



**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, CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DE  
NOVOS LÍQUIDOS IÔNICOS E POLI(LÍQUIDOS IÔNICOS)  
PARA USO EM CAPTURA DE CO<sub>2</sub>**

**TATIANA DE OLIVEIRA MAGALHÃES DA SILVA**  
QUÍMICA INDUSTRIAL E LICENCIADA  
MESTRE EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

**TESE PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE DOUTOR EM ENGENHARIA E  
TECNOLOGIA DE MATERIAIS**

**Porto Alegre  
Outubro, 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, CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DE  
NOVOS LÍQUIDOS IÔNICOS E POLI(LÍQUIDOS IÔNICOS)  
PARA USO EM CAPTURA DE CO<sub>2</sub>**

**TATIANA DE OLIVEIRA MAGALHÃES DA SILVA**

QUÍMICA INDUSTRIAL E LICENCIADA

MESTRE EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

ORIENTADORA: PROF(a). DR(a) Sandra Einloft.

CO-ORIENTADORA: Prof(a). Dr(a) Jeane Dullius.

Tese realizada no Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais (PGETEMA) da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, como requisito final para a obtenção do título de 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  
Outubro, 2012**

*A verdadeira coragem é ir atrás de seus Sonhos,  
Mesmo quando todos dizem que Ele é Impossível...  
...Porque eu sou do tamanho daquilo que sinto,  
que vejo e que faço, e não do tamanho da minha altura.  
(Carlos Drummond de Andrade/Cora Coralina)*

## DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos amores da minha vida, em especial ao meu marido **Felipe**, por todo amor, compreensão, dedicação, ajuda e amizade; e a nossa filha **Laura**, nossa princesa, pois é ela que nos faz perceber a vida com mais leveza e esperança, enfim a vocês por serem tudo na minha vida, sem vocês eu não seria nada. E não poderia deixar de citar pessoas não menos importantes, e sim essenciais na minha vida, meus grandes exemplos, meus pais e amigos: **Edison e Marilu**, pelo incentivo e apoio que sempre me deram, por toda ajuda e dedicação, e por acreditarem em mim. Aos meus irmãos e melhores amigos: **Rodrigo e Wagner**, por sermos este trio sintonizado com a vida, sem vocês ela fica sem graça. Também gostaria de dedicar este trabalho as minhas estrelas, as crianças que me fazem sorrir sempre, meus amores: **Laura**, minha boneca; **Erick**, o amor da madrinha; os sobrinhos amados, **Lívia** e **Nicolas** e os novos afilhados que estão a caminho: **Tomas** e **Gabrielle**, já os amo muito. Para concluir dedico ao meu avô: **Lauro** (*in memoriam*), por incentivar todos na família ao estudo. A minha família e amigos que sempre me apoiaram e acreditaram que chegaria lá.

A todos mencionados, muito obrigada!

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço a todas às pessoas que de alguma forma contribuíram para realização deste trabalho.

Às professoras Sandra e Jeane, minhas orientadoras desde a graduação. À Sandra por toda orientação e dedicação que sempre pude contar, pela confiança, carinho e apoio. À Jeane pela alegria e descontração, sempre presente no dia a dia do laboratório, características de sua pessoa.

À Professora Rosane, pela amizade, carinho, atenção e orientação que me dedicou, sempre disposta ajudar nas minhas dúvidas. Ao Prof. Seferin, a quem sempre pude recorrer em momentos de dúvidas sobre os testes de solubilidade.

Aos professores: Carlos Alexandre, Eleani Maria da Costa, Eurico Cabrita, Marcus Seferin, Rosane Ligabue e Sônia Cabral pela participação nas bancas de projeto e qualificação de tese, pelas valiosas contribuições para melhoria deste trabalho. E aos professores: Eleani Maria da Costa, Katia Bernardo Gusmão e Roberto Fernando de Souza pela participação na banca examinadora final.

Aos colegas que participaram deste projeto: Alexandre, Aline A., Aline P., Bianca, Bruno, Camila, Felipe, Franciele, Jéssica, Marisol, Michele, Nicole, Tiago. Em especial aos amigos Felipe e Fran, que enfrentaram inúmeros problemas com a PTGA, e estiveram sempre dedicados e pacientes para me ajudar e entender minhas angustias e ansiedades, por não desistirem nunca e tentarem até o fim. Também agradeço à Michele e à Marisol, mesmo tendo participado pouco tempo, suas contribuições foram de grande ajuda. E claro, não poderia faltar um agradecimento mais que especial à minha amiga e colega Aline: minha dupla. Agradeço a tudo, a amizade, ao carinho, às risadas, por fazer do dia mais divertido. Obrigada, pelas reações que juntas se tornavam mais fáceis, pelas discussões e por me entender sempre, mesmo sem precisar falar, afinal nos tornamos quase iguais.

A todos os colegas e amigos que fizeram parte do LOR nos anos que fiz parte do laboratório (Aline, Bruno, Camila, Carlos, Claudia, Cris, Deise, Evandro, Fabi, Felipe, Fê Velho, Fê Siqueira, Fê Melo, Franciele, Guilherme, Jonas, Ju, Leo, Lika, Mano, Manu, Marisol, Michele, Mireli, Muri, Natacha, Natália, Rafa, Rê, Suelen, Tassi, Thuany, Vanessa, Vá, Vitória, Vivis, Wesley... entre outros, não menos importantes), pela amizade, apoio, ajudas e também pelas divertidas festas no laboratório e fora dele. Em especial às amigas Emanuelli e Renata, pelo carinho e enorme apoio.

A todos os funcionários da Faculdade de Química pela colaboração no desenvolvimento deste trabalho, em especial a Lu, Nilza e Beto, por sempre estarem dispostos a ajudar.

Agradeço à Petrobras pelo financiamento do projeto, principalmente a Sonia por acreditar e apostar na nossa equipe (PUCRS, UNL e UFRGS), e ao Eurico pelos valiosos ensinamentos de RMN. À PUCRS pela bolsa no início do doutorado, e depois pelo desconto de funcionária.

Ao PGETEMA, FAQUI, CEPAC e CEMM da PUCRS, pela estrutura oferecida. À Joice da UFRGS, pelas análises de RMN, dando atenção e prioridade quando pedido.

À Universidade Feevale, e as Profs. Cláudia e Edinea, que acreditaram em minha capacidade, mesmo antes de defender o doutorado. As profs. Vanusca, Viviane e Juliana, amigas de antes da Feevale. A Joana, monitora da Química Experimental, sempre muito prestativa. E também aos alunos que souberam compreender sua professora e fizeram somar minhas expectativas e experiência profissional.

As Girls e seus respectivos: Vá e Gil, Vivis e Leo, Aline e Leandro, Manu e Bruno, Rê e Allan, pela amizade, pelos nossos encontros e preocupação comigo nos momentos difíceis. E claro as crianças deste grupo de amigos: Nicolas, Laura e Tomas. Amizades de trabalho, que se tornaram um grupo fora dele, e até compadres nos tornamos.

Aos amigos de uma vida inteira Deise e Daia, e aos amigos que adquiri pelo Felipe: Ana e Guito, a vocês que sei estarão lá em todos os momentos, de festas e naqueles difíceis também.

A toda minha família da qual me orgulho muito de fazer parte, pelo apoio incondicional e por, além de sempre acreditarem no meu sucesso, entenderem a minha ausência para realização deste sonho. Não posso deixar de citar meu amor: Felipe; minha boneca: Laura; meus exemplos: Edison e Marilu; Meus irmãos e amigos: Rô e Wagner; Minhas cunhadas e cunhado Cá, Jacy, Guto e Ná; minha sogra Isaura; meus sorrisos: Erick, Livia e Gabrielle; E avós, tios, padrinhos, primos todos muito importantes na minha vida. E um agradecimento muito especial a minha mãe que se multiplicou para me ajudar na reta final. Fez de um tudo para cuidar da Laura e eu poder me dedicar mais. E ao Felipe, que aturou meus medos, dificuldades e estresses na reta final, e mesmo assim estava sempre ao meu lado, disposto a ajudar, te amo.

