



Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul

FACULDADE DE ENGENHARIA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

SORÇÃO DE CO₂ COM LÍQUIDO IÔNICO ADITIVADO COM EXTENSORES DE ÁREA SUPERFICIAL

ANDRÉ LUIZ ANTON DE SOUZA
ENGENHEIRO QUÍMICO

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

Porto Alegre

Março, 2017



SORÇÃO DE CO₂ COM LÍQUIDO IÔNICO ADITIVADO COM EXTENSORES DE ÁREA SUPERFICIAL

CANDIDATO: ANDRE LUIZ ANTON DE SOUZA

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.

Sandra Oliveira Einloft

DRA. SANDRA MARA OLIVEIRA EINLOFT - ORIENTADORA

Felipe Dalla Vecchia

DR. FELIPE DALLA VECCHIA - CO-ORIENTADOR

BANCA EXAMINADORA

Fernando Dal Pont Morisso

**DR. FERNANDO DAL PONT MORISSO - MESTRADO PROFISSIONAL EM
TECNOLOGIA DE MATERIAIS E PROCESSOS INDUSTRIAIS - UNIVERSIDADE
FEEVALE**

Rubem Mário Figueiró Vargas

DR. RUBEM MÁRIO FIGUEIRÓ VARGAS - DO PGETEMA/FENG - PUCRS



Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul

FACULDADE DE ENGENHARIA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

SORÇÃO DE CO₂ COM LÍQUIDO IÔNICO ADITIVADO COM EXTENSORES DE ÁREA SUPERFICIAL

ANDRÉ LUIZ ANTON DE SOUZA
ENGENHEIRO QUÍMICO

ORIENTADOR: PROF (a). DR (a). SANDRA MARA DE OLIVEIRA EINLOFT
CO-ORIENTADOR: Prof.DR. FELIPE DALLA VECCHIA

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

Porto Alegre

Março, 2017

Sem luta não há vitória.
(Pedro Antônio de Souza)

DEDICATÓRIA

A minha esposa Rosane que sempre me incentivou nos meus desafios, aos meus filhos André Junior e Alessandra, a minha nora Greiciane, ao meu genro Rodrigo que com seu apoio renovaram minha motivação e particularmente ao meu neto Gabriel a quem dedico todo meu esforço para que ele possa viver num planeta onde exista harmonia e respeito entre o homem e todas as outras formas de vida.

AGRADECIMENTOS

Agradeço à PUCRS pela oportunidade de voltar à universidade, à Professora Sandra Mara de Oliveira Einloft e ao professor Felipe Dalla Vecchia que me receberam com muito carinho e me orientaram nesta jornada. Agradeço às colegas Franciele Bernard e Michele Oliveira que me apoiaram e ajudaram na execução deste trabalho.

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA	4
AGRADECIMENTOS	5
SUMÁRIO	6
LISTA DE TABELAS.....	8
LISTA DE FIGURAS	10
LISTA DE SÍMBOLOS	12
RESUMO.....	14
ABSTRACT.....	15
1. INTRODUÇÃO	16
2. OBJETIVOS	19
2.1. Objetivos Específicos	19
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	20
3.1. Considerações Gerais.....	20
3.2. Tecnologias de Captura de CO ₂	23
3.3. Os Líquidos Iônicos na Captura do CO ₂	25
3.4. As Microesferas de Vidro	32
3.5. Interação de Micro Partículas Sólidas e os Líquidos Iônicos.	37
4. MATERIAIS E MÉTODOS	39
4.1. Materiais.....	39
4.2. Síntese do Líquido Iônico [Bmim] [BF ₄]	39
4.3. Síntese do Líquido Iônico [mBmim] [NTf ₂].....	41
4.4. Técnicas de Caracterização dos Líquidos iônicos.....	42
4.5. Microesferas de Vidro	43
4.6 O gás CO ₂	44
4.7 Célula Isocórica de Saturação	44

4.7.1. Determinação da solubilidade de CO ₂	46
4.7.2. Determinação das Funções Termodinâmicas ΔH (T), ΔS (T) e ΔG (T)	48
4.7.3. Determinação do Peso Específico do [mBmim][NTf ₂]	50
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	52
5.1 Caracterização das Microesferas de Vidro	52
5.2 Peso Específico e Pressão de vapor do LI [mBmim][NTf₂]	54
5.3 Dados de Sorção do CO₂ nos Sistemas Estudado	56
5.4 Constantes Termodinâmicas da Sorção do CO₂.	59
5.5 Custo dos Sistema Híbridos Lis – Microesferas de Vidro.	61
5.6 A interação LI – Microesferas de vidro.....	62
6. CONCLUSÕES.....	65
7. PROPOSTAS PARA NOVOS TRABALHOS	66
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	67

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1. Contribuição dos gases efeito estufa 2010 ²¹	21
Tabela 3.2. Áreas prioritárias determinadas pelas nações signatárias da COP-21 para atingir as metas compromissadas ²⁴	23
Tabela 3.3. Relação mol LI/mol de CO ₂ sorvido ³⁰ a 2 Bar e 298 K.....	25
Tabela 3.4. Preço ²⁰ (em 26/12/2016) dos líquidos iônicos ofertados no mercado. ...	27
Tabela 3.5. Propriedades Críticas dos líquidos iônicos ³⁶	28
Tabela 3.6. Valores Experimentais de Solubilidade do CO ₂ em [Bmim] [BF ₄] ³⁷	28
Tabela 3.7. Constante de Henry do CO ₂ para os Líquidos iônicos [Bmim] [BF ₄] e [Bmim] [NTf ₂] ³⁸	29
Tabela 3.8. Valores molares da entalpia, entropia e energia livre de Gibbs de absorção para o CO ₂ em [Bmim] [BF ₄] ³⁷	29
Tabela 3.9. Valores molares da entalpia e entropia de absorção para o CO ₂ em [Bmim] [BF ₄] e [eemim] [NTf ₂] ³⁸	29
Tabela 3.10. Peso Específico Experimental em kg/cm ³ para o [Bmim][BF ₄] em função da Pressão (MPa) e da Temperatura (K) ³⁹	30
Tabela 3.11. Valores experimentais de Peso Específico ⁴⁰ em kg/m ³ para o [Bmim] [NTf ₂] e o [hmim] [NTf ₂] em função da Temperatura (K)	30
Tabela 3.12. Composição típica do vidro soda cal boro silicato ⁵⁰	33
Tabela 4.1. Especificação e origem dos materiais de síntese.....	39
Tabela 4.2. Resumo dos dados reacionais	40
Tabela 4.3. Especificação das microesferas de vidro K20 ⁴⁷	43
Tabela 4.4. Tamanho das microesferas de vidro em micros/volume ¹⁹	44
Tabela 4.5. Especificação do CO ₂	44
Tabela 4.6. Constante β^x de Bogdanov ⁴¹	51

Tabela 5.1. Valores de Fração molar de CO ₂ sorvido nos sistemas LI puro e com 50% em vol. de microesferas de vidro e a diferença % entre os valores de gás sorvido.....	58
Tabela 5.2. Funções termodinâmicas molares de solução para o CO ₂ em [Bmim][BF ₄] a 313 K e 27 Bar.....	59
Tabela 5.3. Funções termodinâmicas molares de solução para o CO ₂ em [mBmim][NTF ₂] a 313 K e 27 Bar.	59
Tabela 5.4. Custo do litro dos sistemas híbridos estudados ¹⁹	61

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1. Número de países que participaram da COP-21 e os gases de efeito estufa abrangidos nos compromissos de metas de redução. ²	21
Figura 3.2. Impacto da captura de CO ₂ sobre a eficiência de plantas de geração de energia	22
Figura 3.3. Arranjo espacial de empilhamento, conforme proposto por Dupont ³⁵	26
Figura 3.4. Arranjo proposto por Dupont; (2) Cavidades moleculares de fixação das moléculas de CO ₂ nos Lis Fluorados Imidazólicos, adaptação do autor a proposta de arranjo espacial proposto por Marta Corvo ¹⁵ (determinados por Espectroscopia de RNM a alta pressão e SMD – Simulação Dinâmica Molecular) ¹⁵	27
Figura 3.5. Pressão de vapor do líquidos iônicos [hmim] [NTf ₂] ⁴² , [Bmim] [NTf ₂] ⁴² e [Bmim] [BF ₄] ⁴³	31
Figura 3.6. Estrutura Cristalina do Vidro Soda Cal Boro Silicato ^{47,48,49}	33
Figura 3.7. Reações que ocorrem na superfície da Sílica Amorfa segundo Zhuravlev ⁵⁰	34
Figura 3.8. Estrutura Cristalina de uma partícula de Óxido de Silício (sílica amorfa) ⁵¹	35
Figura 3.9. Grupamento de íons com dupla camada iônica conforme proposto por He Zhiqi ⁷	36
Figura 3.10. Formação de ligações de hidrogênio entre nano partículas de sílica e o [Bmim] [BF ₄] ⁷	36
Figura 3.11. modelo Kowasari ¹⁴ de empilhamento dos cátions alinhados perpendicularmente a superfície da nano partícula sólida	37
Figura 4.1. Etapa -1 síntese do 1-butil-3-imidazol	40
Figura 4.2. Etapa 2 - síntese do tetra flúor borato de 1-butil-3-imidazol	40
Figura 4.3. Estrutura química do [mBmim][NTf ₂]	42
Figura 4.4. Microesferas de vidro ¹⁹	43
Figura 4.5. Esquema da célula de Saturação Isocórica utilizada nos testes	45

Figura 5.1 Imagem da microesfera de vidro K20 obtida por MEV-FEG	53
Figura 5.2 Imagens da microesfera K20 obtida por microscópio eletrônico de Força Atômica - AFM.....	53
Figura 5.3 Análise termogravimétrica da microesfera de vidro soda cal boro silicato K20.....	54
Figura 5.4 Peso específico dos líquidos iônicos [Bmim] [BF4], [Bmim][NTf2], [hmim][NTf2] e [mBmim] [NTf2] como função da temperatura.	55
Figura 5.5 Pressão de vapor dos líquidos iônicos [hmim] [NTf2], [Bmim] [NTf2], [mBmim] [NTf2] e [Bmim] [BF4].....	56
Figura 5.6. Valores Experimentais da sorção do CO2 em [mBmim] [NTf2] puro e nos sistemas híbridos com microesferas de vidro K20.	56
Figura 5.7 Valores Experimentais da solubilização do CO2 em [Bmim] [BF4] puro e nos sistemas híbridos com microesferas de vidro K20.	57
Figura 5.8 Energia Livre de Gibbs versus % vol. de microesferas de vidro boro silicato para o sistema misto [Bmim][BF4] microesferas de vidro boro silicato.	60
Figura 5.9 Energia Livre de Gibbs versus % vol. de microesferas de vidro boro silicato para o sistema misto [mBmim][NTf2] microesferas de vidro boro silicato.	61

LISTA DE SÍMBOLOS

LI	Líquido Iônico	
[BF ₄]	Ânion tetra flúor borato	
[Bmim]	Cátion butilmetilimidazol	
[Cl]	Ânion Cloreto	
[hmim]	Cátion etilbutilmetilimidazol	
[mBmim]	Cátion metilbutilmetilimidazol	
[NTf ₂]	Ânion bis trifluormetilsulfonil amida	
μ	Viscosidade	
AFM	Microscopia de Força Atômica	
CG	Cromatógrafo a Gás	
CH ₄	Metano	
CO ₂	Dióxido de carbono	
COP 21	Conference of the Parties, twenty-first session. Conferência das Partes, vigésima primeira sessão.	
Cp	Calor específico	
FCCC	Framework Convention on Climate Change—Convenção das Nações Unidas sobre Mudanças Climáticas.	
INDCs	Intenção de contribuição determinada pelo país.	
IV	Infravermelho	
Mesf	Microesfera de vidro	
MEV-FEG	Microscopia Eletrônica com Varredura de Campo	
n	número de mols.	
N ₂	Nitrogênio	
P	Pressão	Bar
Pv	Pressão de Vapor	Pa
R	Coeficiente de correlação.	
T	Temperatura	K
Z	fator de compressibilidade dos gases.	
ρ	Peso específico	Kg/m ³
ω	Fator Acêntrico	
k	Constante de equilíbrio	

ΔG	Varição da Energia Livre de Gibbs	kJ/mol
ΔH	Varição da Entalpia	kJ/mol
ΔS	Varição da Entropia	J/mol

RESUMO

DE SOUZA, ANDRÉ LUIZ ANTON. **SORÇÃO DE CO₂ COM LÍQUIDO IÔNICO ADITIVADO COM EXTENSORES DE ÁREA SUPERFICIAL**. Porto Alegre, 2017. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL.

Nos últimos anos existe na comunidade científica um crescente interesse em estudar agentes de sorção de dióxido de carbono ambientalmente amigáveis para serem utilizados em substituição aos solventes químicos baseados em aminas. Entre as tecnologias estudadas para este fim estão aquelas que utilizam os líquidos iônicos (LI). Estes compostos apresentam como característica diferencial baixíssima pressão de vapor, densidade maior que a da água, baixo ponto de fusão e baixa energia de regeneração; qualidades estas que os tornam solventes ambientalmente amigáveis quando comparados com os solventes orgânicos voláteis. Porém a alta viscosidade e custo limitam o uso dos Lis. Estudos realizados com sistemas mistos de Lis e partículas sólidas tem mostrado que tais partículas podem potencializar a ação dos Lis, assim se identificou as microesferas de vidro, disponíveis no mercado, onde possuem diversas aplicações na indústria, baixo custo, alta resistência química e física. Neste trabalho foram avaliados sistemas mistos (Lis + microesferas de vidro boro silicato) visando melhorar as propriedades dos Lis. Para avaliar estes novos sistemas foram obtidos em célula de saturação isocórica, dados experimentais de solubilidade do dióxido de carbono, nas concentrações volumétricas de 5% a 50%. Foram avaliados os Lis [Bmim] [BF₄] e [mBmim] [NTf₂] para obter os sistemas mistos, assim como puros. Os dados são reportados na pressão de 27 Bar e nas temperaturas 303, 313, e 323 K. Os sistemas mistos com concentração de 50% de microesferas apresentaram os melhores resultados combinados de capacidade de sorção e custo para ambos os líquidos iônicos.

Palavras-chaves: líquidos iônicos, [Bmim] [BF₄], [mBmim] [NTf₂], célula de saturação isocórica, dióxido de carbono, sistema misto, microesferas de vidro.

ABSTRACT

DE SOUZA, André Luiz Anton. **SORPTION OF CO₂ WITH IONIC LIQUID ADDITIVATED WITH SURFACE AREA EXTENDERS.** Porto Alegre. 2017. Master Post-Graduation Program in Materials Engineering and Technology. PONTIFICAL CATHOLIC UNIVERSITY OF RIO GRANDE DO SUL.

In recent years the scientific community has a growing interest in studying environmentally friendly agents sorption of carbon dioxide to be used in substitution of chemical solvents based on amines. Among the technologies studied for this purpose are those which use Ionic liquids that have the advantage of having very low vapor pressures, higher density than water, a low melting point and a desorption low energy; These qualities that make them environmentally friendly solvents, compared with volatile organic solvents. Moreover ionic liquids are chemically and thermally stable and can be used at relatively high temperatures, its physical-chemical properties can be designed by varying the substitutive groups of the cation or the combined ion. These characteristics make ionic liquids potentially important for the development of new processes focused on the mitigation of global warming. Otherwise the ionic liquids have a high viscosity, they are expensive making them economically unfeasible for use in conventional processes with liquid gas absorption columns. On the other side are available in the market the bubble glass that have several applications in the industry, have low cost, high chemical and physical resistance. This work evaluated in isochoric saturation cell, the carbon dioxide solubility in mixed systems with boron silicate bubble glass, with volumetric concentrations of 5% to 50%, in the ionic liquids [Bmim][BF₄] and [mBmim] [NTf₂] as well as with pure ionic liquids. Data are reported at 27 Bar pressure and at temperatures 303, 313, and 323 K. Mixed systems with 50% concentration of bubble glass showed the best results of sorption and cost for both ionic liquids.

Key-words: Ionic liquids, [bmim][BF₄], [mBmim][NTf₂], bubble glass, carbon dioxide, isochoric saturation cell.

1. INTRODUÇÃO

A crescente intervenção humana nas diversas plataformas de vida de todos os seres que habitam a Terra criou o conceito hoje aceito pela comunidade científica que estamos na era do Antropoceno. A atividade humana em nosso planeta é de tal magnitude que grande parte da superfície da terra foi modificada pela ação humana e a atmosfera sofreu significativa alteração na sua composição nos últimos 200 anos pela emissão contínua e crescente de gases¹.

Esta alteração substancial no meio ambiente vem modificando o clima do planeta numa rota de aquecimento global que trará por sua vez impacto direto na sobrevivência de todas as formas de vida hoje conhecidas. Antevendo as graves consequências oriundas da atividade humana, a comunidade científica vem investindo em pesquisas na busca de tecnologias de mitigação destes impactos e prioritariamente frear em curto espaço de tempo o aquecimento global².

Para se mitigar o aquecimento global necessariamente se deve considerar a captura e fixação do dióxido de carbono. Atualmente podemos contar com tecnologias comercialmente disponíveis para captura do CO₂ de fontes emissoras concentradas. Estas tecnologias se baseiam nos princípios de absorção química ou física, de adsorção física, de destilação criogênica ou de membranas^{3,4,5}.

