uma correspondente ao PLI e a outra ao PVA, indicando que foi obtido um sistema binário.

A solubilidade do CO₂ foi avaliada nos poli (líquidos iônicos) sintetizados e comparada com os LIs BMIM Cl, BMIM BF₄ e BMIM NTf₂, e o PU de partida. Os PLIs exibiram maior capacidade para capturar CO₂ do que o LI precursor (BMIM Cl) e o PU, indicando que a inserção do cátion imidazolio na cadeia do poliuretano favorece o processo de captura; por outro lado a massa molar do PLI não influenciou significativamente a capacidade de sorção do CO₂. Quando comparados com os LIs BMIM BF₄ e BMIM NTf₂, verificou se que os PLIs possuem maior capacidade de sorção de CO₂ do que o BMIM BF₄, e menor do que a do BMIM NTf₂.

A cinética de sorção de CO₂ nos poli(líquidos iônicos) foi avaliada a uma pressão de CO₂ de 4 bar e 25°C. Nestas condições, os PLIs precisaram de no mínimo 12 horas para atingir o equilíbrio, isto representa uma taxa baixa de sorção de CO₂ quando comparada com a dos PLIs reportadas na literatura, o qual sugere que o mecanismo de captura destes materiais se dá principalmente mediante adsorção na superfície.

A solubilidade do CO₂ foi avaliada nas partículas de PLIs obtidas com menor tamanho e distribuição uniforme, e comparada com os materiais de partida. As partículas apresentaram um aumento significativo na taxa de sorção, pois atingiram o equilíbrio em até uma quarta parte do tempo requerido pelos PLIs.

Os poli (líquidos iônicos) foram avaliados como catalisadores na reação de conversão do CO₂ em carbonatos cíclicos através da reação com o óxido de propileno. Os resultados demonstraram que estes materiais podem ser utilizados como catalisadores, pois possuem boa capacidade de conversão e seletividade, além de ser possível sua separação e reutilização sem perda significativa na capacidade de conversão.

Os resultados do presente trabalho indicam que os poli(líquidos iônicos) sintetizados combinam as características únicas dos líquidos iônicos com as propriedades intrínsecas dos polímeros, logo estes materiais são promissórios para serem empregados nos processos de captura e transformação de CO₂.