E não poderia faltar: Deus, a Boa Mãe e São Marcelino Champagnat por me proteger sempre, mesmo nos tombos que a vida me deu, afinal eu estou aqui firme e forte.



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

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DE NOVOS  
LÍQUIDOS IÔNICOS E POLI (LÍQUIDOS IÔNICOS) PARA  
USO EM CAPTURA DE CO<sub>2</sub>**

**CANDIDATA: TATIANA DE OLIVEIRA MAGALHÃES DA SILVA**

Esta Tese de Doutorado foi julgada para obtenção do título de DOUTOR 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. JEANE ESTELA DE LIMA DULLIUS - CO-ORIENTADORA

**BANCA EXAMINADORA**

  
DRA. KATIA BERNARDO GUSMÃO - DO INSTITUTO DE QUÍMICA – UFRGS

  
DR. ROBERTO FERNANDO DE SOUZA - DO INSTITUTO DE QUÍMICA – UFRGS

  
DRA. ELEANI MARIA DA COSTA - DO PGETEMA/FENG - PUCRS

**PUCRS**

**Campus Central**  
Av. Ipiranga, 6661 - P. 30 - sala 103 - CEP: 90619-900  
Fone: (51) 3353-4059 - Fax (51) 3320 - 3625  
E-mail: [engenharia.pg.materiais@pucrs.br](mailto:engenharia.pg.materiais@pucrs.br)  
[www.pucrs.br/feng/pos](http://www.pucrs.br/feng/pos)



## SUMÁRIO

<b>DEDICATÓRIA</b> .....	<b>4</b>
<b>AGRADECIMENTOS</b> .....	<b>5</b>
<b>SUMÁRIO</b> .....	<b>9</b>
<b>LISTA DE FIGURAS</b> .....	<b>11</b>
<b>LISTA DE TABELAS</b> .....	<b>15</b>
<b>LISTA DE QUADROS</b> .....	<b>17</b>
<b>LISTA DE SÍMBOLOS, SIGLAS E ABREVIATURAS</b> .....	<b>18</b>
<b>RESUMO</b> .....	<b>22</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>23</b>
<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	<b>24</b>
<b>2. OBJETIVOS</b> .....	<b>26</b>
<b>2.1. Objetivos Específicos</b> .....	<b>26</b>
<b>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>28</b>
<b>3.1. Tecnologias para Captura</b> .....	<b>31</b>
3.2.1. Poli(Líquidos Iônicos) – p(LI)s.....	48
<b>3.3. Solubilidade nos Lis</b> .....	<b>52</b>
<b>3.4. Solubilidade dos p(LI)s</b> .....	<b>61</b>
<b>4. METODOLOGIA</b> .....	<b>67</b>
<b>4.1. MATERIAIS E REAGENTES UTILIZADOS</b> .....	<b>67</b>
<b>4.2. SÍNTESE DOS LÍQUIDOS IÔNICOS E SUAS MODIFICAÇÕES</b> .....	<b>69</b>
4.2.1. Síntese de cloretos dos sais de imidazólio .....	70
4.2.2. Troca do íons cloretos pelos ânions [NTf <sub>2</sub> ] <sup>-</sup> .....	71
4.2.3. Síntese dos poli(líquidos iônicos).....	72
<b>4.3. CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS OBTIDOS NAS SÍNTESES</b> .....	<b>78</b>
<b>4.4. MEDIDAS DE SOLUBILIDADE DO CO<sub>2</sub> NOS LÍQUIDOS IÔNICOS SINTETIZADOS</b> .....	<b>79</b>
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	<b>86</b>
<b>5.1. Reações de Sínteses e caracterizações dos Produtos</b> .....	<b>86</b>
5.1.1. Resultados quanto a estrutura dos Lis e p(LI)s .....	88
5.1.2. Resultados quanto ao comportamento térmico dos Lis e p(LI)s .....	100

5.1.3. Resultados quanto à morfologia dos p(LI)s.....	102
5.2. Resultados de Solubilidade do CO <sub>2</sub> nos produtos sintetizados .....	105
<b>6. CONCLUSÕES .....</b>	<b>118</b>
<b>7. PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>120</b>
<b>8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>121</b>
<b>9. PUBLICAÇÕES.....</b>	<b>130</b>
<b>ANEXO A – ESPECTROS DE IV DAS CALIBRAÇÕES DO HDI: .....</b>	<b>131</b>
<b>ANEXO B – ESPECTROS DE IV DAS CALIBRAÇÕES DO TMXDI:.....</b>	<b>132</b>
<b>ANEXO C – ESPECTROS DE IV DOS LIS:.....</b>	<b>133</b>
<b>ANEXO D – ESPECTROS DE IV DOS P(LI)s: .....</b>	<b>134</b>
<b>ANEXO E – ESPECTROS DE RMN-<sup>1</sup>H DOS SOLVENTES: .....</b>	<b>139</b>
<b>ANEXO F – ESPECTROS DE RMN-<sup>1</sup>H DOS LIS: .....</b>	<b>140</b>
<b>ANEXO G – ESPECTROS DE RMN-<sup>1</sup>H DOS P(LI)s: .....</b>	<b>143</b>
<b>ANEXO H – ESPECTROS DE IV DAS SOLUÇÕES DE AMINAS:.....</b>	<b>150</b>

## LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1. Aumento da concentração Global de CO <sub>2</sub> e as variações de temperatura ocasionadas. ....	29
Figura 3.2. Cunhas de estabilização propostas para a redução da concentração atmosférica de CO <sub>2</sub> . ....	31
Figura 3.3 Tecnologias para Captura de CO <sub>2</sub> . ....	32
Figura 3.4. Tempo para comercialização de novos materiais para Captura de CO <sub>2</sub> , bem como as tecnologias que podem ser aplicadas a cada material. ...	35
Figura 3.5. Representações das estruturas químicas, quanto ao par de elétrons do nitrogênio.....	37
Figura 3.6. Mecanismo de reação de aminas com CO <sub>2</sub> em planta de captura.....	38
Figura 3.7. Planta industrial para absorção de CO <sub>2</sub> usando MEA.....	39
Figura 3.8. Estudo do ciclo de vida de planta de captura pós-combustão usando diferentes solventes. ....	40
Figura 3.9. Curva de absorção de CO <sub>2</sub> em MEA.....	41
Figura 3.10 Capacidade de absorção molar de CO <sub>2</sub> a pressões inferiores e superiores a 1 bar. ....	42
Figura 3.11. Os primeiros líquidos iônicos documentados.....	43
Figura 3.12. Cátions e ânions amplamente estudados nas sínteses de LIs.....	44
Figura 3.13. Estrutura de alguns poli(líquidos iônicos).....	48
Figura 3.14. Estrutura de alguns líquidos iônicos comerciais.....	50
Figura 3.15. Reação de formação do poliuretano. ....	51
Figura 3.16. Catalisadores comerciais utilizados na síntese de uretanos.....	51
Figura 3.17. Solubilidade em [bmim][PF <sub>6</sub> ]: a) de diferentes gases a 25 °C; b) do CO <sub>2</sub> a diferentes temperaturas. ....	53