Os processos de captura de CO₂ com base no princípio de absorção química utilizam solventes orgânicos que acabam contribuindo com as emissões indesejáveis pela liberação de compostos voláteis na atmosfera.

Dentro deste cenário, onde temos tecnologias ambientalmente não amigáveis e energeticamente dispendiosas, se observa praticamente em todo o planeta o desenvolvimento simultâneo de pesquisas com líquidos iônicos para captura de CO₂, um dos principais gases do efeito estufa. Os líquidos iônicos pelas suas propriedades físicas e químicas têm demonstrado serem solventes eficientes para

esta aplicação. Apesar de que muitos trabalhos tenham sido desenvolvidos sobre este assunto, ainda não se tem uma posição consolidada sobre os mecanismos físicos e químicos envolvidos na captura do CO₂ por um determinado líquido iônico, razão esta que tratamos neste trabalho como sorção do dióxido de carbono⁵.

Por outro lado, vários autores⁶⁻¹⁵, têm estudado a influência de nano e micro partículas sólidas no comportamento dos líquidos iônicos quando em soluções coloidais ou emulsões.

Sabe-se que algumas partículas sólidas, dependendo de sua constituição química interagem com os líquidos iônicos, alterando sua organização espacial e como consequência suas propriedades físicas e químicas do sistema sólido-líquido^{6,15}.

Entre as partículas já estudadas e com dados publicados na literatura estão aquelas de óxido de silício (SiO₂) que apresentam uma interação bastante estreita com os líquidos iônicos^{7,13,14}.

Sabe-se que estas alterações de comportamento dos sistemas híbridos se apresentam de modo diferente para os líquidos iônicos hidrofóbicos e hidrofílicos, sugerindo que dependendo do ânion do líquido iônico, os mesmos interagem com a superfície da partícula sólida, criando arranjos espaciais diferentes daquele do líquido iônico no estado puro^{13,14,15,16}.

Por outro lado, a indústria do vidro soprado, desde a primeira década dos anos 1900, produz um subproduto de baixo custo, conhecido como contas de vidro, que nada mais são que microesferas ocas de vidro, com alta resistência física e térmica^{17,18}.

As propriedades físicas das microesferas de vidro lhe conferem baixo peso específico, elevada área superficial, alta resistência à compressão, alta resistência térmica, baixa viscosidade¹⁷⁻²⁰ e baixíssimo custo quando comparado com o dos líquidos iônicos^{19,20}.

Por todas estas características, únicas deste material, as microesferas de vidro alcançaram inúmeras aplicações na indústria química, aeroespacial, bélica, do petróleo, de polímeros entre outras^{17,18}.

Buscando associar as características destes dois materiais, as interações entre microesferas de vidro soda cal boro silicato com os líquidos iônicos

[Bmim][BF₄] (hidrofílico) e [mBmim][NTf₂] (hidrofóbico) foram estudadas em célula de saturação isocórica, no processo de sorção de dióxido de carbono na pressão de 27 Bar, nas temperaturas de 303, 313, e 323 K nas concentrações em volume percentual de microesferas de vidro de 0%, 5%, 10% e 50%.

Estas condições operacionais estão integradas ao conteúdo de um amplo projeto desenvolvido no âmbito da Escola de Química da PUCRS.

2. OBJETIVOS

Avaliar a influência da adição de microesferas de vidro como extensores de área superficial aos líquidos iônicos [Bmim] [BF₄] e [mBmim] [NTf₂], determinar a fração molar do CO₂ sorvido no sistema em equilíbrio termodinâmico e obter as constantes de Henry, assim como as constantes termodinâmicas (ΔH , ΔS e ΔG) molares de solução para o CO₂ nos sistemas híbridos com líquidos iônicos e microesferas de vidro estudados.

2.1. Objetivos Específicos

2.1.1 Caracterizar as microesferas de vidro por meio de análises com Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo (MEV-FEG), por Microscopia Eletrônica Força Atômica, Termogravimetria – TGA e os líquidos iônicos por espectroscopia de infravermelho (IV) e por Ressonância Nuclear Magnética (RNM).

2.1.2 Obter dados de sorção de CO₂ no equilíbrio termodinâmico, em célula isocórica, para os Líquidos Iônicos [Bmim] [BF₄] e [mBmim] [NTf₂] puros e com microesferas de vidro nas concentrações em volume de 0%, 5%, 10% e 50%, nas temperaturas de 303, 313, e 323 K, na pressão de 27 Bar. e avaliar o desempenho dos sistemas estudados.

2.1.3 Realizar o cálculo do equilíbrio termodinâmico dos materiais envolvidos no estudo.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Considerações Gerais

O petróleo, assim como o carvão e o gás natural são hoje responsáveis pela maior parte da energia que consumimos e produzem uma quantidade considerável dos gases do efeito estufa, provocando o aquecimento global e seu impacto nas mudanças climáticas²¹.

No entanto, apesar de conhecermos os fatos, a sociedade atual demonstra pouca disposição de desistir dos hidrocarbonetos como fonte energética, pois considera os mesmos essenciais para sustentar seu modo de vida. Isto torna obrigatória a implementação de inovações tecnológicas que mitiguem os impactos ambientais gerados pela atividade da sociedade movida a hidrocarbonetos²².

Os técnicos que estudam os impactos ambientais consideram o dióxido de carbono como um dos principais gases que contribuem para o aumento da temperatura global e as previsões são de que se nada for feito para mitigar este efeito, a temperatura média global do planeta aumentará 2,7 °C nos próximos 75 anos²¹.

Em novembro de 2015 no encontro em Paris do COP-21, 147 países responsáveis por 86% das emissões dos gases do efeito estufa acordaram um compromisso de que a média global das emissões per capita do conjunto de países deverá diminuir entre 8% e 4% até 2025 e de 9% e 5% até 2030, com base nos níveis de emissões dos anos 1990 e 2010, respectivamente²¹.

As projeções feitas considerando as intenções de redução de contribuições dos gases de efeito estufa, demonstram que é possível reverter o quadro de aquecimento global em curto espaço de tempo, modificando a tendência atual de aumento contínuo da temperatura da atmosfera do planeta²¹.

Com base nos compromissos assumidos pelas nações durante o COP-21, é

urgente que se desenvolvam soluções técnicas e econômicas de captura de dióxido de carbono, o gás estufa responsável por 76 % das emissões totais que contribuem para o aquecimento global, conforme mostrado na Tabela 3.1.

Tabela 3.1. Contribuição dos gases efeito estufa 2010²¹

Gás com efeito estufa	Contribuição (%)
Dióxido de Carbono	76
Metano	16
Nitrosos e Fluorados	8

Como as mudanças climáticas são um dos maiores e mais complexos desafios que os governos e a economia mundial enfrentam, se pode deduzir dos valores apresentados na Tabela 3.1, que o dióxido de carbono deva ter o maior foco no controle das emissões.

Este fato é hoje reconhecido por todos e está materializado no número de países que se compromissaram a atingir metas de redução de emissões de CO₂ conforme mostra a Figura 3.1.

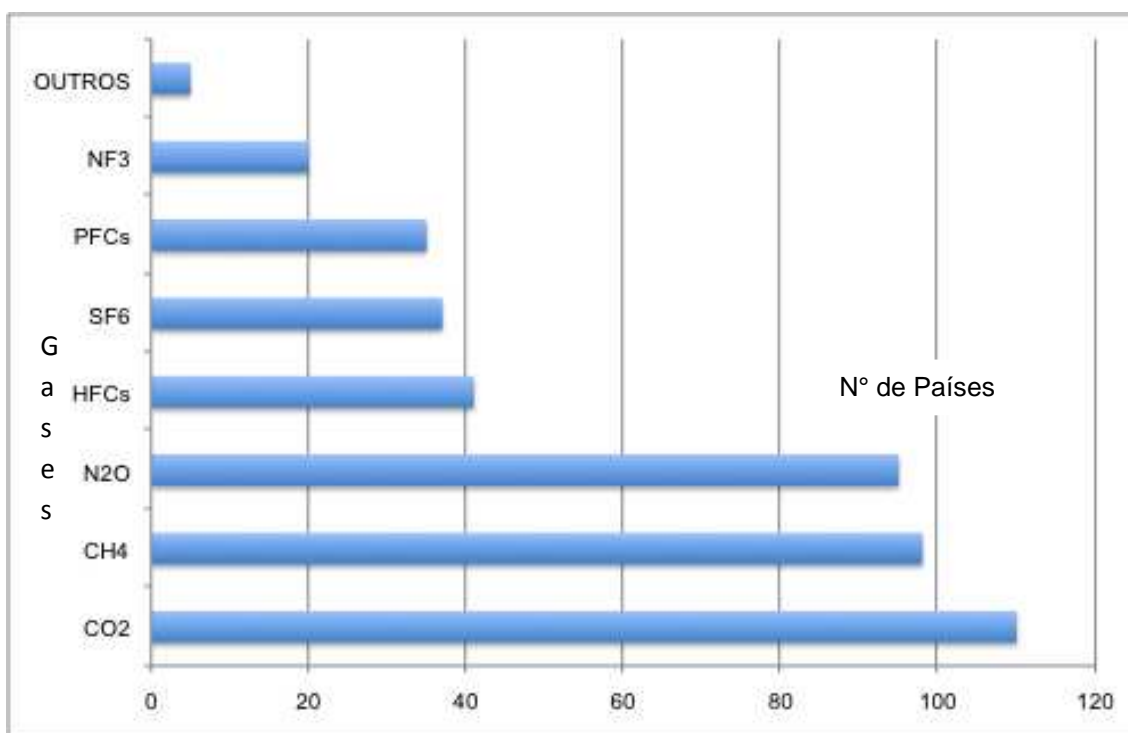


Figura 3.1. Número de países que participaram da COP-21 e os gases de efeito estufa abrangidos nos compromissos de metas de redução.²

Fica evidente o esforço da maioria dos países em investir na redução de emissões de dióxido de carbono, metano e dióxido de nitrogênio, gases estes responsáveis por 98% das emissões do total daqueles que provocam o efeito estufa.

No entanto sabemos que esta redução de emissões terá um custo e gasto de energia²². Na figura 3.2 é mostrado o impacto desta medida sobre as plantas térmicas de geração de energia elétrica, as maiores fontes de emissões concentradas de CO₂.

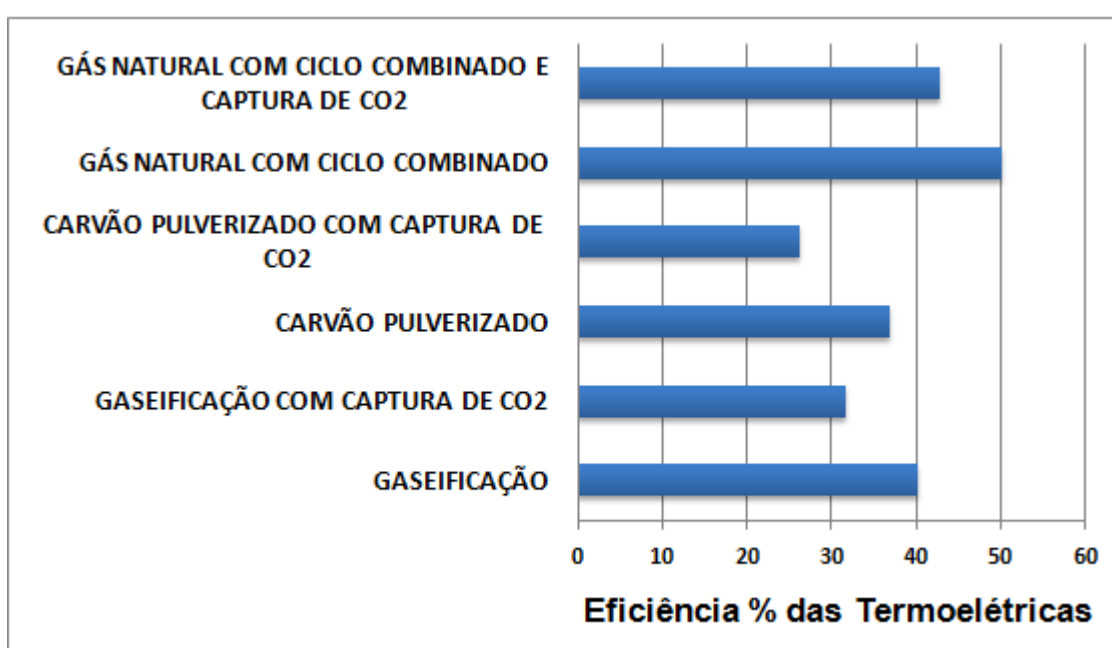


Figura 3.2. Impacto da captura de CO₂ sobre a eficiência de plantas de geração de energia.²³ Elétrica em função do combustível utilizado e sua configuração.

A figura 3.2. mostra a perda de eficiência das plantas de geração de energia quando se utiliza a captura de dióxido de carbono utilizando as tecnologias atualmente disponíveis.

É importante salientar que estes mesmos países que na sua maioria consideraram a geração de energia como o setor importante para focar esforços na redução de gases do efeito estufa, não consideraram a opção de captura de dióxido de carbono e sua armazenagem como opção de mitigação conforme mostrado na Tabela 3.2.²⁴.

Tabela 3.2. Áreas prioritárias determinadas pelas nações signatárias da COP-21 para atingir as metas compromissadas²⁴.

ÁREAS PRIORITÁRIAS PARA AS NAÇÕES SIGNATÁRIAS DO COP-21	NÚMERO DE PAÍSES OPTANTES PELA ÁREA PRIORITÁRIA NUM TOTAL M DE 147 PAÍSES PARTICIPANTES
ENERGIAS RENOVÁVEIS	90
EFICIÊNCIA ENERGÉTICA	85
TRANSPORTE	75
METANO E OUTROS GASES NÃO CO ₂	63
USO DA TERRA E SILVICULTURA	65
CAPTURA DE CO ₂ , ARMAZENAMENTO E USO	3

O pequeno número de países que optaram pela captura e armazenagem de dióxido de carbono, demonstra que os processos de captura e de armazenagem de dióxido de carbono ainda não são economicamente e tecnicamente atrativos²⁴.

3.2. Tecnologias de Captura de CO₂.

As tecnologias hoje comercialmente disponíveis para captura do dióxido de carbono são aquelas de absorção química ou física, de adsorção física, de destilação criogênica ou de membranas^{3,4}.

A rota de absorção química se baseia na reação de neutralização ácido base pelo uso de um solvente derivado de amina⁵. O gás ácido reage com a amina formando uma ligação química que é facilmente revertida por aquecimento, permitindo a regeneração do solvente. Nesta rota processual são comumente empregadas colunas de recheios randômicos ou estruturados com as correntes gás e líquido em contra fluxo, sendo o agente de absorção um derivado de aminas como a monoetanolamina, MEA, a dietanolamina, DEA ou a metildietanolamina, MDEA,

todos solventes químicos, voláteis, termicamente instáveis e que acabam contribuindo com o aquecimento global pela liberação de compostos orgânicos voláteis^{25,26,27,28}. Nesta rota processual a reversão da reação de captura do dióxido de carbono é feita em colunas de esgotamento, aquecidas com vapor de água, onde uma quantidade apreciável de energia é gasta para a liberação do CO₂ capturado⁵.

Os processos de adsorção física utilizam carvão ativado ou peneiras moleculares para adsorver seletivamente o dióxido de carbono em um centro ativo. A regeneração do agente de adsorção é feita pela redução de pressão ou aquecimento, o que provoca a liberação do CO₂ dos centros ativos. Os processos que usam ciclos de pressão são denominados de PSA/VSA (Pressure vacuum swing adsorption) e os que usam ciclos térmicos são denominados TSA/ESA (Thermal/Eletric Swing Adsorption)³.

O processo de destilação criogênica consiste na separação do dióxido de carbono por condensação a baixa temperatura. O CO₂ separado é obtido na fase líquida o que torna esta rota interessante uma vez que o mesmo poderá ser bombeado e estocado. Comercialmente é ofertada no mercado a tecnologia Cryocell^R da empresa Process Group International³.

Na rota processual de separação por membranas se utilizam barreiras físicas de materiais semipermeáveis que permitem a passagem seletiva do dióxido de carbono presente em uma mistura. Neste processo o gás é escoado por um tubo perfurado, radialmente recoberto por uma membrana, permitindo que o CO₂ permeie transversalmente ao fluxo. Os mecanismos são os mais variados, como solução/difusão, adsorção/difusão, peneira molecular e transporte iônico. Comercialmente existe o processo SEPAREXTM da UOP LLC³.

Os processos de absorção física de dióxido de carbono estão embasados na solubilidade do gás em um solvente e sua captura por forças intermoleculares fracas (forças de van der Waals) propriedade esta que é dependente da temperatura e da pressão⁵. Nestes processos a regeneração do solvente também ocorre por aquecimento do sistema e ou por redução de pressão, favorecendo a liberação do gás solubilizado. Os processos comerciais disponíveis são o SELEXOLTM da Dow Chemical Company, o RECTISOL^R da LurgiGmbH e o FLUORTM da Flúor Corporation³.