Figura 3.18. Solubilidade de CO <sub>2</sub> em diversos LIs sob Pressões e Temperaturas diferentes.....	54
Figura 3.19. a) Solubilidade do CO <sub>2</sub> em diversos LIs a 25 °C; b) solubilidade de diversos gases no LI: [bmim][NTf <sub>2</sub> ] a 25 °C.....	54
Figura 3.20. Solubilidade no LI: [hmim][NTf <sub>2</sub> ] para diferentes gases.....	55
Figura 3.21. a) Solubilidade de diversos gases em [hmpy][NTf <sub>2</sub> ]; b) Comparação do calor de absorção na reação do CO <sub>2</sub> em vários solventes.....	56
Figura 3.22. a) Solubilidade de CO <sub>2</sub> em diversos LIs a 25 °C; b) Solubilidade do CO <sub>2</sub> em [hmim][NTf <sub>2</sub> ] a diferentes temperaturas.....	57
Figura 3.23. Solubilidade do CO <sub>2</sub> no LI: [bmim][NTf <sub>2</sub> ] em diferentes temperaturas e pressões.....	58
Figura 3.24. Solubilidade para os diferentes LIs a temperatura de 35 °C. ....	59
Figura 3.25. Solubilidade do [bmim][BF <sub>4</sub> ] em diferentes temperaturas: 25 °C, 35 °C e 50 °C. ....	60
Figura 3.26. Esquema de montagem do sistema da célula de equilíbrio com janela de safira.....	60
Figura 3.27. Comparação entre métodos para medida da solubilidade de CO <sub>2</sub> em [bmim][BF <sub>4</sub> ] a temperatura de 25 °C. ....	61
Figura 3.28. Solubilidade do CO <sub>2</sub> nos p(LI)s: a) P[VBtMA][BF <sub>4</sub> ], b) P[MATMA][BF <sub>4</sub> ], c) bisfenol-A polisulfona, a diferentes temperaturas e pressões d) comparação da solubilidade do CO <sub>2</sub> nos diferentes p(LI)s e bisfenol-A polisulfona, a várias pressão e temperatura de 35°C.....	62
Figura 3.29. Absorção de CO <sub>2</sub> em função do tempo (0,79 bar de CO <sub>2</sub> , a 22 °C) nos polímeros (PVBtI, PVBtH, PBtI), seus monômeros (VBtI, VBtH, BtI), e em um líquido iônico [bmim][BF <sub>4</sub> ]. ....	63
Figura 3.30. Solubilidade de CO <sub>2</sub> em poli(líquidos iônicos) (22 °C). ....	63
Figura 3.31. Estruturas dos monômeros dos poli(líquidos iônicos) estudados.....	64
Figura 3.32. Imagem de MEV dos poli(líquidos iônicos): P[VBtMA][BF <sub>4</sub> ] e P[MATMA][BF <sub>4</sub> ]. ....	64

Figura 3.33. Sorção de diferentes gases em diferentes poli(líquidos iônicos. (a)CO <sub>2</sub> , (b)H <sub>2</sub> (c)N <sub>2</sub> em p(LI)s base em P[DADMA][Cl], e (d)CO <sub>2</sub> , (e)N <sub>2</sub> em p(LI)s base em P[VBtMA][Cl].	65
Figura 4.1. Cloretos de dialquilimidazólio.	69
Figura 4.2. Esquema de montagem para síntese dos cloretos de dialquilimidazólio.	70
Figura 4.3. Sistema reacional para síntese dos PUs.	75
Figura 4.4. (a) Etapas de síntese dos poliânions, exemplificado pelo PUA-02a.	76
Figura 4.4. (b) Etapas de síntese dos polications, exemplificado pelo PUC-02c.	76
Figura 4.5. Espectro de IV da redução do teor de NCO livre durante a formação de um polímero aniônico, exemplificado pelo PUA-02.	77
Figura 4.6. Curva de calibração (absorbância normalizada de NCO x concentração de NCO).	78
Figura 4.7. Microbalança de suspensão magnética (PTGA) utilizada nos testes de solubilidade.	80
Figura 4.8. Princípio básico de funcionamento da PTGA.	81
Figura 4.9. Sistema experimental para medidas de solubilidade, via PTGA.	82
Figura 4.12. Esquema de montagem do sistema da célula de equilíbrio com janela de safira.	85
Figura 5.1. Espectro de IV do LI [bmim][NTf <sub>2</sub> ].	88
Figura 5.2. Espectro de IV dos p(LI)s PUA-02, PUA-02a e PUA-02b.	91
Figura 5.3. Espectro de RMN- <sup>1</sup> H do LI [bmim][NTf <sub>2</sub> ].	93
Figura 5.4. Espectro de IV do p(LI) PUA-02a.	96
Figura 5.5. Micrografias nos diferentes p(LI)s, com aumento de 500 vezes.	103
Figura 5.6. Micrografias dos diferentes p(LI)s, com aumento de 250 vezes.	104
Figura 5.7. Comparação entre as medidas de solubilidade de CO <sub>2</sub> em [bmim][NTf <sub>2</sub> ] a temperatura de 25 °C, realizadas na PTGA e com os métodos descritos na literatura em uma IGA.	105

Figura 5.8. Solubilidade para os diferentes LIs a temperatura de 25 °C. ....	106
Figura 5.9. Análise do tempo de absorção de CO <sub>2</sub> A pressão de 1 bar e temperatura de 25°C. ....	108
Figura 5.10. Solubilidade dos LIs em comparação as soluções de aminas, a temperatura de 25 °C. ....	109
Figura 5.11. Solubilidade a temperatura de 25 °C dos LIs em comparação com os p(LI)s. ....	110
Figura 5.12 Solubilidade de CO <sub>2</sub> a temperatura de 25 °C nos poli(líquidos iônicos), na comparação entre os polióis.....	111
Figura 5.13 Capacidade de absorção/sorção de CO <sub>2</sub> a temperatura de 25 °C dos poli(líquidos iônicos), expressos em g CO <sub>2</sub> /g polímero, na comparação entre os polióis. ....	112
Figura 5.14 Capacidade de absorção/sorção de CO <sub>2</sub> a temperatura de 25 °C dos poli(líquidos iônicos), expressos em mL CO <sub>2</sub> /mL polímero, na comparação entre os polióis.....	112
Figura 5.15 Capacidade de absorção/sorção de CO <sub>2</sub> a temperatura de 25 °C dos poli(líquidos iônicos), expressos em g CO <sub>2</sub> /g polímero, na comparação entre os diisocianatos.....	113
Figura 5.16 Capacidade de absorção/sorção de CO <sub>2</sub> a temperatura de 25 °C dos poli(líquidos iônicos), expressos em g CO <sub>2</sub> /g polímero, na comparação entre poliânios e policátions. ....	114
Figura 5.17. Repetibilidade dos ensaios de solubilidade de CO <sub>2</sub> no p(LI): PUA-02a.	115
Figura 5.18. Comparação entre as medidas de solubilidade de CO <sub>2</sub> no p(LI): PUA-02a com outros p(LI)s descritos na literatura (Bhavsar, Kumbharkar, e Kharul, 2012).....	116
Figura 5.19 Testes de solubilidade de CO <sub>2</sub> nos p(LI)s, exemplificado pelo PUA-02b, realizados na célula de equilíbrio. ....	117

## LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1. Principais Processos Industriais Emissores de CO <sub>2</sub> .....	30
Tabela 3.2 Propriedades gerais dos Líquidos iônicos. ....	45
Tabela 3.3 Valores experimentais da constante de Henry, entalpia e entropia de absorção para os diferentes LIs em diferentes temperaturas. ....	55
Tabela 3.4 Valores experimentais de densidade a pressão atmosférica entre 20 a 142 °C. ....	57
Tabela 3.5 Valores da Constante de Henry para os líquidos iônicos comerciais. ....	58
Tabela 3.6 Valores da Constante de Henry para os líquidos iônicos na PTGA a 35 °C. ....	59
Tabela 4.1 Gases utilizados nos processos de síntese, caracterização e testes de solubilidade. ....	67
Tabela 4.2. Reagentes utilizados nos processos de síntese e caracterização dos LIs.	68
Tabela 4.3 Solventes utilizados nos processos de síntese. ....	69
Tabela 4.4. Dados reacionais para sínteses dos cloretos. ....	70
Tabela 4.5. Dados reacionais para troca dos ânions [NTf <sub>2</sub> ]-. ....	72
Tabela 5.1 Atribuições para os espectros de IV para os líquidos iônicos.....	89
Tabela 5.2 Concentração de NCO livre nas reações de síntese dos polímeros, por IV.....	90
Tabela 5.3 Atribuições para os espectros de IV para os poli(líquidos iônicos).....	92
Tabela 5.4 Atribuições para os espectros de RMN- <sup>1</sup> H para os líquidos iônicos.....	94
Tabela 5.5 Atribuições para os espectros de RMN dos poli(líquidos iônicos). ....	96
Continuação Tabela 5.5 Atribuições para os espectros de RMN dos poli(líquidos iônicos).....	97
Continuação Tabela 5.5 Atribuições para os espectros de RMN dos poli(líquidos iônicos).....	98

Tabela 5.6 Massa molar dos polímeros formados nas reações. ....	99
Tabela 5.7 Temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), ponto de fusão ( $T_m$ ) e degradação (%) dos líquidos iônicos. ....	101
Tabela 5.8 Temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), ponto de fusão ( $T_m$ ) e degradação (%) dos poli(líquidos iônicos).....	101
Tabela 5.9 Valores da Constante de Henry para os líquidos iônicos, à 25 °C. ....	107
Tabela 5.10 Valores da Constante de Henry para os diferentes LIs e soluções de aminas.....	109



## LISTA DE QUADROS

Quadro 3.1. Comparação entre absorventes químicos e físicos.....	36
Quadro 4.1. Denominações dos poliuretanos aniônicos e catiônicos. ....	73
Quadro 4.2. Reagentes das reações dos poliuretanos aniônicos e catiônicos. ....	74
Quadro 5.1 (a) Produtos das reações de síntese dos Lis e dos poliuretanos aniônicos e catiônicos. ....	86
Quadro 5.1 (b) Produtos das reações de síntese dos Lis e dos poliuretanos aniônicos e catiônicos. ....	87

## LISTA DE SÍMBOLOS, SIGLAS E ABREVIATURAS

$v$	Deformação axial
$\delta_{as}$	Deformação angular assimétrica
$\bar{\nu}$	Número de onda
[bmim][BF <sub>4</sub> ]	Tetrafluoroborato de 1-Butil-metilimidazólio
[bmim][CF <sub>3</sub> COO]	Trifluoroacetato de 1-Butil-metilimidazólio
[bmim][Cl]	Cloreto de 1-Butil-metilimidazólio
[bmim][PF <sub>6</sub> ]	Hexafluorofosfato de 1-Butil-metilimidazólio
[dmbmim][Cl]	Cloreto de 1-(3,3-dimetilbutil)-3-metilimidazólio
[dmbmim][NTf <sub>2</sub> ]	bis[(trifluorometil) sulfonil] amida de 1-(3,3-dimetilbutil)-3-metilimidazólio
[hmim][NTf <sub>2</sub> ]	bis[(trifluorometil) sulfonil] amida de hexametilimidazólio
[hmpy][NTf <sub>2</sub> ]	bis[(trifluorometil) sulfonil] amida de hexametilpiridina
[MATMA][BF <sub>4</sub> ]	Tetrafluoroborato de metacrilatotrimetilamônio
[VBTMA][BF <sub>4</sub> ]	Tetrafluoroborato de vinilbenziltrimetilamônio
<sup>1</sup> H-NMR	<i>Nuclear Magnetic Resonance proton</i>
A	Absorbância
A1	Alcanolamina secundária heterocíclica
A2	Alcanolamina terciária de cadeia curta
AMPD	2-amino-2-metil-1,3-propanodiol
ATR	Acessório de refletância atenuada total (do inglês, <i>Attenuated total reflectance accessory</i> )
BSM	Balança de Suspensão Magnética
BT	Banho termostatizado
BV	Bomba de vácuo
d	Dupleto
DABCO	1,4-diazo-biciclo-[2,2,2]-octano

DBTDL	Dibutil dilaurato de estanho (IV)
dd	Duplo-dupleteo
DEA	Dietanolamina
DMBA	Ácido dimetilol butanóico
DMF	Dimetil-formamida
DMPEG	Polietilenoglicol dimetil-ésteres
DMSO d <sub>6</sub>	Dimetilsulfóxido hexadeuterado
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial (do inglês, <i>Differential scanning calorimetry</i> )
dt	Duplo-tripleteo
EG	Entrada de gás
FTIR	Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (do inglês, <i>Fourier transform infrared spectroscopy</i> )
GPC	<i>Gel permeation chromatography</i>
GtC/a	Giga tonelada de carbono por ano
<i>H</i>	Constante de Henry
HDI	Hexametileno diisocianato
<i>IFP</i>	<i>Institut Français du Pétrole</i>
IGA	Microbalança gravimétrica inteligente (do inglês, <i>Intelligent Gravimetric Analyser</i> )
IPCC	Painel Intergovernamental sobre Mudança do Clima (do inglês, <i>Intergovernmental Panel on Climate Change</i> )
IV	Infravermelho
K*/PZ	Carbonato de potássio
KS-1	Mistura de MEA
LIs	Líquidos iônicos
m	Multipleteo
M	Manômetro
MDEA	Metildietanolamina

MEA	Monoetanolamina
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
Mn	Massa numérica média.
<i>m</i> -TMXDI	<i>m</i> -tetrametilxileno diisocianato
Mw	Massa ponderal média
<i>p(IL)s</i>	<i>Poly(Ionic Liquid)s</i>
p(LI)s	Poli(Líquidos iônicos)
P[MATMA][BF <sub>4</sub> ]	Tetrafluoroborato de Poli(metacrilatotrimetilamônio)
P[VBTMA][BF <sub>4</sub> ]	Tetrafluoroborato de Poli(vinilbenziltrimetilamônio)
PTGA	Microbalança termogravimétrica por Suspensão Magnética de alta pressão e alta precisão Rubotherm (do inglês <i>Pressure and Temperature Gravimetric Analyzer</i> )
PTMG1000	Politetrametilenoglicol-1000
PU	Poliuretanos
PUA-0X	Poliuretano aniônico
PUA-0Xa	Poliânion, tendo como contra cátion [bmim] <sup>+</sup>
PUA-0Xb	Poliânion, tendo como contra cátion [dmbmim] <sup>+</sup>
PUA-0Xc	Policátion, tendo como contra ânion [NTf <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>
R	Grupo alquil
RMN - <sup>1</sup> H	Ressonância Magnética Nuclear de hidrogênio
ROH	Grupo álcool
RPM	Rotações por minuto
<i>RTILs</i>	<i>Room temperature ionic liquids</i>
s	Simpleto
t	Tripleto
τ	Transmitância
T	Trap
TDI	Tolueno-diisocianato

$T_g$	Temperatura de transição vítrea
$T_m$	Temperatura de fusão
$x_{CO_2}$	Fração molar de $CO_2$
$^xJ_{HH}$	Constante de acoplamento spin-spin
$\Delta H_{abs}$	Entalpia de absorção

## RESUMO

MAGALHÃES, Tatiana de Oliveira. **Síntese, Caracterização e Avaliação de Novos Líquidos Iônicos e Poli(Líquidos Iônicos) para Uso em Captura de CO<sub>2</sub>**. Porto Alegre. 2012. Tese. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL.