3.3. Os Líquidos Iônicos na Captura do CO₂.

Os líquidos iônicos vêm sendo considerados como solventes de grande potencial na captura do dióxido de carbono por possuírem baixíssima pressão de vapor, serem termicamente estáveis e sorverem os gases como solventes físicos, portanto de regeneração fácil e de baixo custo energético^{29,30,31}.

Outra característica importante dos líquidos iônicos é que sua molécula pode ser arquitetada projetando-se assim suas propriedades físicas, seja alterando o cátion, seja alterando o ânion. Jennifer³² e Muldoon³³ mostraram que a solubilidade do CO₂ nos líquidos iônicos é fortemente dependente da composição do ânion. A solubilidade é também dependente, em menor extensão, ao aumento e ramificação da cadeia lateral do cátion^{30,31}.

Estudos experimentais e por modelagem molecular do mecanismo de dissolução do CO₂ nos líquidos iônicos imidazólicos realizados por Cadena et al.³⁴ indicam que o mecanismo de dissolução sofre forte impacto pelo tipo de ânion. Estes estudos mostraram que a interação CO₂ líquido iônico ocorre em torno do cátion, sugerindo uma estequiometria teórica de 1 mol de CO₂/mol de líquido iônico. No entanto dados experimentais publicados³⁰ até então, mostram uma estequiometria maior que 10 mols de líquido iônico para cada mol de CO₂ adsorvido, mesmo em pressões da ordem de 30 bar. A tabela 3.3 apresenta dados experimentais da razão mólis de LI por mólis de CO₂ absorvido para alguns LIs.

Tabela 3.3. Relação mol LI/mol de CO₂ sorvido³⁰ a 2 (bar) e 298 (K).

Líquido iônico	mol LI/mol CO ₂
[emim] [NTf ₂]	28,68
[bmim] [NTf ₂]	25,70
[bmim] [PF ₆]	41,49
[bmim] [BF ₄]	46,72
[hmim] [NTf ₂]	25,27
[hmpy] [NTf ₂]	27,16

A Figura 3.3 mostra a proposta de Dupont³⁵ de como se organizam as moléculas dos líquidos iônicos, numa estrutura de empilhamento molecular com canais onde se localizam os ânions.

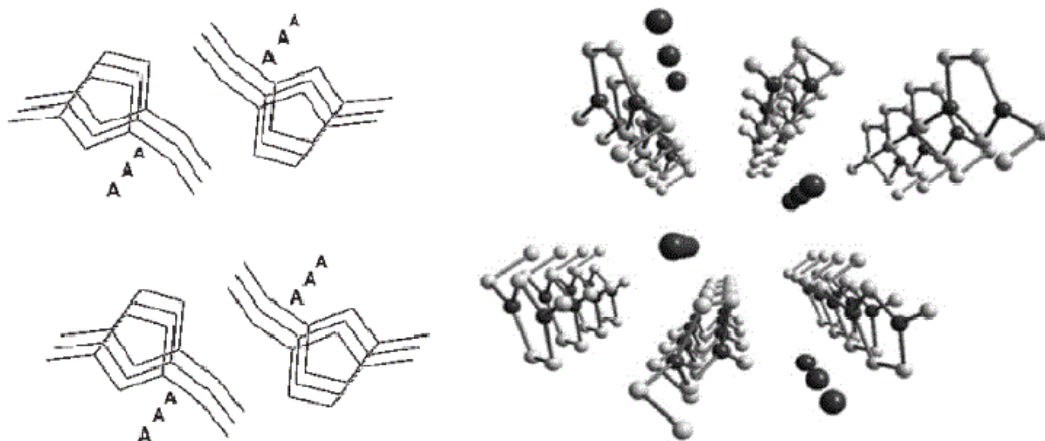


Figura 3.3 Arranjo espacial de empilhamento, conforme proposto por Dupont³⁵

Analisando a organização espacial dos líquidos iônicos, como proposta por Dupont³⁵ (Figura 3.3) e aquela proposta por Corvo¹⁵ para a locação dos ânions e da molécula do CO₂ junto ao cátion imidazol, se verifica que junto ao cátion existem pelo menos 4 cavidades moleculares onde as moléculas do dióxido de carbono podem se alojar, justificando a expectativa da estequiometria teórica de sorção de 1 mol de CO₂ para 1 mol de LI.

No entanto pela Figura 3.4, se verifica que o empilhamento molecular dos Líquidos Iônicos pode criar obstáculos espaciais para as moléculas do gás se difundirem no seio do líquido, levando a estes valores estequiométricos de sorção distantes do teórico.

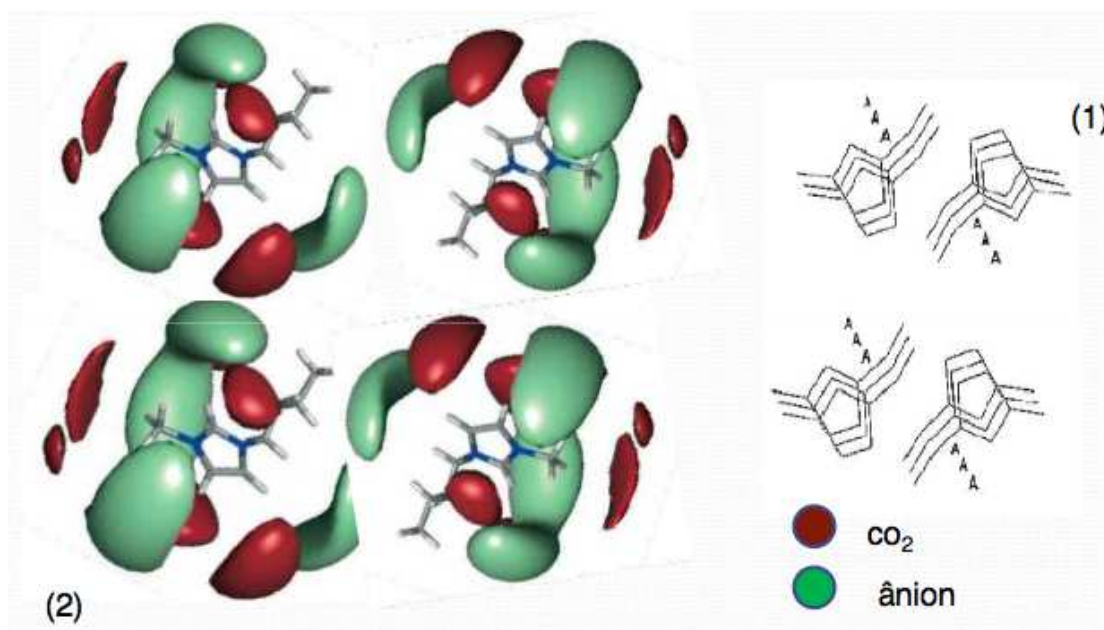


Figura 3.4 (1) Arranjo proposto por Dupont; (2) Cavidades moleculares de fixação das moléculas de CO_2 nos LIs Fluorados Imidazólicos, adaptação do autor a proposta de arranjo espacial proposto por Marta Corvo¹⁵ (determinados por Espectroscopia de RNM a alta pressão e SMD – Simulação Dinâmica Molecular)¹⁵

Neste trabalho foram utilizados dois líquidos iônicos imidazólicos, um hidrofílico e o outro hidrofóbico, o primeiro de menor custo, comercialmente disponível no mercado e amplamente estudado, o 1-butil-3-metilimidazoltetrafluorborato [Bmim] [BF₄], e o segundo o 1-pentil-3-metilimidazol bis (trifluorometanosulfonilimidato), [mBmim] [NTf₂], não disponível. A tabela 3.4 nos mostra os valores atuais de mercado para os líquidos iônicos [Bmim][BF₄] e [Bmim][NTf₂] e para a Metildietanolamina.

Tabela 3.4. Preço²⁰ (em 23/12/2016) dos líquidos iônicos ofertados no mercado.

Líquido Iônico	Preço (US\$/g)
[Bmim] [BF ₄]	2,6
[Bmim] [NTf ₂]	255
MDEA	0,023

Para o desenvolvimento deste estudo foi de fundamental importância o acesso as propriedades físicas destes compostos de modo que se possa calcular o equilíbrio líquido vapor.

As propriedades críticas de alguns líquidos iônicos foram estimadas utilizando grupos de contribuição por Valderrama³⁶. A tabela 3.5 apresenta as propriedades básicas dos LIs estudados conforme estimadas e publicadas por Valderrama³⁶.

Tabela 3.5. Propriedades Críticas dos Líquidos iônicos³⁶

Propriedade	[Bmim] [BF ₄]	[mBmim] [NTf ₂]
Peso Molecular (g/gmol)	226	433,4
Pressão Crítica – (bar)	20,36	25,64
Temp. Crítica – (K)	643,2	1281,1
Vol.Crítico – (cm ³ /mol)	655	1047,2
Z crítico	0,2496	0,2523
Temp. de ebulição – (K)	495,2	885,3

Jacquemin³⁷ estudou a solubilidade do CO₂ e de outros gases a pressões próximas da atmosférica em [Bmim] [BF₄] em célula isocórica de equilíbrio e calculou as frações molares de CO₂ dissolvido que são mostrados de forma resumida na tabela 3.6.

Tabela 3.6. Valores Experimentais de Solubilidade do CO₂ em [Bmim] [BF₄]³⁷.

T (K)	P x 10 ⁻² (Pa)	K _H x 10 ⁻⁵ (Pa)	X _{CO2}
303,38	777,97	61,60	0,1623
303,90	763,76	62,50	0,1600
303,93	215,88	62,86	0,1591
313,99	797,91	75,06	0,1332
323,19	846,66	88,78	0,1126
324,06	860,92	90,56	0,1104
324,18	824,70	90,58	0,1104
324,15	890,28	104,8	0,09546
342,96	910,46	122,4	0,08173
343,83	263,57	125,8	0,07948
344,27	920,00	123,4	0,08101

Já Anthony³⁸ estudou o efeito dos ânions em diversas temperaturas na solubilidade do CO₂ com vários líquidos iônicos. Entre os LIs estudados estavam o [Bmim] [BF₄] e o [Bmim] [NTf₂], cujos valores experimentais de solubilidade apresentamos na tabela 3.7.

Tabela 3.7. Constante de Henry do CO₂ para os Líquidos iônicos [Bmim] [BF₄] e [Bmim] [NTf₂]³⁸.

Líquido iônico	H (bar) @ 293 (K)	H (bar) @ 298(K)	H (bar) @ 323 (K)
[Bmim] [BF ₄]	41,8	59,0	88,6
[Bmim] [NTf ₂]	25,3	33,0	48,1

Também foram determinados os valores molares das funções termodinâmicas^{37,38} de solução para o CO₂ em [Bmim] [BF₄]^{37,38} e para o [Bmim] [NTf₂]³⁸, que apresentamos nas Tabelas 3.8 e 3.9.

Tabela 3.8. Valores molares da entalpia, entropia e energia livre de Gibbs de absorção para o CO₂ em [Bmim] [BF₄]³⁷.

[Bmim] [BF ₄]	ΔG (kJ/mol)	ΔH (kJ/mol)	ΔS (J/mol K)
T K			
283	8,750	-13,9	-80,31
293	9,557	-14,3	-81,31
303	10,38	-14,6	-82,3
313	11,20	-14,8	-83,0
323	12,03	-14,9	-83,5
333	12,87	-15,0	-83,7
343	13,71	-15,0	-83,8

Tabela 3.9. Valores molares da entalpia e entropia de absorção para o CO₂ em [Bmim] [BF₄] e [eemim] [NTf₂]³⁸ a 298 (K).

Líquido iônico	ΔH (kJ/mol)	ΔS (J/mol.K)
[Bmim] [BF ₄]	-15,9	- 52,4
[eemim] [NTf ₂]	-14,7	- 48,7

Gardas³⁹ em suas pesquisas determinou os valores do peso específico dos líquidos iônicos em função da temperatura e da pressão, cobrindo o range de pressões entre 0.1 MPa a 10,00 MPa e de temperaturas entre 293,15 e 393,15 K

para o líquido iônico [Bmim] [BF₄], cujos valores são reproduzidos parcialmente na Tabela 3.10, na região de interesse deste trabalho.

Estes valores obtidos experimentalmente e publicados foram importantes para verificarmos a consistência dos dados obtidos nos nossos experimentos.

Tabela 3.10. Peso Específico Experimental em kg/cm³ para o [Bmim][BF₄] em função da Pressão (MPa) e da Temperatura (K) ³⁹.

T (K)	293,15	303,15	313,15	323,15	333,15	343,15	353,15	363,15
P (Mpa)								
2,00	1207,7	1199,6	1191,8	1184,0	1176,9	1169,3	1162,4	1155,8
3,00	1208,2	1200,1	1192,2	1184,5	1177,4	1169,8	1163,0	1156,4

Os valores de peso específico do [Bmim] [NTf₂] e do [hmim] [NTf₂] se encontram disponíveis na literatura, foram correlacionados por Basha⁴⁰ e estão apresentados na Tabela 3.11.

Tabela 3.11. Valores experimentais de Peso Específico⁴⁰ em (kg/m³) para o [Bmim] [NTf₂] e o [hmim] [NTf₂] em função da Temperatura na pressão de 27 (bar).

T (K)	293	303	313	323	333	343	353	363
[Bmim][NTf ₂]	1441,5	-	1422,6	-	1403,9	-	1385,2	-
[hmim][NTf ₂]	1375,3	1366,4	1357,5	1348,6	1339,7	1330,8	1322,0	1313,1

Bogdanov⁴¹, desenvolveu uma correlação para previsão do peso específico e da viscosidade de líquidos iônicos baseada no volume residual aproximado. Assim se for conhecida o peso específico e ou a viscosidade de pelo menos dois líquidos iônicos da mesma família, cátion básico e ânion comuns, se pode prever estas propriedades a partir do diferencial dos volumes dos substitutos alquilo.

Entre os líquidos iônicos utilizados no desenvolvimento de sua correlação, Bogdanov⁴¹, utilizou a família dos líquidos iônicos imidazólicos [C_n-mim] [NTf₂], onde se insere o nosso segundo líquido iônico estudado [mBmim] [NTf₂].

Outra propriedade de fundamental importância é a pressão de vapor e esta particularmente é pouco estudada pelas dificuldades práticas em obtê-la experimentalmente, visto que uma das características dos líquidos iônicos é terem baixíssima pressão de vapor.

Alguns autores^{42,43} fizeram experimentos para determinação da pressão de vapor dos líquidos iônicos, [Bmim] [NTf₂]⁴², [Hmim] [NTf₂]⁴² e [Bmim] [BF₄]⁴³ cujos valores são apresentados na Figura 3.5.

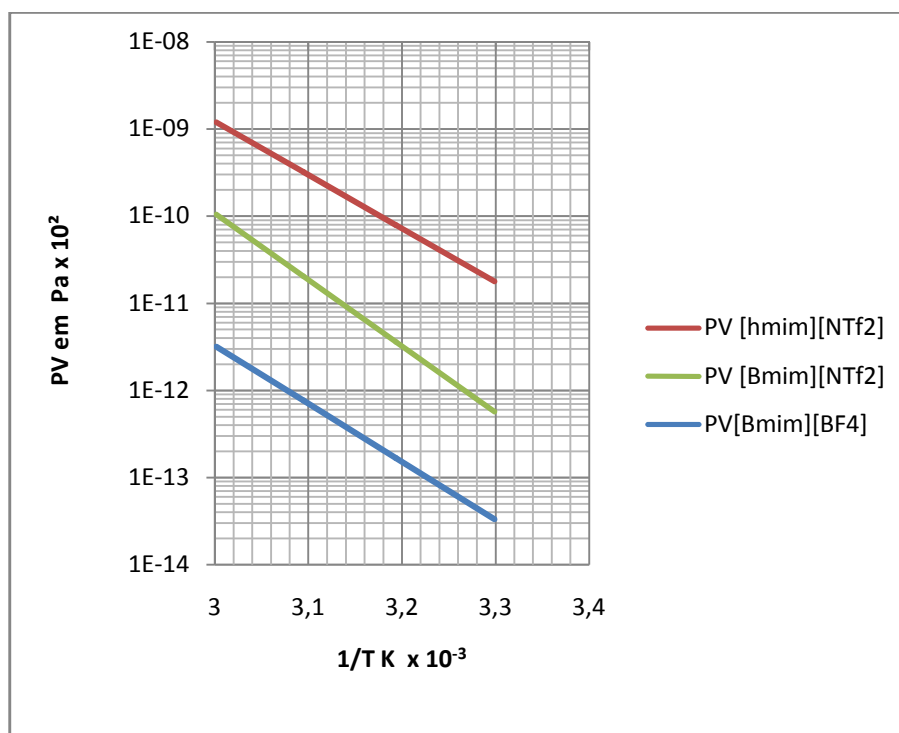


Figura 3.5. Pressão de vapor do líquidos iônicos [hmim] [NTf₂]⁴², [Bmim] [NTf₂]⁴² e [Bmim] [BF₄]⁴³

Da Figura 3.5, se observa que a pressão de vapor dos líquidos iônicos imidazólicos mostra um comportamento de retas homólogas e que, para o líquido iônico hidrofílico, que possui um ânion menor e portanto de carga eletrônica mais concentrada, a pressão de vapor apresenta valores menores do que a dos líquidos iônicos hidrofóbicos que possuem ânions maiores e com cargas eletrônicas menos concentradas.