Os processos para captura de CO<sub>2</sub>, na sua maioria, baseiam-se na absorção química por soluções de aminas, apesar desta técnica promover a separação eficiente do CO<sub>2</sub>, esta possui desvantagens como a perda de aminas voláteis e a sua degradação. São estudadas alternativas para a captura de carbono e os líquidos iônicos (LIs) e poli(líquidos iônicos) - p(LI)s são apontados na literatura como materiais com capacidade de solubilizar gases. Nestes estudos o CO<sub>2</sub> apresenta alta solubilidade em comparação com outros gases, demonstrando ser uma alternativa para as técnicas de captura de carbono já utilizadas industrialmente, visando a mitigação dos impactos ambientais. Este trabalho tem por objetivo sintetizar e caracterizar novos poli(líquidos iônicos), e verificar a solubilidade do CO<sub>2</sub> nestes produtos, comparando com LIs modificados e p(LI)s já apresentados na literatura. As sínteses dos p(LI)s foram baseadas em poliuretânos, por estes apresentarem estruturas altamente nitrogenadas. Os materiais sintetizados foram caracterizados quanto a sua estrutura, composição, estabilidade térmica e morfologia por técnicas de IV, RMN-<sup>1</sup>H, TGA, DSC, GPC e MEV. As medidas de solubilidade de CO<sub>2</sub> foram determinadas empregando uma microbalança termogravimétrica de alta pressão (PTGA), na temperatura de 25 °C, bem como em uma célula de equilíbrio para verificação da integridade das amostras durante os testes de solubilidade. Neste estudo foi observado melhores capacidades de absorção dos p(LI)s em relação aos LIs, demonstrando estarem compatíveis com a literatura, sendo o PUA-02a o que apresentou melhores resultados, promissores para uso em captura de CO<sub>2</sub>.

Palavras-Chaves: Líquidos Iônicos, Poli(Líquidos Iônicos), Imidazol, Captura de CO<sub>2</sub>.

## ABSTRACT

MAGALHÃES, Tatiana de Oliveira. **Synthesis, Characterization and Evaluation of New Room Temperature Ionic Liquids and Poly(Ionic Liquid)s for Use in Capture of CO<sub>2</sub>**. Porto Alegre. 2012. PhD Thesis. Pos-Graduation Program in Materials Engineering and Technology, PONTIFICAL CATHOLIC UNIVERSITY OF RIO GRANDE DO SUL.

Commercial processes to capture CO<sub>2</sub>, are mostly, are based on chemical absorption by amine solutions, though this technique promotes the efficient CO<sub>2</sub> separation this has disadvantages such as loss of volatile amines and their degradation. Alternatives have been studied for carbon capture and ionic liquids (RTILs) and poly (ionic liquids) - p(IL)s, are indicated in the literature as materials with a capacity to solubilize gases. In these studies CO<sub>2</sub> shows has a high solubility in comparison to other gases, proving to be an alternative to carbon capture techniques already used industrially, in order to mitigate environmental impacts. This work aims to synthesize and characterize new poly(ionic liquid)s, and verify the CO<sub>2</sub> solubility in these products, compared with modified RTILs and p(IL)s already presented in the literature. The p(IL)s synthesis were based on polyurethanes, because they present structures highly nitrogenous. The synthesized materials were characterized according to its structure, composition, thermal stability, and morphology by techniques such as FTIR, <sup>1</sup>H-NMR, TGA, DSC, GPC and SEM. The CO<sub>2</sub> solubility measurements were determined using a thermogravimetric microbalance high pressure (PTGA) at 25 °C, as well as in a equilibrium cell for verifying the integrity of samples during the tests of solubility. In This study was observed better absorption capacity of the p(LI)s compared to the RTILs, demonstrating to be compatible with the literature, and the PUA-02a presented the best results, promising ones for use in CO<sub>2</sub> capture.

Key-words: Ionic Liquids, Poly(Ionic Liquid)s, imidazolium, CO<sub>2</sub> capture.

## 1. INTRODUÇÃO

O interesse científico e tecnológico na área de captura e armazenamento de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), devido ao aumento das concentrações de CO<sub>2</sub> na atmosfera, tem resultado na busca por novas tecnologias e materiais para mitigação dos impactos ambientais. Atualmente, as aminas são empregadas comercialmente como solventes para captura de CO<sub>2</sub>, contudo, estudos de novos solventes mais eficientes e de menor custo para uso na captura de CO<sub>2</sub> são extremamente importantes. Os Líquidos iônicos e poli(líquidos iônicos), devido às suas propriedades, são excelentes candidatos para substituírem as aminas, as quais são atualmente os materiais mais utilizados industrialmente para captura de CO<sub>2</sub>.

O uso de sais a base imidazólio para síntese de LIs provém do início da década de 1980 (Wilkes *et al.*, 1982), tendo diversas aplicações na área da Química, como solventes, catalisadores, eletroquímica, entre outros.

A literatura (Figuerola *et al.*, 2008; Anthony, Maginn e Brennecke, 2002; Cadena, 2004; Jacquemin *et al.*, 2007; Kim *et al.*, 2005; Blasig, 2007; Shin *et al.*, 2008; Raeissi e Peters, 2009; Sistla; Jain e Khanna, 2012; Tang *et al.*, 2005a) tem mostrado que tanto os LIs como os p(LI)s são materiais promissores para a captura de CO<sub>2</sub>, como solventes para absorção deste gás de efeito estufa. Há, portanto, necessidade de aprimoramento na área para um melhor conhecimento destes processos de absorção, realizando estudos das propriedades físico-químicas destes novos materiais, a fim de modificar suas estruturas, obtendo solventes com maior eficiência para absorção de CO<sub>2</sub>. Entre as tecnologias estudadas para este fim, a absorção de CO<sub>2</sub> por líquidos como soluções de aminas é uma das mais conhecidas. Apesar disto, esta tecnologia tem desvantagens, como a degradação das aminas, a corrosão dos equipamentos da planta industrial, entre outros.



Neste cenário, o presente trabalho propõe a síntese de novos líquidos iônicos e poli(líquidos iônicos) de estruturas uretânicas, bem como a caracterização destes, quanto a sua estrutura e propriedades, e a avaliação da solubilidade frente ao CO<sub>2</sub>, e comparar quanto a solubilidade os novos materiais sintetizados, com a tecnologia já utilizada (soluções de aminas), e aos líquidos iônicos base imidazolium, amplamente discutidos na literatura, bem como comparar estes novos materiais com os p(LI)s já apresentados na literatura.

## 6. CONCLUSÕES

Através da caracterização por espectroscopia de IV e de RMN-<sup>1</sup>H, dos líquidos iônicos e poli(líquidos iônicos) sintetizados: [bmim][Cl], [bmim][NTf<sub>2</sub>], [dmbmim][Cl] e [bmim][NTf<sub>2</sub>], bem como os polímeros: poliânions e polications, se comprovou a estrutura química dos compostos e sua pureza, e também determinar algumas propriedades destes materiais, como temperaturas de transição vítrea e de fusão, e degradação térmica, por análises de DSC e TGA.

Os polímeros sintetizados apresentaram massa molar média (Mn) variando entre 950 e 4626 g/mol, obtidos pela variação do uso de diisocianatos (HDI e TMXDI) com poliól PTMG de diferentes massas molares (2000 e 1000 g/mol).

A partir da comparação entre a microbalança termogravimétrica, método aplicado para medidas de solubilidade de CO<sub>2</sub> em líquidos iônicos, com os dados da literatura, foi possível observar que a PTGA se apresenta como técnica eficiente para estudo de absorção/sorção de gases.

Os líquidos iônicos sintetizados no presente trabalho se mostraram com capacidade de solubilizar o CO<sub>2</sub>. Sendo observados dados na temperatura de 25 °C e pressão de 10 bar, para o [bmim][NTf<sub>2</sub>]  $x_{CO_2} = 0,26$ , valor que se mostra semelhantes ao encontrado na literatura. Para o líquido iônico [dmbmim][NTf<sub>2</sub>] não há estudos de solubilidade de CO<sub>2</sub> na literatura, sendo na análise dos resultados este LI apresentou maior solubilidade,  $x_{CO_2} = 0,27$ , sendo competitivo com os LIs apresentados na literatura para uso em captura de CO<sub>2</sub>.

Outro fato importante é a possível reutilização tanto dos líquidos iônicos, como dos poli(líquidos iônicos) nos processos de absorção/sorção de CO<sub>2</sub>, pois os

materiais sintetizados retornam a massa inicial ao final do experimento, após vácuo e aquecimento.

Os LIs quando comparados as soluções de aminas demonstraram comportamento diferente, evidenciado pelo fato de que as soluções de amina absorvem o  $\text{CO}_2$  até um limite, além de apresentarem muitos impactos ambientais. Enquanto que os LIs além de serem regenerados e reutilizados no processo de captura, mostraram solubilidades competitivas.

Os poli(líquidos iônicos) estudados neste trabalho apresentaram maior capacidade de sorção/absorção frente ao  $\text{CO}_2$ , que os líquidos iônicos, fato que se mostra coerente com a literatura.

Dentre os polilíquidos iônicos estudados os poliânions apresentaram melhores solubilidades do  $\text{CO}_2$ , que os polications, aspecto muito importante, ao ineditismo deste trabalho, visto que na literatura, são apresentados estudos com polications.

O poliânion que apresentou melhores resultados foi o PUA-02a, sintetizado a partir do HDI e PTMG de massa 2000 g/mol, sendo caracterizado como alternativa potencial para uso para captura de  $\text{CO}_2$ .

## 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANDERSON, J. L.; DIXON, J. K.; BRENNECKE, J. F. Solubility of CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, O<sub>2</sub>, and N<sub>2</sub> in 1-Hexyl-3-methylpyridinium Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide: Comparison to Other Ionic Liquids. **Accounts Of Chemical Research**. v. 40, n. 11, p.1208-1216, 2007.

ANDERSON, J. L.; DIXON, J. K.; BRENNECKE, J. F.; MAGINN, E. J. Ionic liquids for selective gas separations *in*: **2006 EUCHEM CONFERENCE - ON MOLTEN SALTS & IONIC LIQUIDS**. Hammamet, Tunisia 16-22 September 2006b.

ANDERSON, J. L.; DIXON, J. K.; MAGINN, E. J.; BRENNECKE, J. F. Measurement of SO<sub>2</sub> Solubility in Ionic Liquids. **J. Phys. Chem. B**, v. 110, n. 31, p. 15059-15062, 2006a.

ANOUT, 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 Sistem. **Journal Chemistry Thermodynamics**, v.41, p. 799-808, 2009.

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

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

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

AQUINO, Aline Scaramuzza. Estudos de Solubilidade de CO<sub>2</sub> em Líquidos Iônicos Formados pelo Cátion Dialquilimidazólio e Diferentes Ânions. Porto Alegre. 2010. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais). PUCRS, Brasil.

BACHU, S.; ADAMS, J. J. Sequestration of CO<sub>2</sub> in geological media in response to climate change: capacity of deep saline aquifers to sequester CO<sub>2</sub> in solution. **Energy Conversion and Management**, v. 44, p. 3151-3175, 2003.

- BEDELL, S. A. Oxidative degradation mechanisms for amines in fuel gas capture. **Energy Procedia**, v. 1, p. 771-778, 2009
- BENSON, S. M. "Overview of Geologic Storage of CO<sub>2</sub>" Carbon Dioxide Capture for Storage in Deep Geologic Formations – Results from the CO<sub>2</sub> Capture Project. **Storage of Carbon Dioxide with Monitoring and Verification**, Elsevier Publishing, v.2, p. 665-672, 2005.
- BERNACCA, Gillian et al. Hydrodynamic function of polyurethane prosthetic heart valves: influences of Young's modulus and leaflet thickness. **Biomaterials**, v. 23, n. 1, p. 45-50, janeiro 2002.
- BHAVSAR, R. S.; KUMBHARKAR, S. C.; KHARUL, U. K. Polymeric ionic liquids (PILs): Effect of anion variation on their CO<sub>2</sub> sorption. **Journal of Membrane Science**. v. 389, p. 305–315, 2012.
- BILLMEYER, F. W. **Textbook of Polymer Science**. New York: John Wiley & Sons, 1984, 578 p.
- BLANCHARD, L. A. L.; HANCU, D.; BECKMAN, E. J.; BRENNECKE, J.F. Green processing using ionic liquids and CO<sub>2</sub>. *Nature*. v. 399 p.28, 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. **Fluid Phase Equilibria**. v. 256, n. 1-2, p. 75-80, 2007.
- BOCK, M. Polyurethanes for Coatings. Hannover, Germany: Ulrich Zorll, 2001, 237 p.
- BRENNECKE, J.F.; GURKAN, B.E. Ionic liquids for CO<sub>2</sub> capture and emission reduction. *J. Phys. Chem. Lett.* V.1. p. 3459, 2010.
- 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.
- BRYANT, E. Climate Process and Change. New York: Cambridge University Press, 1997. 225p. Disponível em: [http://books.google.com.br/books?id=jyD4sBCg11EC&printsec=frontcover&dq=climat+process+and+change&client=firefox-a&sig=Kp2rQNhPYL0Q5FVZ\\_EBmV-2I](http://books.google.com.br/books?id=jyD4sBCg11EC&printsec=frontcover&dq=climat+process+and+change&client=firefox-a&sig=Kp2rQNhPYL0Q5FVZ_EBmV-2I)>. Acesso em 14/05/2008.
- CADENA, C.; ANTHONY, J. L. SHAH, J. K.; MORROW, T. I.; BRENNECKE, J. F.; MAGINN, E. J. Why Is CO<sub>2</sub> So Soluble in Imidazolium-Based Ionic Liquids? **Journal of American Chemistry Society**, v.126, p. 5300-5308, 2004.

- CANEVAROLO J. R., Sebastião V. **Ciência dos Polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. São Paulo: Artliber Editora, 2006. 280 p.
- CANEVAROLO J. R., Sebastião V. **Técnicas de caracterização de Polímeros**. São Paulo: Artliber Editora, 2007. 448 p.
- CHATTOPADHYAY, D.K.; RAJU, K. V. S. N. Structural engineering of polyurethane coatings for high performance applications. **Progress in Polymer Science**, v. 32, p. 352-418, 2007
- CHAUVIN, Y.; EINLOFT, S.; OLIVIER, H. Catalytic Dimerization of Propene by Nickel-Phosphine Complexes in 1-Butyl-3-methylimidazolium Chloride/AlEt<sub>3</sub>Cl<sub>3-x</sub> (x = 0, 1) Ionic Liquids. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 34, p. 1149-1155, 1995.
- CONSORTI, C. S.; SOUZA, R. F. DUPONT, J. Líquidos Iônicos Contendo o Cátion Dialquilimidazol: Estrutura, Propriedades Físico-Químicas e Comportamento em Solução. **Química Nova** n. 6, v. 24, p. 830-837, 2001.
- COOPER, S. L.; TOBOLSKY, A. V. Properties of linear elastomeric polyurethanes. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 10, p. 1837-1844, 1966.
- DULLIUS, J. **Reações de Oxidação de alcoóis e olefinas promovidas por complexos de metais de transição imobilizados em líquidos iônicos fluorados**. Porto Alegre. 2002. 95p. Tese (Doutorado em Ciências dos Materiais). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil.
- DUPONT, J.; CONSORTI, C.S.; SUAREZ, P.A.Z; DE SOUZA, R.F. Preparation of 1-n-Butyl-3-Methyl Imidazolium-Based Room Temperature Ionic Liquids. **Organic Syntheses**. v. 79, p. 236, 2002.
- EARLE, M. J, SEDDON, K. R. Ionic Liquids. Green Solvents for the Future. **Pure and Applied Chemistry**, v. 72, p. 1391-1398, 2000.
- EINLOFT, S. **Estudo de Processos de Dimerização de propeno catalisados por complexos de níquel em meio bifásico**. Porto Alegre. 1993. 128p. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e dos Materiais). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil.
- FERON, Paul H.M. The potential for improvement of the energy performance of pulverized coal fired power stations with post-combustion capture of carbon dioxide, *in* GHGT-9. **Energy Procedia**, v.1, p.067–1074, 2009.
- FIGUEROA, J. D. ; FOUT, T.; PLASYNSKI, S. ; MCILVRIED, H. ; SRIVASTAVA, R. Advances in CO<sub>2</sub> capture technology : The U.S. Department of Energy's Carbon Sequestration Program. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 2, p. 9-20, 2008.