3.4. As Microesferas de Vidro

As operações de adsorção/absorção de gases com líquidos, preferencialmente ocorrem em colunas de recheio^{44,45}. A utilização destes dispositivos de contato gás-líquido promove o aumento da área superficial e como consequência uma maior eficiência na transferência de massa da fase gasosa para o meio líquido onde ocorre o fenômeno de fixação da molécula gasosa no líquido^{44,45}, sendo hoje este tipo de operação unitária responsável pela quase totalidade dos equipamentos utilizados para esta tarefa.

Considerando o alto custo e a elevada viscosidade dos líquidos iônicos⁵ quando comparado com os solventes químicos tradicionais, é consenso entre os técnicos da área que a utilização de colunas tradicionais com recheio para adsorção de gases com líquidos iônicos, apresentam desvantagens técnicas e econômicas⁵. As dificuldades técnicas seriam aquelas de se projetar uma eficiente distribuição do líquido iônico no leito da coluna e o custo energético de bombeamento frente à elevada viscosidade^{5,25,45}. Neste cenário de busca de uma solução de maior eficiência na sorção dos gases com líquidos iônicos, He Zhiqi⁷ relata que emulsões de líquidos iônicos e nano partículas sólidas com alta área superficial são capazes de aumentar a transferência de massa e promover significantes vantagens em algumas aplicações de líquidos iônicos. Assim se identificou as microesferas de vidro, disponíveis comercialmente a baixo custo no mercado como possíveis aditivos extensores de área superficial para os líquidos iônicos.

Fabricantes tradicionais destas microesferas de vidro comercializam este produto a US\$ 17/kg¹⁹ (em 23/12/2016) e quando se considera seu peso específico de 200 Kg/m³ temos um custo volumétrico de US\$ 3,4/L¹⁹.

Além do baixíssimo custo, as características das microesferas de vidro lhe conferem uma resistência mecânica ao esmagamento, estabilidade física e térmica para os processos dinâmicos de fluxo, superior a dos líquidos iônicos estudados^{47,48,49}.

A estrutura cristalina do vidro soda cal boro silicato^{47,48,49} é apresentada na Figura 3.6 e nos mostra uma complexa rede formada por átomos de Silício, Oxigênio, Boro, Sódio e Alumínio.

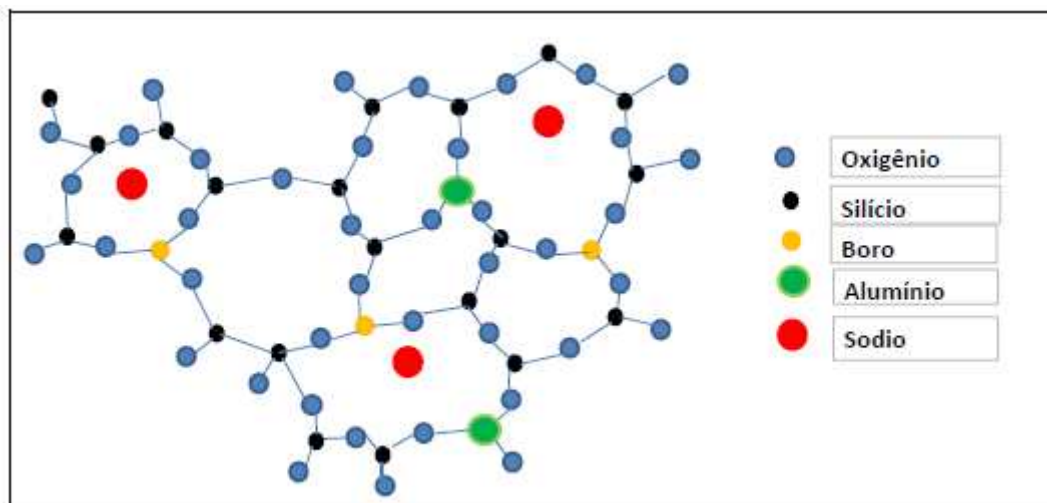


Figura 3.6. Estrutura Cristalina do Vidro Soda Cal Boro Silicato^{47,48,49}.

A estrutura do vidro possui uma interação forte com a água presente no meio ambiente⁴⁷ o que nos sugere que os líquidos iônicos também interajam da mesma maneira com a superfície das microesferas, criando um novo arranjo espacial e com isto alterando seu comportamento físico e químico na sorção de gases como o dióxido de carbono.

Na Tabela 3.12 é apresentada a composição típica do vidro soda cal boro silicato, que é o material constituinte das microesferas de vidro objeto deste trabalho.

Tabela 3.12. Composição típica do vidro soda cal boro silicato⁵⁰.

Composição	MOL (%)
SiO ₂	72 - 75
B ₂ O ₃	9 - 11
Na ₂ O	18,1
CaO	3,6

Zhuravlev⁵⁰ estudou a fundo a química da superfície da sílica amorfa e desenvolveu um modelo para se prever as propriedades físicas da superfície das partículas deste material.

Em seu trabalho de pesquisa que levou ao desenvolvimento de modelo Zhuravlev⁵⁰, foram estudadas mais de 150 amostras de sílica, entre elas dez obtidas por lixiviação de vidro soda-cal boro silicato.

No modelo proposto por Zhuravlev⁵⁰ o número de silanóis presentes numa partícula (na superfície e na estrutura interna) de SiO₂ é considerado uma constante físico química e seu valor é da magnitude de 4,6 a 4,9 OH/nm² e independe da origem e da característica estrutural da partícula de sílica amorfa.

Ainda segundo Zhuravlev⁵⁰ os grupamentos silanóis são formados na superfície por dois principais processos conforme mostrado na Figura 3.7; o primeiro deles na síntese da sílica, quando ocorre a polimerização por condensação do SiOH.

Após secagem, o xerogel derivado de hidrogel é o produto final, que retém alguns ou todos os grupos silanóis sobre a sua superfície. Grupos OH secundários na superfície, podem se formar como resultado de rehidroxilação da sílica desidroxilada, quando tratada com água ou soluções aquosas.

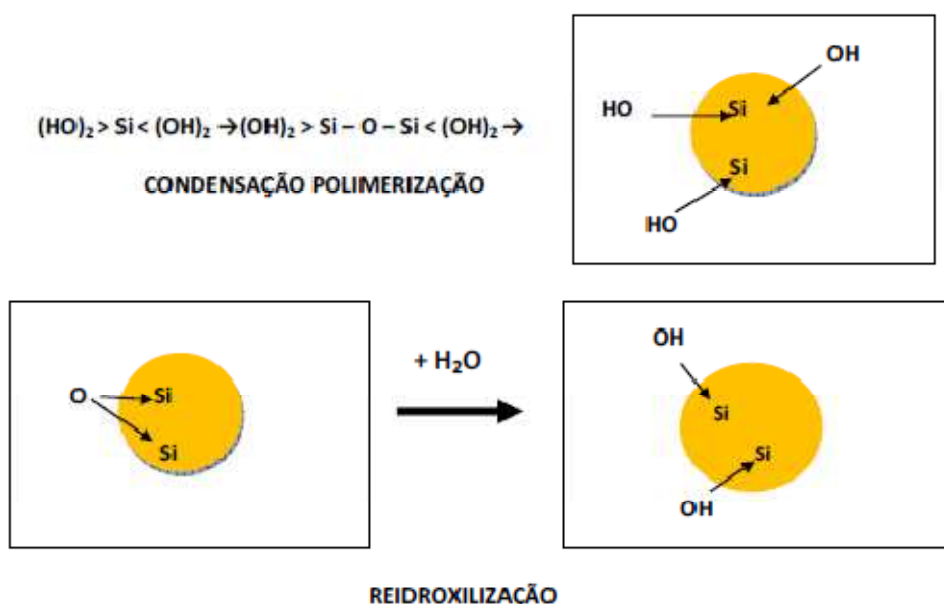


Figura 3.7 Reações que ocorrem na superfície da Sílica Amorfa segundo Zhuravlev⁵⁰.

Na Figura 3.8, esta representada a estrutura cristalina do óxido de silício, mostrando as interações que ocorrem com partículas de água e a configuração dos átomos de silício.

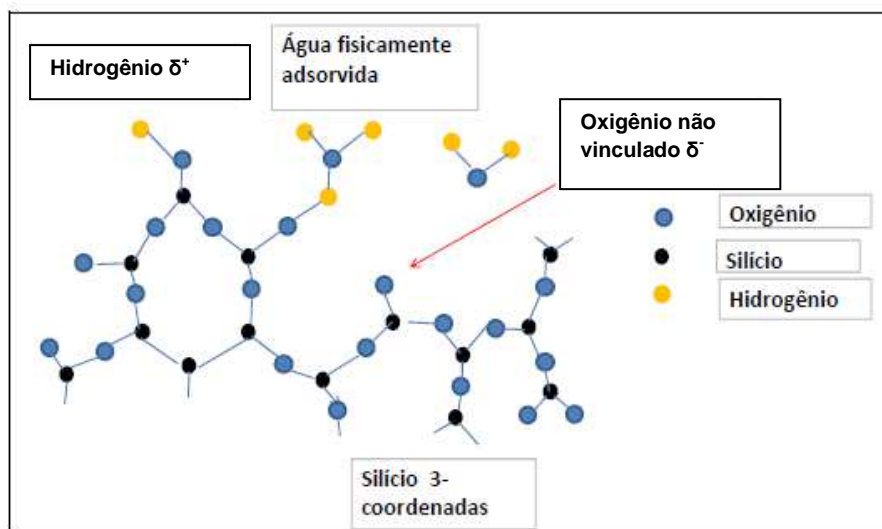


Figura 3.8 Estrutura Cristalina de uma partícula de Óxido de Silício (sílica amorfa)⁵¹.

A superfície do vidro reage constantemente com o meio que a rodeia e em meio aquoso a sua valência livre se torna saturada com grupos hidroxilos⁵¹.

As propriedades da superfície da sílica amorfa, que é considerado um óxido adsorvente, em muitos casos, depende da presença de grupos silanóis.

Quando os silanóis se encontram em concentração suficiente, estes grupos tornam a superfície da partícula hidrófila.

Os grupos OH atuam como centros de adsorção molecular durante a sua interação com os adsorbatos capazes de se submeter a interação doador-receptor¹⁵, como por exemplo ligações de hidrogênio^{50,51}.

Se ocorrer a remoção dos grupos hidroxilas da superfície da sílica, este fenômeno conduz a uma diminuição da adsorção, aumentando as propriedades hidrofóbicas da superfície, ou seja incapaz de formar ligações de hidrogênio com adsorbatos com dipolo permanentes ou induzidos, presentes em suas moléculas⁵⁰

Alguns autores como He Zhiqi⁷ defendem a tese de que a interação de partículas sólidas e os líquidos iônicos conduz a formação de grupamento de íons interligados ao redor da partícula sólida, estabilizados por uma dupla camada iônica, conforme mostrado na Figura 3.9.

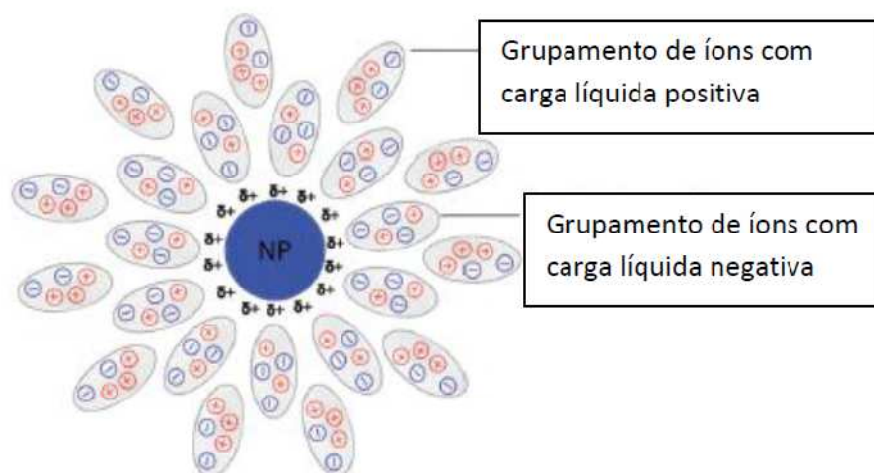


Figura 3.9. Grupamento de íons com dupla camada iônica conforme proposto por He Zhiqi⁷.

Tal tese encontra respaldo no modelo de Zhuravlev⁵⁰, uma vez que os silanóis da superfície e mesmo do interior das microesferas de vidro operam como polos de atração dos ânions dos líquidos iônicos que por sua vez atraem com eles os cátions maiores e orgânicos.

Este processo de formação de grupamentos iônicos induz a um deslocamento da carga eletrônica da molécula e a desorganização do empilhamento natural dos líquidos iônicos^{6,7,35}, abrindo a oportunidade para abertura de novos espaços na gaiola iônica para sequestro do CO₂^{6,7,8, 9, 10,35}.

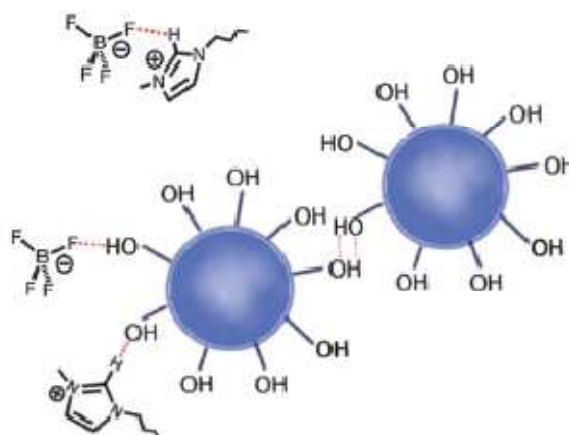


Figura 3.10. Formação de ligações de hidrogênio entre nano partículas de sílica e o [Bmim][BF₄]⁷.

Kowsari¹⁴ propõe um modelo de interação líquido iônico com nano partículas sólidas um pouco diferente, sugerindo que as moléculas dos líquidos iônicos se organizam perpendicularmente ao longo das paredes das partículas, e os cátions [Bmim] são alinhados de acordo, formando interações de empilhamento conforme mostrado na Figura 3.11.

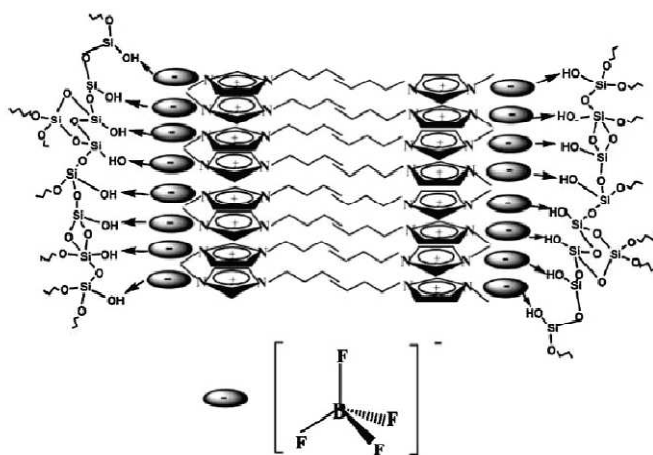


Figura 3.11. modelo Kowsari¹⁴ de empilhamento dos cátions alinhados perpendicularmente a superfície da nano partícula sólida

3.5. Interação de Micro Partículas Sólidas e os Líquidos Iônicos.

Apesar das microesferas de vidro terem milhares de uso já conhecidos^{17,18,19,20} a utilização das mesmas como aditivos extensores de área superficial em líquidos iônicos ainda não foi reportada na literatura especializada, tanto na comunidade que estuda líquidos iônicos como naquela que estuda as microesferas de vidro.

No entanto existem trabalhos publicados sobre a interação de micro partículas sólidas de diversos materiais com líquidos iônicos⁷⁻¹⁴. Foram estudados sistemas com partículas de vidro coloidal, gel, cristais de líquido liotrópico, nano partículas de diversos metais⁷⁻¹⁴, e outras com os líquidos iônicos. Estes estudos focaram a formação e estabilidade de soluções coloidais. As propriedades físicas e químicas dos sistemas híbridos de líquidos iônicos e micro partículas como descrito por Zhigi⁷ são governadas por uma combinação de efeitos de diversas interações intermoleculares entre o líquido iônico e as micro partículas, interações estas que podem ser derivadas de forças⁷ de van der Waals, eletrostáticas, estruturais,

solvofóbicas, estéricas e de ligações de hidrogênio atuando conjuntamente no mesmo sistema.

Considerando que os líquidos iônicos são sais e que têm sua organização espacial auto organizada³⁵ pela busca do equilíbrio das cargas eletrônicas envolvidas, a interação partícula sólida líquido iônico foi estudada por diversos pesquisadores⁷⁻¹⁵ e sugerido que, ao considerarmos o líquido iônico formado por um cátion que possui uma grande molécula com um núcleo cíclico polar e uma cadeia lateral alifática apolar e por um ânion pequeno, a micro partícula sólida, dependendo de sua constituição e de sua carga eletrônica, interagirá diferentemente com o líquido iônico, alterando o espaçamento intermolecular, sua distribuição de cargas elétricas e seu arranjo espacial⁷. Além desta expectativa de rearranjo espacial temos a possibilidade de se obter uma redução na viscosidade e uma melhoria no fluxo dos líquidos iônicos porque as microesferas deslizam umas sobre as outras diminuindo o atrito com as superfícies⁴⁶.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Materiais

Os materiais e solventes utilizados na reação de obtenção do líquido iônico [Bmim] [BF₄], são comerciais e suas especificações são apresentadas na Tabela 4.1.