FREEMAN, S. A.; DAVIS, J.; ROCHELLE, G. T. Degradation of aqueous piperazine in carbon dioxide capture. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 4, p. 756-761, 2010.

FREEMANTLE, M. **Introduction to Ionic Liquids**. Editora Royal Society of Chemistry, 2009. 281 p.

GUPTA, M. COYLE, I. THAMBIMUTHU, K. CO<sub>2</sub> Capture Technologies and Opportunities in Canadá. In: **1<sup>st</sup> Canadian CC&S Technology Roadmap Workshop**: 2003, Canadá.

HANSEN, J.; SATO, M.; KHARECHA, P.; BEERLING, D.; BERNER, R.; MASSON-DELMOTTE, V.; PAGANI, M.; RAYMO, M.; ROYER, D. L.; ZACHOS, J. C. Target Atmospheric CO<sub>2</sub>: Where Should Humanity Aim? **The Open Atmospheric Science Journal**, v. 2, p.217-231, 2008.

HOEGH-GULDBERG, O., BRUNO, J. F. The Impact of Climate Change on the World's Marine Ecosystems. **Science**, v. 328, p.1523-1528, 2010.

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

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

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

IEA - INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. Greenhouse Gas R&D Programme. Geologic storage of Carbon Dioxide: Staying Safely Underground. United Kingdom, 2008. 34 p.

Ionic Liquid Database: Property Data of Pure Ionic Liquids, 2006. Disponível em: <<http://ilthermo.boulder.nist.gov/>>. Acesso em: 01 outubro. 2012. Ionic Liquids Database (ILThermo). National Institute of Standards and Technology (NIST).

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

IPCC - PAINEL INTERGOVERNAMENTAL SOBRE MUDANÇA DO CLIMA. Mudança do Clima 2007 a Base das Ciências Físicas: Sumário para os Formuladores de

Políticas - Contribuição do Grupo de Trabalho I para o Quarto **Relatório de Avaliação do Painel Intergovernamental sobre Mudança do Clima**. Suíça, 25 p., 2007.

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

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

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

JEPMA, Catrinus J.; MUNASINGHE, Mohan. Climate Change Policy: Facts, Issues and Analysis. New York: Cambridge University Press, 1998. 331 p. Disponível em <http://books.google.com.br/books?id=fpnTjbR96H4C&printsec=frontcover&dq=Climate+Change+Policy&client=firefox-a#PPP1,M1>. Acesso em 14/05/2008.

KASZUBA John P.; Janecky David R.; Snow Marjorie G. Carbon dioxide reaction processes in a model brine aquifer at 200 °C and 20 0 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.

KOEL, M. Ionic Liquids in Chemical Analysis. **Analytical Chemistry**. v. 35, p. 177-192, 2005.

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

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

KRÓL, P. Synthesis methods, chemical structures and phase structures of linear polyurethanes. Properties and applications of linear polyurethanes in polyurethane elastomers, copolymers and ionomers. *Progress in Materials Science*, v. 52, p. 915-1015, 2007.



- LANNUTTI J. ET AL. Electrospinning for tissue engineering scaffolds. **Materials Science and Engineering**, v. 27, p. 504–509, 2007.
- LEE, B. C. OUTEALT, S. L. Solubilities of Gases in the Ionic Liquid 1-n-Butyl-3-metihylimidazolium Bis(trifluormethylsulfonyl)imide. **Journal of Chemistry Engineering**. v. 51, p. 892-897, 2006.
- LEPAUMIER, H.; PICQ, D.; CARRETTE, D. L. Degradation study of new solvents for CO<sub>2</sub> capture in post-combustion. **Energy Procedia**, v. 1, p. 893-900, 2009.
- LIMA, V. Estudo de Catalisadores Organometálicos na Síntese de Poliuretanos. Porto Alegre. 2007. 75p. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais). PUCRS, Brasil.
- LU, J.; YAN, F.; TEXTER, J. Advanced applications of ionic liquids in polymer science. **Progress in Polymer Science**, v. 34, p. 431-448, 2009.
- MAGINN, E. J. Desing and Evaluation of Ionic Liquids as Novel CO<sub>2</sub> Absorbents. Notre Dame: In, 46556, 2004. 17p.
- MALLAKPOUR, S.; DINARI, M. Molten Salt as a Green Reaction Medium: Synthesis of Polyureas Containing 4-phenylurasole Moiety in the Main Chain in the Presence of Tetrabutylammonium bromide as an Ionic Liquid. **e-polymers** n.035, p.1-8, 2007.
- MERCK do Brasil: Ficha de Segurança de Produtos Química (FISPQ), 2012. Disponível em: <<http://www.merck-chemicals.com.br>> Acesso em: 01 outubro. 2012. Merck do Brasil.
- MEYER, E. et al. Polyurethane elastomer: A new material for the visualization of cadaveric blood vessels. **Clinical anatomy, Original Communication**, v. 20, n. 4, p. 448-454, maio 2007.
- MULDOON, M. J. AKI, S. N. V. K. ; ANDERSON, J. L. DIXON, J. K. BRENNECKE, J. F. Improving Carbon Dioxide Solubility in Ionic Liquids. **Journal Physical Chemistry B**, v. 111, p. 9001-9009, 2007.
- NEVES, S. B.; MEDEIROS, A. C. G.; MUSTAFÁ, G. S. Captura de CO<sub>2</sub>: Tecnologias para a Separação de CO<sub>2</sub> de Correntes Industriais Gasosas. In: **Seminário Brasileiro sobre Seqüestro de Carbono e Mudanças Climáticas**: 2007, Natal: Ecoclima.
- NOAA – National Organic & Atmospheric Administration. Trends in Atmospheric carbon Dioxide – Mauna Loa. 2009, disponível em: <http://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/>, acessado em 31/10/2010.
- OLIVEIRA, V. M. S. Síntese e Caracterização de Dispersões aquosas de Poliuretano. Porto Alegre, 2008. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais), PUCRS, Brasil.