Tabela 4.1. Especificação e origem dos materiais de síntese

Produto	Fonte	Pureza (%)
1-Metilimidazol	Sigma Aldrich	99,00
Acetona PA	Vetec	99,50
Clorobutano	AcrosOrganics	99,00
Tetrafluorborato de Sódio	AcrosOrganics	98,00
Acetonitrila	Merck	99,00
Tolueno HPLC	Merck	99,90

4.2. Síntese do Líquido Iônico [Bmim] [BF₄]

A síntese do líquido iônico [Bmim] [BF₄] foi realizada no Laboratório de Organometálicos e Resinas (LOR) da Faculdade de Química da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul (PUCRS).

As etapas reacionais do líquido iônico sintetizado são apresentadas nas Figuras 4.1 e 4.2.

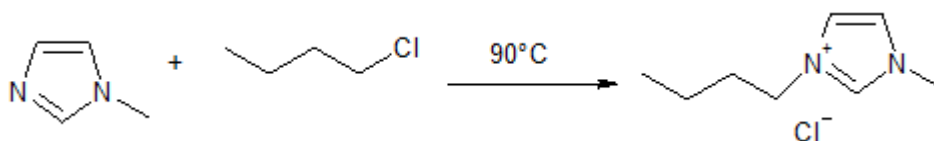


Figura 4.1 Etapa -1 síntese do 1-butil-3-imidazol

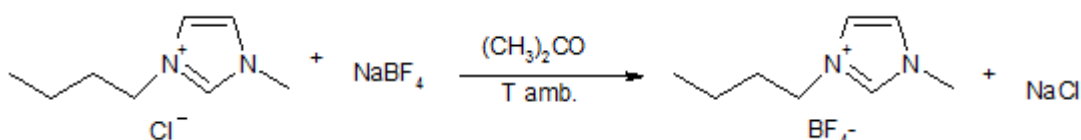


Figura 4.2. Etapa 2 - síntese do tetra flúor borato de 1-butil-3-imidazol

A síntese dos líquidos iônicos imidazólicos tem como primeira etapa a síntese do cátion imidazólico, o ponto de partida é a preparação do cloreto de 1-butil-3-metilimidazol, onde ocorre a formação do cátion [Bmim]⁺, pela reação de um haloalcano com um grupo alquilimidazol, segundo procedimento apresentado na literatura^{52 - 56}.

A próxima etapa na síntese do líquido iônico é a troca do íon cloreto [Cl⁻] pelo íon [BF₄].

A síntese do cloreto de 1-butil-3-metilimidazol foi conduzida num reator de vidro com atmosfera inerte (nitrogênio), onde se alimentou uma mistura de 1-clorobutano e 1-metilimidazol na razão molar de 2:3.

O meio reacional foi mantido sob agitação magnética com temperatura controlada em 90° C e refluxo total por 24 h.

Os dados da reação são apresentados na Tabela 4.2.

Tabela 4.2. Resumo dos dados reacionais

Reagentes	Peso Molecular	Razão molar	Rendimento reacional típico em peso
1-metilimidazol	82,11	2	-
Clorobutano	92,57	3	-
[Bmim][Cl]	174,45	-	84 (%)

Ao término das 24h de reação, o reator foi submetido ao vácuo para remoção do excesso do reagente 1-clorobutano.

O próximo passo foi o de se precipitar o sal [Bmim] [Cl] por meio de dissolução do produto reacional em acetonitrila, na seqüência a mistura reacional, com excesso de acetonitrila, foi gotejada sobre tolueno previamente seco, na razão volumétrica de 2:5 com o auxílio de uma cânula metálica.

O tolueno e as impurezas dissolvidas foram removidos com o auxílio de uma seringa e a secagem do sal é realizada sob pressão reduzida.

O Cloreto de 1-butil-3-metilimidazol sintetizado é um sólido branco, higroscópico, requerendo atmosfera inerte para estocagem e uso posterior.

A reação de troca de ânion seguiu procedimento amplamente dominado que consiste colocar num balão Schlenk, sob atmosfera inerte de nitrogênio, o sal de tetrafluorborato – Na BF₄, em excesso de acetona seca. A mistura permanece sob agitação pelo período de 24 h, na temperatura ambiente. No final da reação se observa a formação de um precipitado branco de Cloreto de Sódio – NaCl, sendo que o produto desejado fica sobrenadante.

4.3. Síntese do Líquido Iônico [mBmim] [NTf₂]

A Síntese do [mBmim] [NTf₂] foi realizada no laboratório do Instituto de Química da UFRGS segundo procedimento apresentado na literatura⁵⁷.

Para a síntese do bis-(trifluorometanosulfonilimidato de 1-(3-metilbutil)-3-metilimidazol (MM = 433,13 g), com estrutura química ilustrada na figura 4.3, são necessárias três etapas. Primeiramente a síntese do metanosulfonato de 3-dimetilbutila, onde o cloreto de metanossulfonila é adicionado gota-a-gota, sob agitação sobre uma solução composta do álcool 3-metil-1-butanol e trietilamina em meio à quantidade suficiente de diclorometano. Faz-se o controle da temperatura reacional durante esta adição, mantendo entre 15 e 20°C com banho de gelo. A agitação é mantida à temperatura ambiente por mais 2 h após a finalização da adição. Adiciona-se água à mistura reacional, as fases são separadas e a fase orgânica lavada com água e seca com sulfato de magnésio. Após a filtração, os

solventes são evaporados sob vácuo. O produto final desta etapa é um líquido incolor.

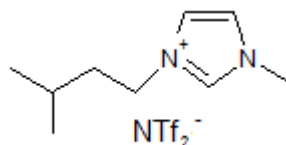


Figura 4.3. Estrutura química do [mBmim][NTf₂].

A segunda etapa é realizada em um balão equipado com o condensador de refluxo e banho de óleo para a formação do metanosulfonato de 1-(3-metilbutil)-3-metilimidazol. Misturam-se 1-metil-imidazol e o metanosulfonato (produto da etapa anterior). A mistura é colocada para agitar por 24 horas a 60 °C. Ao término da reação a mistura é resfriada até temperatura ambiente e um sólido amarelado é formado. Após é realizada a recristalização em acetona obtendo cristais brancos.

Finalmente a terceira etapa é para a troca do ânion para a formação do bis-(trifluorometanosulfonil) imidato de 1-(3-metilbutil)-3-metilimidazol. Para isso é adicionado o respectivo sal de lítio (trifluorometanosulfonilimidato de lítio – LiNTf₂) em água com o líquido iônico anteriormente preparado. A mistura permanece sob agitação durante 24 h, à temperatura ambiente. Após este tempo é adicionado diclorometano e a fase orgânica separada, lavada com água e seca com MgSO₄ anidro. O solvente é retirado sob vácuo.

O produto final é um líquido incolor viscoso. O armazenamento deve ser em atmosfera inerte de nitrogênio.

4.4. Técnicas de Caracterização dos Líquidos iônicos

A estrutura dos líquidos iônicos foi confirmada por ensaios de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) usando um Espectrômetro Perkin Elmer modelo Spectrum 100 FT-IR com modo de refletância atenuada total (ATR) em transmitância e ressonância magnética nuclear a próton (¹H NMR) com equipamento Varian Espectrofotômetro, modelo VNMRS 300 MHz, usando (DMSO – d₆, 25°C) δ (ppm): 1.01 (m, CH₃), 1.29 (m, CH₂CH₃), 1,83 (m, CH₂), 3.97 (s, CH₃), 4.25 (t, CH₂N), 7.79 (s, H₅), 7.91 (s, H₄), 9.48 (s, H₂). FTIR (cm⁻¹) 3151 (N-H, anel

imidazol), 3120 (C-H, anel imidazol), 2963 (C-H de CH₂), 2878 (C-H de CH₃), 1620 (C=N, anel imidazol), 1572 e 1457 (C=C e C-N, anel imidazol), 1015 e 845 (B-F). CO₂ fornecido pela Air Liquid com pureza de 99,998% e N₂ da Air Products com pureza superior a 99,999% que foram utilizados na especificação recebida dos fornecedores.

4.5. Microesferas de Vidro

As microesferas de vidro foram fornecidas pela 3M do Brasil na especificações K20. Este material é formado por microesferas ocas de vidro soda-cal boro silicato com a aparência de um pó branco muito fino, Figura 4.4 e conforme especificação da Tabela 4.3.



Figura 4.4. Microesferas de vidro¹⁹

Tabela 4.3. Especificação das microesferas de vidro K20⁴⁷.

Tipo	Resistência isostática ao esmagamento (bar)	Peso específico (g/cm ³)	Condutividade Térmica (W/m K)	Estabilidade Térmica (K)	Flotação. (%/vol. bruto)
K20	34,45	0,20	0,070 @ 21°C	873	96

As dimensões das microesferas de vidro variam de acordo com a especificação, sendo as da K20 apresentadas na Tabela 4.4.

Tabela 4.4. Tamanho das microesferas de vidro em micros/volume¹⁹.

Tipo	10 (%)	50 (%)	90 (%)	Max.
K20 (diâmetro menor ou igual a micros)	30	60	90	105

4.6 O gás CO₂

O gás utilizado nos testes foi fornecido pela Air Products e tem a seguinte especificação:

Tabela 4.5 Especificação do CO₂

Composto	PM	Pureza
Dióxido de Carbono (CO ₂) X50S	44	99,998%

4.7 Célula Isocórica de Saturação

O aparato experimental usado na determinação da solubilidade do gás nos sistemas estudados é baseado na técnica da saturação isocórica³⁷. Conforme a Lei de Charles e Gay-Lussac, para uma massa fixa de gás, mantida a volume constante, a pressão exercida pelo gás é diretamente proporcional à temperatura absoluta.

O sistema utilizado na determinação das condições de equilíbrio líquido-gás é apresentado na Figura 4.5.

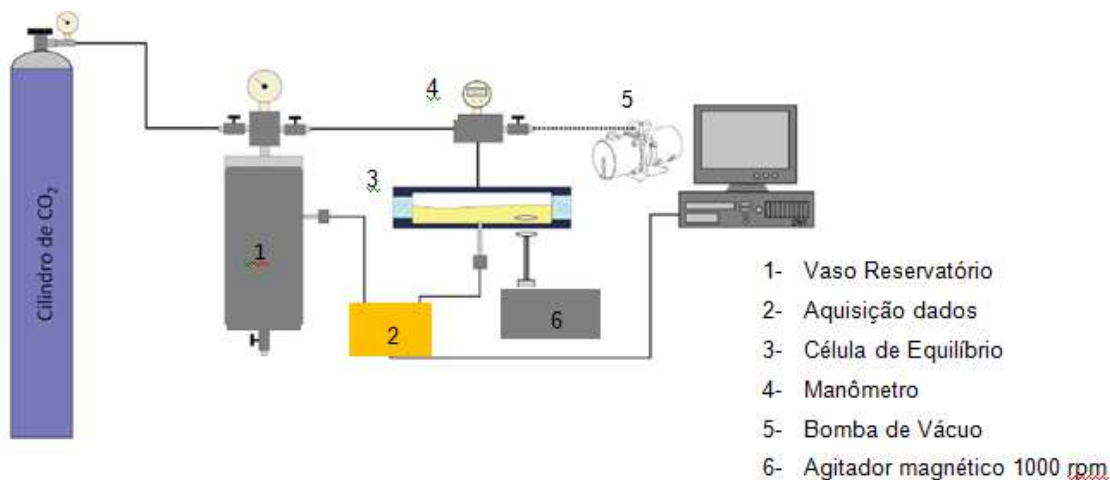


Figura 4.5. Esquema da célula de Saturação Isocórica utilizada nos testes

O vaso reservatório de gás foi construído integralmente em aço inoxidável 316, assim como todas as interligações, válvulas e acessórios.

A célula de equilíbrio tem seu corpo construído em aço inoxidável 316 e seus tampos em safira com anel de fixação em aço inoxidável 316.

A calibração dos volumes dos vasos e das tubulações foi feita pela determinação da massa de água em balança analítica, necessária para encher cada um dos vasos e trechos de tubulação.

O manômetro utilizado para determinação da pressão de equilíbrio é da marca RMD Rucken com range de 1 a 100 bar.

Toda o aparato do sistema de equilíbrio é mantido a temperatura constante pela sua imersão em um banho de água com temperatura controlada pelo controlador de temperatura marca Lauda modelo E200.

O conteúdo da célula de equilíbrio é mantido em movimento por um agitador magnético interno que teve seu volume considerado na determinação do volume total do sistema.

A bomba de vácuo utilizada para evacuar a célula de equilíbrio e regenerar o líquido iônico saturado no teste **n-1** é da marca Edwards, modelo RV5.

Os volumes considerados em cada teste foram corrigidos pelo coeficiente de dilatação volumétrica de cada material, o valor utilizado pra o aço inoxidável foi de $17.10^{-6} \text{m}^3/\text{K}^{58}$ e do vidro soda cal boro silicato foi de $3,2. 10^{-6} \text{m}^3/\text{K}^{59}$.

4.7.1. Determinação da solubilidade de CO₂

A medida de solubilidade do gás no sistema líquido considerado se inicia com a introdução do dióxido de carbono no vaso reservatório de gás com volume, pressão e temperatura conhecidos.

O número de mols admitido no sistema é determinado pela Equação 1 :

$$n_1 = (Z_iRT)/(P_iV_i) \quad (1)$$

O sistema líquido a ser estudado anteriormente foi pesado e introduzido na célula de equilíbrio e aquecido até a temperatura desejada e degasado por 1h .

Estabilizadas pressão e temperatura da célula de equilíbrio, o gás contido no vaso de carga é transferido para a célula de equilíbrio por diferença de pressão pela abertura da válvula de bloqueio.

Considera-se que o sistema tenha atingido o equilíbrio termodinâmico quando a pressão se mantém constante.

A determinação do número de mols solubilizados é feita pela diferença do número de mols de CO₂ admitidos no sistema e do número de mols de CO₂ que permaneceu na fase gasosa após ser atingido o equilíbrio termodinâmico.

Assim o número de mols de CO₂ que permaneceu na fase gasosa após ser atingido o equilíbrio pode ser obtido pelas Equações 2 e 3 :

$$P_{\text{equilíbrio}} = P^0_{\text{Líquido iônico}} + P^0_{\text{CO}_2} \quad (2)$$

$$P^0_{\text{CO}_2} = P_{\text{sistema}} y_{\text{CO}_2} \quad (3)$$

$$P^0_{\text{Líquido iônico}} = P_V^{\text{líquido iônico}} \cdot X_{\text{líquido iônico}} \quad (4)$$

Onde :

$P_{\text{equilíbrio}}$ = Pressão no equilíbrio do sistema.

$P^0_{\text{Líquido iônico}}$ = Pressão parcial do líquido iônico.

$P^0_{\text{CO}_2}$ = Pressão parcial do Dióxido de Carbono.

$P_V^{\text{líquido iônico}}$ = Pressão de vapor do líquido iônico.

$X_{\text{líquido iônico}}$ = Fração molar do líquido iônico.

A Pressão de Vapor dos Líquidos iônicos^{60,61} nas temperaturas estudadas são menores do que 10^{-9} Pa, como mostrado na Figura 3.5, o que nos permite considerar que a pressão parcial do CO₂ no equilíbrio termodinâmico é aproximadamente igual à pressão do sistema, conforme é apresentado na Equação 5.

$$P_{\text{equilíbrio}} = P^{\circ}_{\text{Líquido iônico}} + P^{\circ}_{\text{CO}_2} \quad (5)$$

Assim podemos calcular o número de mols de CO₂ dissolvido pela Equação 6:

$$n_2 = [P_{\text{eq}} (V_{\text{total}} - V_{\text{liq. iônico}} - V_{\text{mesf. vidro}})] / (z_f R T_{\text{eq}}) \quad (6)$$

Onde:

- V_{total} é a soma do volume do vaso de gás com o volume da célula de carga e seus acessórios.

- $V_{\text{liq. iônico}}$ é o volume ocupado pela massa de líquido iônico introduzido na célula de carga e calculado dividindo-se a massa de líquido iônico pela densidade medida na temperatura de equilíbrio.

- $V_{\text{mesf. de vidro}}$ é o volume ocupado pelas microesferas de vidro soda cal boro silicato introduzidas na célula de carga e calculado dividindo-se a massa pela densidade a temperatura ambiente e corrigindo-se este volume pelo fator de expansão térmica volumétrica do vidro soda cal boro silicato.

- Z_i e Z_f são os fatores de compressibilidade do CO₂ calculados pela equação de Estado de R. Span e W. Wagner⁶² para o CO₂, nas condições iniciais e finais de cada teste.

- P_i e P_f são as pressões iniciais e finais de cada teste.

- R é a constante universal do gases ideais.

- T é a temperatura absoluta mantida constante em cada teste.

Uma vez determinado o número de mols inicial e final do dióxido de carbono na fase gasosa, se pode determinar pela Eq. 7, o número de mols solubilizado no líquido iônico :

$$n_{\text{CO}_2 \text{ solubilizado}} = n_1 - n_2 \quad (7)$$

E pela Eq. 8, se determina a fração molar do CO₂ na fase líquida :

$$X_{CO_2} = n_{CO_2 \text{ solubilizado}} / (n_{CO_2 \text{ solubilizado}} + n_{\text{líquido iônico}}) \quad (8)$$

4.7.2. Determinação das Funções Termodinâmicas $\Delta H (T)$, $\Delta S (T)$ e $\Delta G (T)$

Quando consideramos as funções termodinâmicas de estado G, função de Gibbs ou energia livre de Gibbs, H, entalpia e S, entropia, as mesmas são correlacionadas pela Equação 9. Uma das equações fundamentais da termodinâmica⁴⁴.

$$\Delta G (T) = \Delta H (T) - \Delta S (T) \times T \quad (9)$$

A função $\Delta G (T)$, não havendo mudança de fase, quando representada graficamente comporta-se como uma reta⁶³, sendo $\Delta H (T)$, o coeficiente linear e $\Delta S (T)$, o coeficiente angular.

Considerando-se as grandezas H e S, à pressão constante, estas são também funções da temperatura, conforme demonstrado nas Equações 10 e 11:

$$\Delta H (T) = \Delta H_r (T) + \int_r^T \Delta C_p (T) dT = \Delta H (T) + \ln H (T) \quad (10)$$

$$\Delta S (T) = \Delta S_r (T) + \int_r^T [\Delta C_p (T)/T] dT = \Delta S (T) + \ln S (T) \quad (11)$$

Onde T_r é a temperatura de referência, normalmente 298,15 K e a notação das integrais está simplificada.

Como pode ser observado as grandezas H e S são funções da temperatura, porém estas são praticamente constantes com T, fazendo com que $\Delta G (T)$ se comporte na prática como uma função linear⁶³. Podemos explicar esta independência de H e S de T devido ao fato de que as respectivas integrais da função $\Delta C_p (T)$ apresentem valores absolutos pequenos quando comparados aos de $\Delta H (T)$ e $\Delta S (T)$ ⁶³.

Vant`Hoff^{63,64} representou a função da constante de equilíbrio de um sistema químico pela Equação 12:

$$d \ln k / dT = \Delta H / RT \quad (12)$$

Quando integrada a Equação 10 teremos a Equação 13:

$$\ln k = - [\Delta H / R] (1/T) - C \quad (13)$$

sendo **C** uma constante de integração e a Equação 11 tem a formas de uma reta $Y = a X + b$, onde $X = (1/T)$, $a = \Delta H / R$ e $b = C$.

Agora se dividirmos a Equação 7 por $1/RT$, com $T > 0$ e a pressão constante, temos pela 2ª Lei da Termodinâmica :

$$- \Delta_r G (T) / RT = - [\Delta_r H (T)] / RT + [\Delta_r S (T) x T] / RT \quad (14)$$

Pela Isóbara de Vant'Hoff ⁶³ temos a relação entre a constante de equilíbrio do sistema com a energia livre de Gibbs, representada pela Equação 15 :

$$\Delta_r G (T) = - R T \ln k \quad (\text{pressão constante}) \quad (15)$$

O que nos leva a identificar o primeiro termo da Equação 12 como sendo igual ao $\ln(K_e)$ ou outra forma de escrever a Equação 13 como a Eq. 16:

$$\Delta_r G (T) / RT = \ln k \quad (16)$$

Assim podemos escrever a Equação 12 como a Eq. 17:

$$\ln k = - [\Delta_r H (T)] / RT + [\Delta_r S (T)] / R \quad (17)$$

Onde o primeiro termo do segundo membro desta equação é igual ao primeiro termo do segundo membro da Equação 11 e o segundo termo do segundo membro, $[\Delta_r S (T)] / R$, igual a constante de integração da Equação 13.

Assim, pela Equação 15, se tivermos dados experimentais de $\ln k$ a diversas temperaturas, poderemos determinar os valores de ΔH , ΔS e ΔG .

4.7.3. Determinação do Peso Específico do [mBmim][NTf₂]

Como o líquido iônico [mBmim][NTf₂] foi pouco estudado até então, suas propriedades físicas não se encontram disponíveis na literatura especializada. Para determinarmos seu peso específico nas condições dos testes foi utilizada a técnica de aproximação do volume residual proposta por Bogdanov⁴¹.

Esta técnica considera que dada uma série de líquidos iônicos que se diferenciam somente pelos substituintes a uma definida posição na estrutura do cátion, a modificação na propriedade física é proporcional ao volume molar dos substituintes.

A técnica de Bogdanov⁴¹ se baseia no fato que quando se representa em um gráfico valores experimentais do peso específico (ρ) de uma série de sais n-álquil-substituídos imidazólicos [C_n – mim][NTf₂] a 298 K contra os volumes molares correspondentes V_m se obtém uma reta com coeficiente de correlação $R^2 = 0,98$.

Assim Bogdanov⁴⁰ construiu a correlação da Equação 18:

$$\rho^x = a V^x + C \quad (18)$$

Onde ρ^x e V^x são o peso específico e o volume molar do membro substituído **X**, respectivamente **a** é a inclinação da reta e **C** seu ponto de intercepção do eixo das ordenadas (Y).

Segundo Bogdanov⁴¹ esta equação pode ser aplicada para qualquer membro da série de sais e se considerarmos que o peso específico e o volume molar do sal metil substituído da série são classificados como ρ^0 e V^0 , então é válida a Eq. 19:

$$\rho^0 = a V^0 + C \quad (19)$$

Subtraindo a Equação 16 de 17 Bogdanov⁴¹ obteve a Equação 120 :

$$\rho^x - \rho^0 = a (V^x - V^0) \quad (20)$$

Desta Equação, Bogdanov⁴¹ identificou que a diferença de pesos específicos dos sais **X** e os **metil substituídos** é proporcional à diferença dos seus volumes molares e que para qualquer série de LIs ($V^x - V^0$) é constante. Deste modo ele definiu uma nova constante β^x , característica de um determinado substituinte **X**.

Assim Bogdanov⁴¹ escreveu a Equação de Aproximação do Volume Residual, aqui representada na Equação 21:

$$\rho^x = a \beta^x + \rho^0 \quad (21)$$

Na Tabela 4.6 reproduzimos parcialmente os valores da constante β^x de Bogdanov⁴¹ para alguns alquil substituintes.

Tabela 4.6. Constante β^x de Bogdanov⁴¹.

Substituinte	β^x
Metil (-CH ₃)	0
Etil (-C ₂ H ₅)	0,029
Propil (- C ₃ H ₇)	0,056
Butil (-C ₄ H ₉)	0,081
Pentil (-C ₅ H ₁₁)	0,105
Hexil (- C ₆ H ₁₃)	0,127
Heptil (-C ₇ H ₁₅)	0,149

Com base na técnica de Bogdanov⁴¹, para o líquido iônico [mBmim][NTf₂] a determinação de seu peso específico é feita segundo a Equação 22, para temperaturas entre 303,15 e 393,15 K e pressões entre 1 Bar e 300 Bar, onde ρ^0 é o peso específico do LI [C₁mim][NTf₂] na temperatura desejada.

$$\rho = -1,1857 \times 0,105 + \rho^0 \quad (22)$$

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos de sorção do CO_2 nos líquidos iônicos estudados com e sem a presença de microesferas de vidro soda cal boro silicato, assim como a caracterização das microesferas de vidro. As constantes termodinâmicas entalpia e entropia molar de solubilização assim como os valores de peso específico e pressão de vapor para o líquido iônico [mBmim][NTf₂] obtidos a partir de correlações.

Foram feitos 72 experimentos, para cada Sistema à pressão constante de 27 bar. Foi obtido o equilíbrio líquido-vapor nas temperaturas de 303,15, 313,15 e 323,15 K e para cada temperatura foram feitas três repetições. Para nossos cálculos utilizamos o valor médio das três medições de cada temperatura e também foi calculado o desvio padrão de cada conjunto de dados, tendo sido atingido o nível-p 0,001, que em estatística é considerado altamente significativo.

5.1 Caracterização das Microesferas de Vidro

As microesferas de vidro foram analisadas por Microscopia Eletrônica de Varredura por emissão de campo - MEV-FEG, em um microscópio modelo Inspector F50, FEI, por Microscopia por Varredura de Sonda – Força Atômica, – AFM, em um microscópio modelo Dimension Icon PT, Bruker, e por análise Termogravimétrica–TGA, em um equipamento TA Instrument, modelo SDT Q600.

A Figura 5.1 apresenta imagens geradas pela MEV-FEG, mostrando que as partículas sólidas analisadas possuem diâmetros não uniformes.

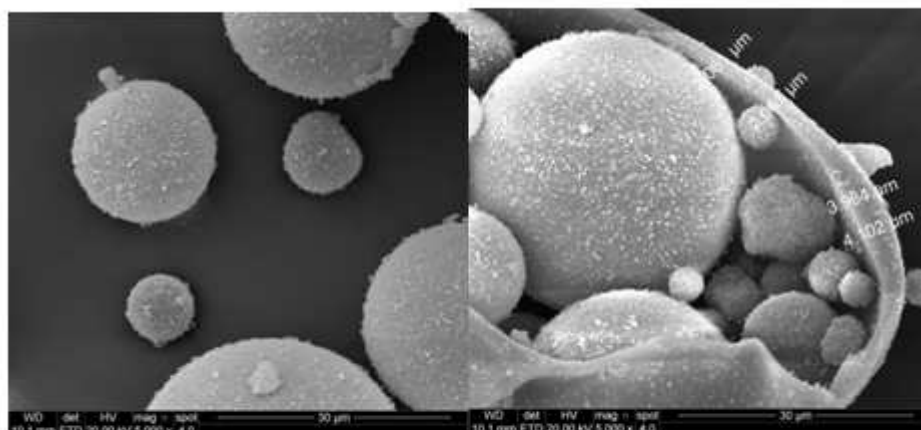


Figura 5.1 Imagem da microesfera de vidro K20 obtida por MEV-FEG

Observa-se também que o diâmetro das partículas analisadas variaram de 2 micrôn até cerca de 60 micrôn com superfície rugosa.

Já da análise efetuada no Força Atômica, AFM, Figura 5.2., se verifica que a partícula apresenta um deformação na forma esférica, sugerindo que a mesma foi formada de uma gota solidificada de vidro líquido soprado.

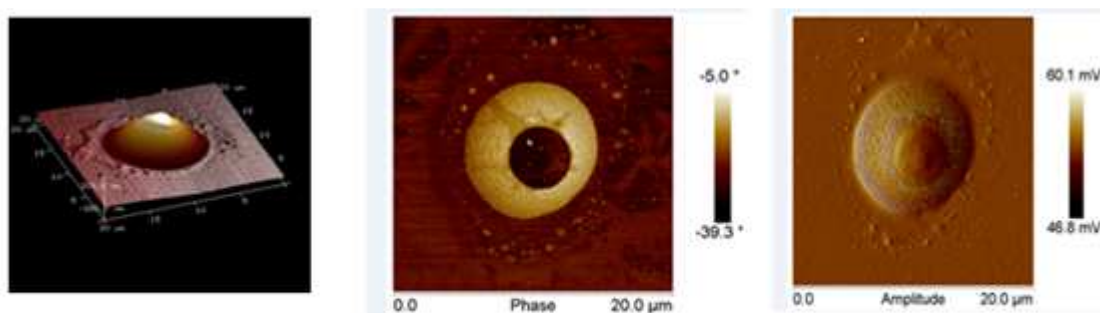


Figura 5.2 Imagens da microesfera K20 obtida por microscópio eletrônico de Força Atômica - AFM

A Figura 5.3 nos mostra a análise termogravimétrica feita nas microesferas de vidro, com o objetivo de se conhecer se as mesmas teriam água aderida à sua superfície. O ensaio foi feito com uma rampa de 25° C a 700 ° C, com isoterma na temperatura final por 5 min., com taxa de aquecimento de 10°C/min em atmosfera de nitrogênio com vazão de 100 mL/min. O gráfico da análise termogravimétrica nos mostra que a massa de água aderida às partículas de vidro é desprezível.

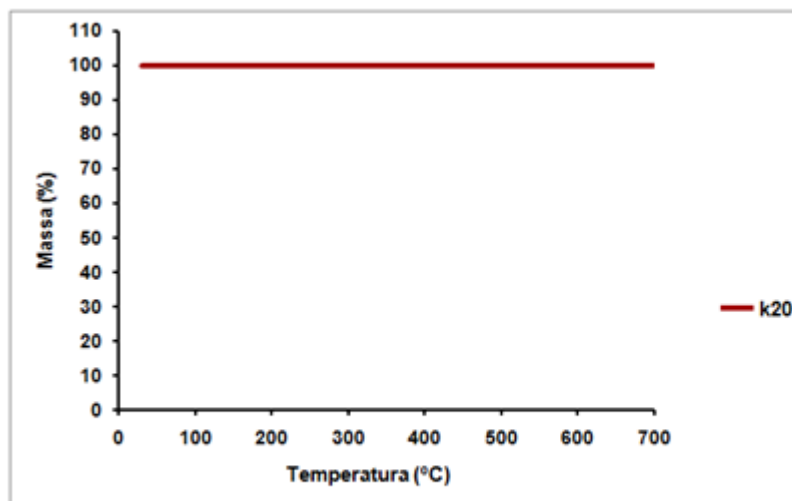


Figura 5.3 Análise termogravimétrica da microesfera de vidro soda cal boro silicato K20.

5.2 Peso Específico e Pressão de vapor do LI [mBmim][NTf₂]

Sabe-se que a acurácia na obtenção das propriedades físicas dos compostos envolvidos nos cálculos do equilíbrio líquido vapor podem introduzir desvios nos resultados obtidos, de modo que dedicamos atenção a estas duas propriedades que impactam diretamente o cálculo da fração molar do CO₂ efetivamente sorvido. Eventuais imprecisões nas propriedades físicas geradas impactaram igualmente os sistemas testados, puros ou mistos, de modo que os resultados comparativos são válidos.

Na Figura 5.4 estão apresentados valores de peso específico para os líquidos iônicos estudados e também para os líquidos iônicos [Bmim] [NTf₂] e [hmim] [NTF₂] como função da temperatura.

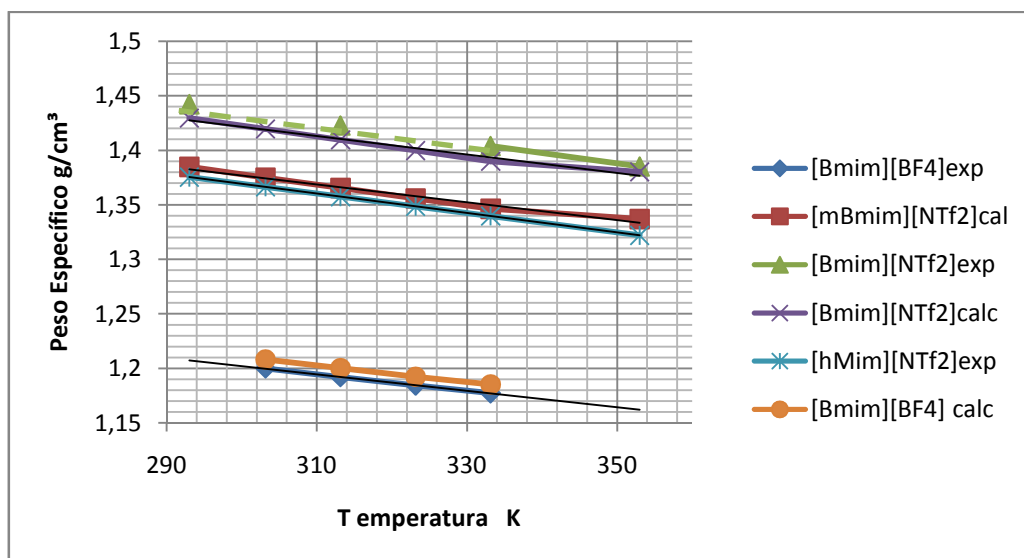


Figura 5.4 Peso específico dos líquidos iônicos [Bmim] [BF₄], [Bmim][NTf₂], [hMim][NTf₂] e [mBmim] [NTf₂] como função da temperatura.

A Figura 5.4 apresenta valores calculados e experimentais para alguns líquidos iônicos, mostrando que o método preditivo de Bogdanov⁴¹, utilizado para a predição do peso específico do [mBmim] [[NTF₂] é consistente e apresenta valores bastante acurados. Como pode ser observado, os dados de peso específico experimentais apresentam valores muito próximos dos valores obtidos pela correlação de Bogdanov⁴¹, indicando que o procedimento adotado para estimativa do peso específico do [mBmim][NTf₂] apresenta uma boa acurácia.