- 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.
- PANNOCCHIA, G.; PUCCINI, M.; SEGGIANI, M.; VITOLO, S. Experimental and Modeling Studies on High-Temperature Capture of CO<sub>2</sub> Using Lithium Zirconate Based Sorbents. **Industrial Engineering**. Chemistry Research, v. 46, p. 6696 - 6706, 2007.
- PENNLIN, H. W.; LUEBKE, D. R.; JONES, K. L.; MYERS, C. R.; MORSI, B. I.; HEINTZ, Y. J.; ILCONICH, J. B. Progress in carbon dioxide capture and separation research for gasification-based power generation point sources. **Fuel Processing Technology**, v. 89, p. 897-907, 2008.
- PRADO, C. E. R. Tese de doutorado: Termodinâmica de líquidos iônicos via simulação computacional. São Carlos: UFSCar, 2006, 253 p.
- PUXTY, G.; ALLPORT, A.; ATTALLA, M. Vapour Liquid Equilibria Data for a Range of New Carbon Dioxide Absorbents. **Energy Procedia**. v. 1, p. 941-947, 2009.
- RAEISSI, S.; PETERS, C. J. Carbon Dioxide Solubility in the Homologous 1-Alkyl-3-methylimidazolium Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide Family. **J. Chem. Eng. Data**, v. 54, n. 2, p. 382-386, 2009.
- RAMAKRISHNA, S.; FUJIHARA, K.; TEO, W.E.; LIM, T.C.; MA, Z. An Introduction to Electrospinning and Nanofibres. Danvers: World Scientific, 2008, 382p.
- RUBOTHERM, Präzisionsmesstechnik GmbH. Magnetic Suspension Balance. Disponível em: <<http://www.rubotherm.de>> Acesso em: 13 mar. 2010a.
- RUBOTHERM, Präzisionsmesstechnik GmbH. Operating Procedure, Procedure of Performing Gravimetric Adsorption Measurements. Bochum, Germany, 2010b.
- SANQUETTA, C. R.; ZILLOTTO, M. A. B.; CORTE, A. P. D. **Carbono: Desenvolvimento Tecnológico, Aplicação e Mercado Global**. Ecoplan. Curitiba, 2006, p. 280-293.
- SANTANA, M.L.; TEIXEIRA, W.; PAVAN, F.; BARRETO, G.; CARVALHO L. S.; NEVES, S.B. AVALIAÇÃO DA TECNOLOGIA DE SEPARAÇÃO DO CO<sub>2</sub> DE GASES INDUSTRIAIS POR ABSORÇÃO COM MEA. *in*: 46<sup>o</sup> CBQ. Salvador, setembro 2006, p. 1-2. Disponível em: <http://www.abq.org.br/cbq/2006/trabalhos2006/9/750-725-9-T1.htm>
- SATO, Y.; TAKIKAWA, T.; TAKISHIMA, S.; MASUOKA, H. Solubilities and diffusion coefficients of carbon dioxide in poly(vinyl acetate) and polystyrene. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 19, p. 187-198, 2001.

SHIN, E.K.; LEE, B.C.; LIM, J.S. High-pressure Solubilities of Carbon Dioxide in Ionic Liquids: 1-alkyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide. **Journal of Supercritical Fluids**. v.45, p. 282-292, 2008.

SILVA, G. R.; SILVA-CUNHA JR., A.; BEHAR-COHEN, F.; AYRES, E.; ORÉFICE, R. L. Biodegradation of polyurethanes and nanocomposites to non-cytotoxic degradation products. **Polymer Degradation and Stability**, v. 95, p. 491-499, 2010.

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

SIMANDL, G. J.; VOORMEIJ, D. A. Geological, Ocean and Mineral CO<sub>2</sub> Sequestration Options: A Technical Review. **Geoscience Canada**, p. 265-277, 2004.

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

SISTLA, Y. S.; JAIN, L.; KHANNA, A. Validation and prediction of solubility parameters of ionic liquids for CO<sub>2</sub> capture. *Separation and Purification Technology in ILSEPT2011 Special Issue*. v. 97. p. 51–64, 2012.

SISTLA, Y. S.; JAIN, L.; KHANNA, A. Validation and prediction of solubility parameters of ionic liquids for CO<sub>2</sub> capture. **Separation and Purification Technology**. v. 97, p. 51–64, 2012.

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

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

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

TANG, J.; SUN, W.; TANG, H.; RADOSZ, M.; SHEN, Y. Enhanced CO<sub>2</sub> Absorption of Poly(ionic liquid)s. **Macromolecules**. v. 38, p. 2037-2039, 2005b.

TANG, J.; SHEN, Y.; RADOSZ, M.; SUN, W. Isothermal Carbon Dioxide Sorption in Poly(ionic liquid)s. **Industrial & Engineering Chemistry Research** v.48, n.20, p. 9113-9118, 2009.

TANG, J.; TANG, H.; SUN, W.; PLANCHER, H.; RADOSZ, M.; SHEN, Y. Poly(ionic liquid)s: a new material with enhanced and fast CO<sub>2</sub> absorption. **Chemistry Communication**, p. 3325-3327, 2005a.

TANG, J.; TANG, H.; SUN, W.; RADOSZ, M.; SHEN, Y. **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**. v.43, n.22, p. 5477-5489, 2005d.

TANG, J.; TANG, H.; SUN, W.; RADOSZ, M.; SHEN, Y. Low-pressure CO<sub>2</sub> sorption in ammonium-based poly(ionic liquid)s **Polymer**, v. 46 p. 12460–12467, 2005. 2005c.

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.

VILAR, W. D. Química e Tecnologia dos Poliuretanos. Rio de Janeiro, Brasil: Vilar Consultoria, 1999, 400 p.

VILAR, WALTER. Livro Química e Tecnologia dos Poliuretanos. Disponível em: <[www.poliuretanos.com.br](http://www.poliuretanos.com.br)>. Acesso em: 15 setembro 2012.

WALDEN, C. L.; WELTON, T. **Chem. Rev.** v.99, p. 2071, 1999.

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

WEGENER, G. *et al.* Trends in industrial catalysis in the polyurethane industry. Applied Catalysis A: General, Dormagen, Germany, v. 221, p. 303-335, 2001.

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

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

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

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

YUAN, J.; ANTONIETTI, M. Poly(ionic liquid)s: Polymers expanding classical property profiles. **Polymer**. v. 52, n. 7, p. 1469–1482, 2011.

## 9. PUBLICAÇÕES

MAGALHÃES, T.O., AQUINO, A., DALLAVECHIA, F., BERNARD, F., EINLOFT, S.M.O., SEFERIN, M., LIGABUE, R.A. Síntese de novos poli(Líquidos Iônicos) aniônicos: “poliânions” com potencial uso em processos de Absorção de CO<sub>2</sub> In: Pedido de Patente PUCRS, 2012.

AQUINO, A., MAGALHÃES, T.O., PIVATTO, B., DALLAVECHIA, F., PELISSOLI, N., LEMOS, T.K., EINLOFT, S.M.O., DULLIUS, J.E.L., SEFERIN, M., LIGABUE, R.A. Síntese de Líquidos Iônicos para Aplicação em processos de Absorção de CO<sub>2</sub> In: V Mostra de Pesquisa da Pós-Graduação da PUCRS, 2010, Porto Alegre: PUCRS, 2010.

MAGALHÃES, T.O.; AQUINO, A.S.; ALVES, N.S.M.S.; DULLIUS, J.; LIGABUE, R.; SEFERIN, M.; EINLOFT, S. Uso de Líquidos Iônicos para Captura de CO<sub>2</sub>. In: III Seminário Brasileiro Sobre Seqüestro de Carbono e Mudanças Climáticas, Foz do Iguaçu: Ecoclima, 2009.

MAGALHÃES, T.O.; EINLOFT, S.M.O.; DULLIUS, J.E.L.; SEFERIN, M.; LIGABUE, R. A. Uso de Líquidos Iônicos e Poli(Líquidos Iônicos) para Captura de CO<sub>2</sub> / The Use of Ionic Liquids and Poly(Ionic Liquids) to CO<sub>2</sub> Capture In: Mudanças Climáticas Seqüestro e Mercado de Carbono no Brasil. ed. Curitiba: Instituto Ecoclima - Marco Aurélio Busch Ziliotto, editor: 2009, p. 315-322.