Na Figura 5.5 são apresentados os valores da pressão de vapor calculada para o [mBmim] [NTf₂] com base na série homóloga dos líquidos iônicos [hmim] [NTF₂] e [Bmim] [NTf₂], demonstrando que a pressão de vapor deste composto apresenta valores desprezíveis, na ordem de 10⁻⁹ Pa, nas temperaturas consideradas em nossos experimentos, justificando nossa hipótese de que a pressão parcial do CO₂ é aproximadamente igual a do sistema em equilíbrio.

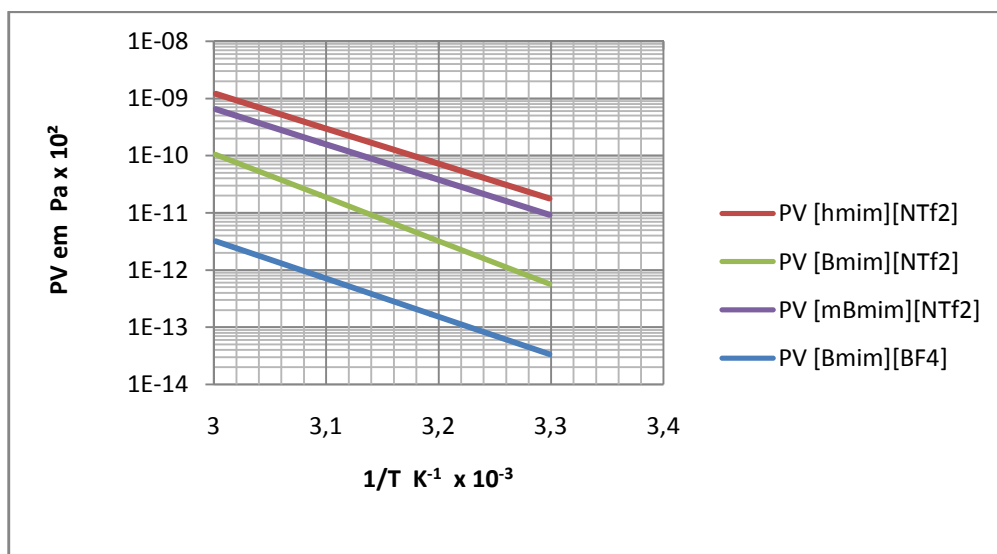


Figura 5.5 Pressão de vapor dos líquidos iônicos [hmim] [NTf₂], [Bmim] [NTf₂], [mBmim] [NTf₂] e [Bmim] [BF₄].

5.3 Dados de Sorção do CO₂ nos Sistemas Estudado

A seguir são apresentados os resultados de sorção para o CO₂ obtidos com a Célula Isocórica para os sistemas de líquidos iônicos [mBmim] [NTf₂] (Figura 5.6) e [Bmim] [BF₄] (Figura 5.7) puros e híbridos com as microesferas de vidro K20 nas concentrações em volume de 5%, 10% e 50%.

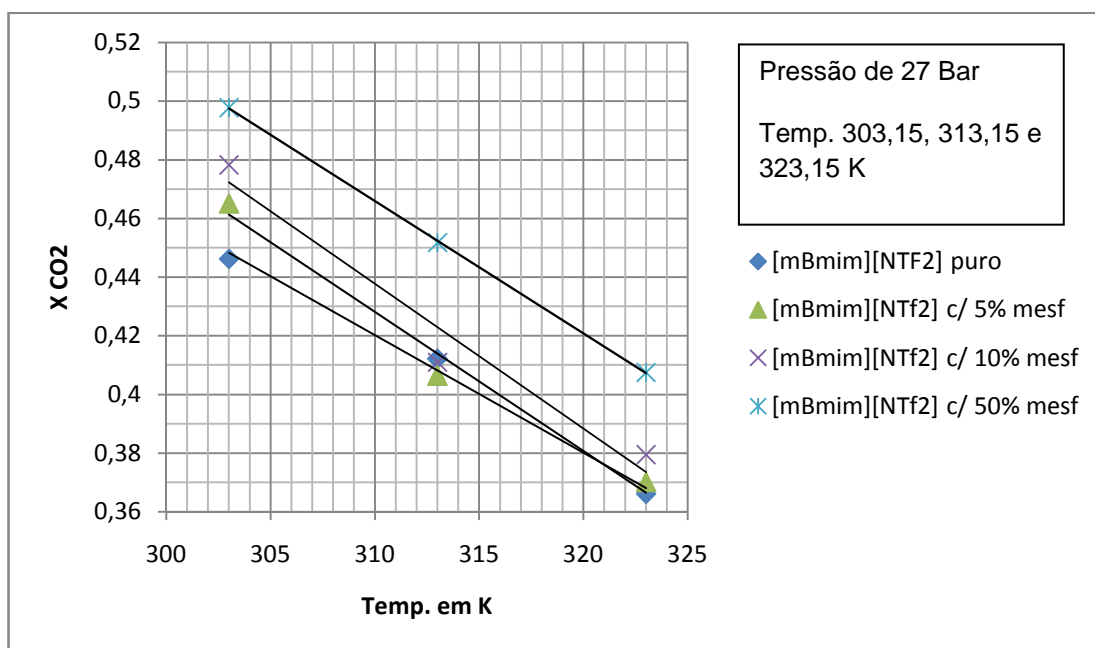


Figura 5.6. Valores Experimentais da sorção do CO₂ em [mBmim] [NTf₂] puro e nos sistemas híbridos com microesferas de vidro K20.

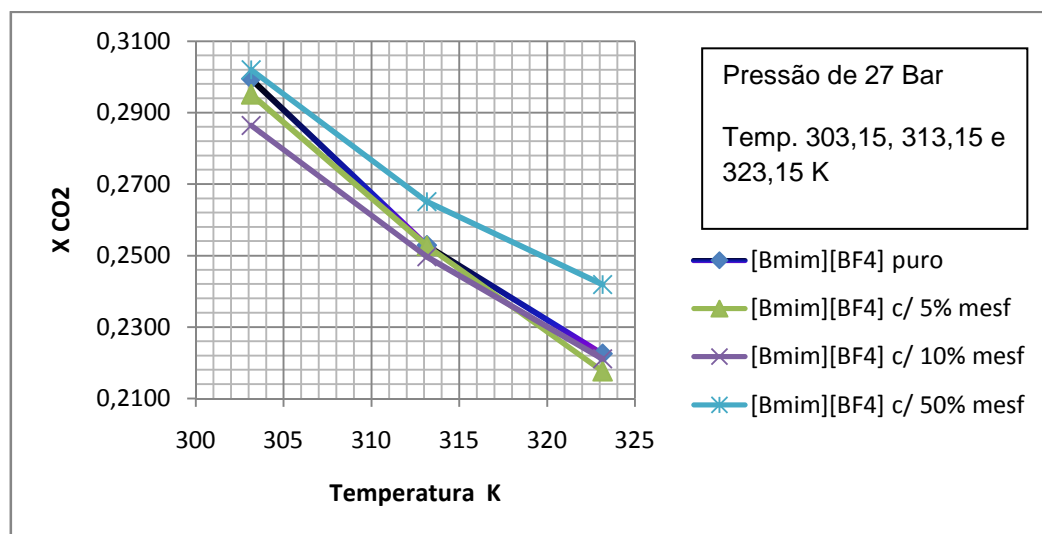


Figura 5.7 Valores Experimentais da solubilização do CO₂ em [Bmim] [BF₄] puro e nos sistemas híbridos com microesferas de vidro K20.

Com base nos dados obtidos experimentalmente na célula Isocórica e representados nas Figura 5.6 e 5.7, se observa que o sistema híbrido com LI hidrofóbico apresentou uma sorção de CO₂ superior àquela do líquido iônico puro. No sistema híbrido hidrofílico observou-se um comportamento diferente. Conforme mostra a Fig. 5.7, uma sorção superior a do LI hidrofílico foi obtida somente na concentração de 50% de microesferas, nas demais concentrações de microesferas o sistema apresentou frações molares de CO₂ inferiores aquelas do líquido iônico puro.

Nos sistemas híbridos líquido iônico hidrofóbico – microesferas de vidro se observa resultados de sorção significativamente melhores do que o do LI puro e resultados consistentes de aumento da eficiência de sorção à medida que se aumentou o volume de microesferas, sugerindo que o aumento da área superficial disponível no sistema facilita a difusão e sorção do CO₂ pelo líquido iônico.

Já no sistema híbrido com LI hidrofílico, o comportamento só se altera com concentrações elevadas de microesferas, onde a disponibilidade de área superficial passa a ser significativa.

Na tabela 5.1 podemos observar os aumentos de eficiência na sorção de CO₂ em relação ao líquido iônico puro para o sistema misto LI-50% de microesferas.

Tabela 5.1 Valores de Fração molar de CO₂ sorvido nos sistemas LI puro e com 50% em vol. de microesferas de vidro e a diferença % entre os valores de gás sorvido.

Temp. (K) 27 (Bar)	[Bmim][Bf4] puro (hidrofílico)	[Bmim][BF4] + 50 (%) mesf	Diferença (%)
	X CO ₂	X CO ₂	
303,15	0,2995	0,3020	0,82
313,15	0,2529	0,2651	4,82
323,15	0,2225	0,2419	8,70
	[mBmim][NTf₂] puro (hidrofóbico)	[mBmim][NTf₂] + 50% mesf	Diferença (%)
	X CO ₂	X CO ₂	
303,15	0,44621	0,4977	11,55
313,15	0,41216	0,45177	9,61
323,15	0,36611	0,4075	11,29

Da tabela 5.1 se pode observar a diferença de comportamento entre os líquidos iônicos hidrofílico e hidrofóbico de sistemas similares. No caso do líquido iônico hidrofílico, o aumento de temperatura do sistema melhorou o desempenho de adsorção enquanto que no sistema com líquido iônico hidrofóbico, o aumento de temperatura não impactou significativamente o desempenho de sorção.

A melhora de eficiência de sorção com o aumento da temperatura no sistema hidrofílico pode ser explicada pela mecânica quântica que mostra a relação do aumento de temperatura com o aumento da energia cinética das moléculas⁶⁶, enfraquecendo as prováveis ligações de hidrogênio que ligam os ânions aos silanóis da superfície das microesferas de vidro, aumentando as distâncias intermoleculares e assim facilitando a difusão das moléculas do CO₂, conforme observado por Shiflett⁶⁵.

5.4 Constantes Termodinâmicas da Sorção do CO₂.

Com os dados de equilíbrio líquido vapor obtidos, foram calculadas a entalpia molar, a entropia molar e a energia livre de Gibbs para a sorção do CO₂ nos diversos sistemas estudados e são apresentados nas Tabelas 5.2 e 5.3 para os sistemas com os líquidos iônicos [Bmim][BF₄] e [mBmim][NTf₂] respectivamente.

Os valores obtidos para variação de entalpia, de entropia e da energia livre de Gibbs dos sistemas estudados são consistentes com aqueles publicados^{37,38} para os líquidos iônicos puros, conforme apresentado anteriormente nas tabelas 3.8 e 3.9.

Tabela 5.2 Funções termodinâmicas molares de solução para o CO₂ em [Bmim] [BF₄] a 313(K) e 27 (bar).

SISTEMA	ΔH (kJ/mol)	ΔS (J/mol K)	ΔG (kJ/mol)
[Bmim] [BF ₄]	-13,17	-80,99	11,39
5% de mesf.	-11,68	-76,24	11,43
10% de mesf.	-10,38	-72,30	11,53
50% de mesf.	-8,81	-66,64	11,39

Tabela 5.3 Funções termodinâmicas molares de solução para o CO₂ em [mBmim] [NTF₂] a 313 (K) e 27 (bar).

SISTEMA	ΔH (kJ/mol)	ΔS (J/mol K)	ΔG (kJ/mol)
[mBmim] [NTf ₂]	-8,39	-61,67	10,30
5% de mesf.	-9,056	-63,75	10,27
10% de mesf.	-8,48	-61,82	10,25
50% de mesf.	-7,53	-58,45	10,18

Para melhor se visualizar o efeito das microesferas de vidro na espontaneidade do sistema híbrido – CO₂, foi construído um gráfico de ΔG versus % de microesferas de vidro boro silicato, apresentados nas Figuras 5.5 e 5.6 .

Os valores encontrados para a variação da energia livre de Gibbs para o sistema [Bmim][BF₄], puro ou misto em equilíbrio com o CO₂ sorvido estão apresentados na Fig. 5.8.

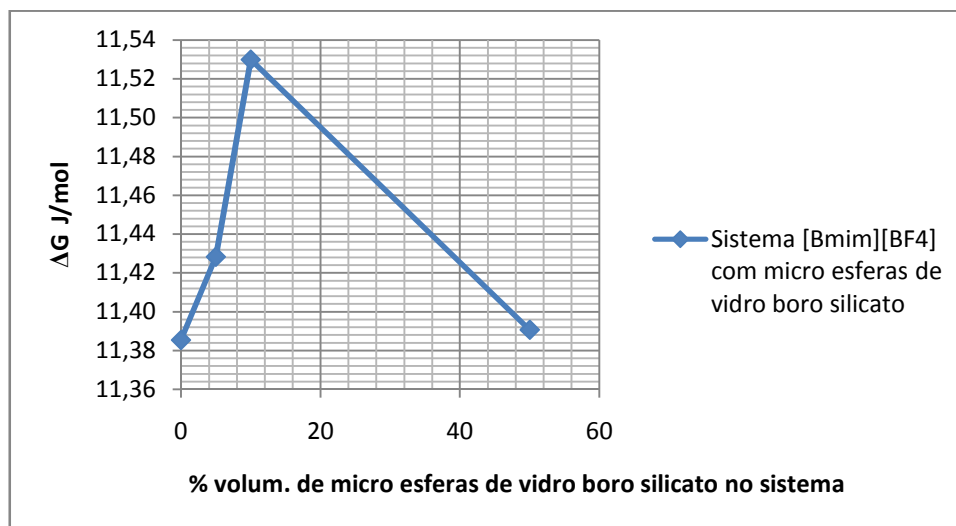


Figura 5.8 Energia Livre de Gibbs versus % vol. de microesferas de vidro boro silicato para o sistema misto [Bmim][BF₄] microesferas de vidro boro silicato.

Os valores de energia de Gibbs apresentados na Fig. 5.8 estão de acordo com aqueles apresentados por Jacquemim⁶⁴ e nos mostra que a adição de microesferas de vidro até concentrações volumétricas de 10% tornaram o sistema menos espontâneo, ou seja requerendo maior quantidade de energia para a sorção do CO₂. Ao se atingir concentrações de microesferas de 50% em volume no sistema misto a variação da energia de Gibbs do sistema retorna a valores próximos ao do LI puro, justificando o melhor desempenho na sorção do dióxido de Carbono.

Na Figura 5.9 esta apresentada a variação da energia livre de Gibbs versus a percentagem volumétrica de microesferas de vidro adicionada ao sistema híbrido com líquido iônico hidrofóbico.

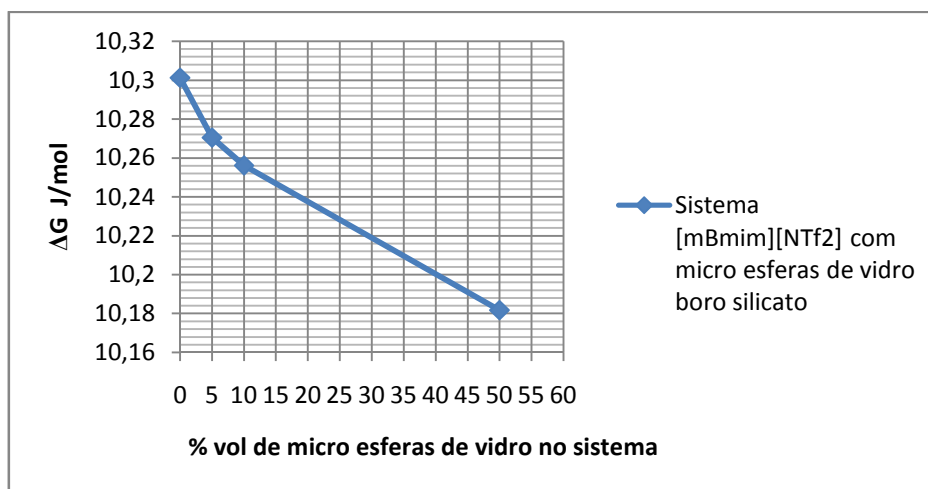


Figura 5.9 Energia Livre de Gibbs versus % vol. de microesferas de vidro boro silicato para o sistema misto [mBmim][NTf2] microesferas de vidro boro silicato.

Neste caso se pode visualizar que a adição de microesferas de vidro favoreceu a sorção do CO_2 ao diminuir a energia livre de Gibbs à medida que o percentual de microesferas de vidro cresceu até o limite testado de 50%.

5.5 Custo dos Sistema Híbridos LIs – Microesferas de Vidro.

Dos resultados do trabalho aqui apresentados fica comprovado que os líquidos iônicos são materiais capazes de sorver gases e que a formação de material misto com microesferas de vidro soda cal boro silicato aumenta a capacidade de sorção de CO_2 . Além deste aumento de eficiência de sorção, o impacto econômico destes novos materiais é expressivo.

Considerando-se que as microesferas de vidro tem um custo de US\$ 3,4/L¹⁹ em comparação com o alto custo dos líquidos iônicos, agregando ao sistema misto estudado uma competitividade econômica, conforme mostrado na tabela 5.4.

Tabela 5.4. Custo do litro dos sistemas híbridos estudados¹⁹.

Sistema	US\$/litro	(%) de Redução de Custo
[Bmim][BF ₄]	3120	
[Bmim][BF ₄] c/ 50% mesf.	1563	49,9

5.6 A interação LI – Microesferas de vidro

No arranjo 3D dos líquidos iônicos derivados dos imidazóis, os cátions e os ânions se auto organizam formando empilhamentos moleculares com canais onde os ânions se localizam no centro destes túneis, como proposto por Dupont³⁵.

Os líquidos iônicos interagem fortemente com os silanóis presentes nas partículas de SiO₂ e a formação de ligações de hidrogênio são propostas por He Zhiqi⁷, para justificar a forte interação entre o [Bmim][BF₄] e partículas de Silício.

A Figura 3.10 mostra a provável interação da molécula do líquido iônico [Bmim][BF₄] com os silanóis da superfície das microesferas de vidro e a formação das ligações de hidrogênio.

Por outro lado sabe-se que a hidrofobicidade depende diretamente da densidade de carga do ânion^{36,38}, assim se considerarmos que a carga do ânion [NTf₂] é mais deslocada do que a do [BF₄] os líquidos iônicos com ânions [NTf₂] são mais hidrofóbicos que os líquidos iônicos com [BF₄]^{66,67}, o que nos permite deduzir que a forte atratividade entre as moléculas dos silanóis e os ânions [BF₄] provoca a formação de ligações de hidrogênio e a aproximação espacial destas, enquanto que ligações de van der Waals, geram uma fraca atratividade do ânion hidrofóbico [NTf₂] e os silanóis e portanto espacialmente mais afastada, justificando os comportamentos diferenciados dos líquidos iônicos estudados. Neste último caso a maior disponibilidade de espaços vazios intermoleculares facilita a difusão e fixação das moléculas de dióxido de carbono.

Buscando explicar este fenômeno, recorreremos a He Zhiqi⁷ e a Zhuravlev⁵⁰ que mostram que os silanóis presentes na superfície das partículas de vidro interagem com os líquidos iônicos e que esta interação modifica o arranjo espacial destes compostos iônicos, formando aglomerados moleculares organizados de dupla camada ao redor das partículas sólidas, como mostrado na Figura 5.10, em detrimento da organização espacial de empilhamento encontrada nos sistemas de líquidos iônicos puros³⁵.

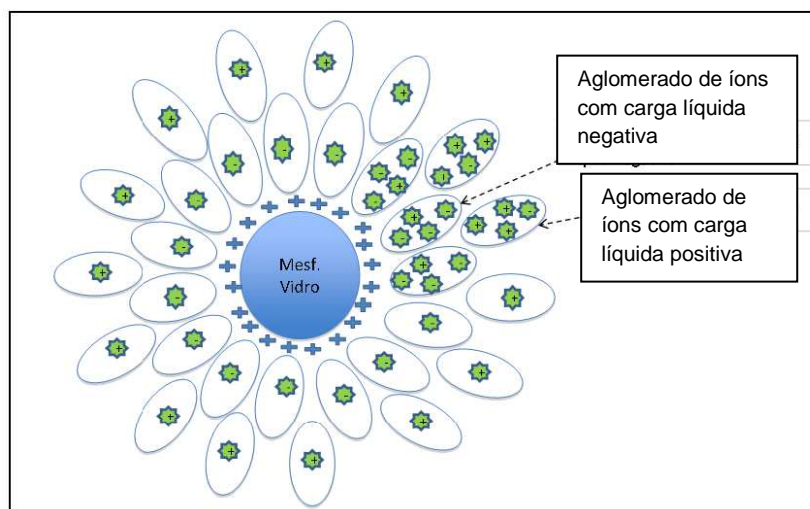


Figura 5.10 – Representação da interação entre os Líquidos Iônicos e a superfície das microesferas de vidro segundo modelo proposto por He Ziqui⁷.

Já Zhou¹³ e Kowsari Elaheh¹⁴ propõem uma interação ânion silanol, modificando o arranjo espacial de túneis para um empilhamento alinhado perpendicularmente com a superfície de partículas de SiO₂.

A Figura 3.11 que representa o modelo proposto por Zhou¹³ e Kowsari Elaheh¹⁴ de empilhamento pode ser usada para explicar a interação dos silanóis presentes nas microesferas de vidro e os líquidos iônicos [Bmim] [BF₄] e [mBmim] [NTf₂]. Neste modelo, os ânions [BF₄] interagem com os grupos silanóis de forma mais intensa, através de ligações de hidrogênio, e se organizam perpendicularmente ao longo das paredes das microesferas, e os cátions [Bmim] são alinhados de acordo, formando interações de empilhamento entre os cátions.

Já os ânions [NTf₂] de carga mais distribuída, interagem de forma menos intensa, através de ligações de van der Waals com os silanóis presentes nas paredes das microesferas de vidro, mas assim mesmo obedecendo ao alinhamento de empilhamento entre os cátions.

Além deste fato, temos de considerar que o cátion [mBmim]⁺ possui uma ramificação lateral não linear que também favorece a uma maior capacidade de sorção de CO₂ conforme demonstrado por estudo realizado por Corvo¹⁵.

Ao analisarmos as duas teorias propostas para explicarem a interação física entre os líquidos iônicos e as partículas sólidas com sílica, acreditamos que a de He Ziqui melhor explica os nossos resultados com os sistemas híbridos LIs – microesferas de vidro boro silicato, uma vez que a formação de grupamentos iônicos de dupla camada ao redor das microesferas de vidro é mais factível do que os alinhamentos perpendiculares das moléculas de líquidos iônicos ao longo da superfície da microesfera, que teriam as cadeias carbônicas laterais dos cátions entrelaçadas. Acreditamos que a distância espacial entre as microesferas de vidro é muitas vezes superior ao tamanho das cadeias carbônicas dos cátions para permitir a estabilidade deste arranjo espacial proposto por Zhou^{13,14} que pode melhor explicar interações com micro partículas.

No entanto esta discussão de qual modelo se aplica ao sistema híbrido estudado demonstra que o conhecimento sobre a interação dos silanóis presentes na superfície das microesferas de vidro com os líquidos iônicos e o impacto na organização espacial destes ainda é limitado. Não está claro como o uso de diferentes sistemas mistos microesferas de vidro boro silicatos e líquidos iônicos pode levar a diferentes morfologias e seu impacto na capacidade de interação física com gases como o CO₂ ou como as condições de temperatura e pressão podem influenciar a morfologia.

6. CONCLUSÕES

A adição de microesferas de vidro soda cal boro silicato alteram o comportamento dos líquidos iônicos imidazólicos quanto à capacidade de sorção do CO₂. Para o líquido iônico [mBmim][NTf₂] com 50% em volume de microesferas o aumento de capacidade de sorção do dióxido de carbono foi da ordem de 11% frente ao LI puro.

A temperatura foi outra variável cujo aumento nos sistemas com o líquido iônico [Bmim][BF₄] provocou um incremento na capacidade de sorção de CO₂, enquanto que nos sistemas com o líquido iônico [mBmim][NTf₂] a variação da temperatura nos limites testados, não provocou alteração na capacidade de sorção do CO₂.

As funções termodinâmicas mostram que para os sistemas com líquido iônico [Bmim][BF₄] as microesferas de vidro em concentrações abaixo de 50% em vol. provocaram um aumento da energia livre de Gibbs, que nos indica uma diminuição da espontaneidade da sorção de CO₂. Já nos sistemas com o líquido iônico [mBmim][NTf₂] a adição de microesferas de vidro em todas concentrações estudadas provocou uma constante diminuição da energia livre de Gibbs, sinalizando um aumento da espontaneidade da sorção do dióxido de carbono, sendo esta diminuição do ΔG diretamente proporcional ao volume de microesferas de vidro adicionada.

O aumento de eficiência na captura de CO₂ nos sistemas mistos com microesferas de vidro e [mBmim][NTf₂], trazem uma redução de custo do fluido de sorção proporcional ao ganho de eficiência quando comparado ao custo do LI puro.

7. PROPOSTAS PARA NOVOS TRABALHOS

Considerando o grande potencial dos sistemas mistos líquidos iônicos microesferas de vidro, sugerimos que sejam testados sistemas de líquidos iônicos hidrofóbicos e hidrofílicos com as microesferas K25 e XLD-3000 da 3 M do Brasil para sorção de CO_2 e outros gases como metano, monóxido de carbono, nitrogênio, SO_2 e outros comumente presentes em sistemas pós-combustão ou no gás natural.

Sugerimos também que os sistemas mistos estudados neste trabalho sejam testados em unidades de bancada em regime contínuo, utilizando-se colunas de bolha como equipamento base de sorção.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. VILCHES, A. Praia, J., Pérez, D. **O Antropoceno: Entre o risco e a oportunidade.** Educação Temas e Problemas, 2008. 5, Ano 3, 41-66.
2. ORGANIZAÇÃO DAS NAÇÕES UNIDAS. Synthesis report on the aggregate effect of the intended nationally determined contributions, Framework Convention on Climate Change. Paris, 2015. 66 p.
3. OLAJIRE, A. A.. CO₂ capture and separation Technologies for end-of-pipe applications. **A review. Energy**, v.35, p.2610-2628, 2010.
4. PIRES, J. C. M.; Martins, F. G.; Alvim-Ferraz, M. C. M.; Simões, M. Recent development on carbon capture and storage; An overview. **Chemical Engineering Research and Design**, v.89, p. 1446-1460, 2011.
5. PRIVAVLOVA, E. I.; Maki-Arvela, P.; Murzin, D. Yu; Mikkola, J-P.; Capturing CO₂: conventional versus ionic-liquid based technologies. **Russian Chemical Reviews**, v.81(5), p.435-457, 2012.
6. KOKORIN, Alexander. **Ionic Liquids, Theory, Properties. New Approaches.** Rijeka, Croatia, 2011, Intech, 723 p.
7. HE, Zhiqi; Alexandridis, Paschalis. Nanoparticles in ionic liquids: interactions and organization. **Phys. Chem. Chem.Phys.** v. 17, p. 18238-18261, 2015.
8. PARK, Youngjune; Lin, Kun-Yi Andrew; Park, Ah-HyungAlisse; Petit, Camille. Recent Advances in anhydrous solvents for CO₂ capture: ionic liquids,

- switchables solvents, and nano particles organic hybrid materials. **Frontiers in Energy Research**, vol. 3, p. 1-13, 2015.
9. BINKS, Bernard P.; Dyab, Amro K. F.; Fletcher, Paulo D. I.. Novel emulsion of ionic liquids stabilized solely by silica nano particles. **Chem. Comm**, p.2540-2541, 2003. Disponível em: <http://www.rsc.org/chemcomm/>. Acesso em: 12 de Janeiro de 2016.
 10. WITTMAR, Alexandra; Ruiz-Abad, David; Ulbricht, Mathias. Dispersion of Sílica nano particles in ionic liquids investigated with advanced rheology. **J Nanopart Res.** , p.14- 651, 2012.
 11. LAD, V. N.; Murphy, Z.V.P.. Effects of internal interaction of solid microparticles on the emulsion containing ionic liquids. **J. Of Industrial and Engineering Chemistry**. V. 201, p.274 -277, 2014.
 12. FROST, Denzils.; Nofen, Elizabeth M.; Dai, L. Lenore. Particle self-assembly at ionic liquid-based interfaces. **Advances in Colloid and Interface Science**, v.. 206, p. 92-105, 2014.
 13. ZHOU, Y.; Schattka, J. H.; Antonietti, M.. Room-temperature ionic liquids as template to monolithic mesoporous silica with wormlike pores via a sol-gel nanocasting technique. **NanoLett.**, v. 4(3), p. 477-481, 1530-6984, 2004.
 14. KOWSARI, Elaheh. The Design of nanoscale Inorganic Materials with Controlled size and Morphology by Ionic Liquids.. **Ionic Liquids in Synthesis**. 2° Ed, Willy-VCH Verlag GmbH & Co., 2008, p. 511 – 532.
 15. CORVO, Marta C.; Sardinha, João; Menezes, Sonia C.; Einloft, Sandra; Seferin, Marcus; Dupont, Jairton, Casimiro, Teresa; Cabrita, Eurico J.. Solvation of Carbon Dioxide in [C₄mim][BF₄] and [C₄mim][PF₆] Ionic Liquids Revealed by High-Pressure NMR Spectroscopy. **Angew. Chem. Int. Ed.** ., v.52, p.13024 – 13027, 2013.

16. SHUKLA, Madhulata; Srivastava, Nitin; Saha, Satyen . **Ionic Liquids – Classes And Properties. Interation and Transition in Imidazolium Cation Based Ionic Liquids.** Croatia, Edited by Scott T. Handy, p 153 – 170, 2011.
17. SINOSTEEL MAANSHAN NEW MATERIAL TECHNOLOGY. Disponível em: <www.glass-bubble.com>. acesso em 15/01/2016.
18. www.3M.com/engineeredadditives, acesso em 6/4/2016.
19. www.apdmro.com/3M-Glass-Bubbles-K20-p , acesso em 23/12/2016.
20. www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich, acesso em 23/12/2016).
21. COP-21, Framework Convention on Climate Change, ONU, Conference of the Parties, Twenty-first session, Paris, 30/11/2015.
22. YERGIN, Daniel. **O petróleo uma história mundial de conquistas, poder e dinheiro, Paz e Terra**, .pag.11-19, 2010.
23. MOURSE. Gustavo Torres. **Compreendendo a Captura e o Armazenamento de Carbono. Opções Tecnológicas para captura de carbono.** Petrobras/CENPES, 2015.
24. IPCC, 2014. Contribution of Working Group III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change.P.7.
25. AL-JUAIED, Mohamed. Realistic Cost of Carbon Capture. Discussion Paper 2009-08, Energy Technology Innovation Research Group, Belfer Center for Science and International Affairs, Harvard Kennedy School, July 2009. Acesso em 14/01/2016 http://belfercenter.ksg.harvard.edu/publication/19185/realistic_cost_of_carbon_capture.html
26. HAIMOUR, N.; Bidarian A.; Sandall O. Kinetics of reaction between carbon dioxide and methyldiethanolamine. **Chem. Eng, Sci.**, v. 42, 1393-1398, 1987

27. RINKER E. B., Ashour S. S. and Sandall O.C.; Kinetics and modeling of carbon dioxide absorption into aqueous solutions of N-methyldiethanolamine. **Chem. Eng. Sci.**, 50, p. 755 – 768, 1995.
28. BENAMOR A. and Aroua M. K.; An experimental investigation on the rate of CO₂ absorption into aqueous methyldiethanolamine solutions. **Kore. J. Chem. Eng.**, V. 24910, p. 16-23, 2007.
29. LIANG, Rui; Yang, Mei-Rang; Zhou, Quing-Xiang. Thermal Stability, Equilibrium Vapor Pressure and standard Enthalpy of Vaporization of 1-Butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate. **Acta Physico-chimica Sinica**; v.26, n° 6, p1468-1472, 2010.
30. ELENA Torralba-Calleja, James Skinner, David Gutiérrez-Tauste. CO₂ Capture in Ionic Liquids: A Review of Solubilities and Experimental Methods. **Journal of Chemistry**, p 1 – 16, 2013. .
31. ARSHAD, Muhammad Waseem. **CO₂ Capture Using Ionic Liquids**. Master Thesis; Center for Phase Equilibria and Separation Processes, Department of Chemical and Biochemical Engineering, Technical University of Denmark.
32. JENNIFER I. Anthony, Jessica L. Anderson, Edward J. Maginn, and Joan F. Brenneck. **Anion Effectson Gas solubility in ionic liquids**". J. Phys. Chem. B 2005, vol. 109, 6366-6374.
33. MULDOON, M. J.; Aki, S.N.V.K.; Anderson, J. L.; Dixon, J. K.; Brennecks, J.F. **Improvising Carbon dioxide solubility in ionic liquids**. The Journal of Physical Chemistry. B, vol. 111, 30, p. 9001 – 9009. 2007.
34. CADENA, C.; Anthony, J. L.; Shah, j. K.; Morrow, T. I.; Brenneck, J. F.; Marginn, E. J. Why is CO₂ so soluble in imidazolium-based Ionic Liquids? **J. Amereican Chem. Society.**, 2004, 126, 5300 – 5308.

35. DUPONT, J.; Scholten, J. D. On the structural and surface properties of transition-metal nanoparticles in ionic liquids. **Chem. Soc. Rev.**, v. 39, p.1780-1804. 2010.
36. VALDERRAMA, J. O.; Rojas, R.E. **Critical properties of Ionic Liquids. Revisited.** IECR, 2009.
37. JACQUEMIM, Johan; Gomes, Margarida F. Costa; Husson, Pascale; Majer, Vladimir. Solubility of carbon dioxide, ethane, methane, oxygen, nitrogen, hydrogen, argon and carbon monoxide in 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate between temperatures 283 K and 343 K and at pressures close to atmospheric. **J. Chem. Thermodynamics**, v. 38, p. 490 – 502, 2006
38. ANTHONY, J. L.; Margin, E. J.; Brenneck, J. F. ; Solubilities and Thermodynamic Properties of Gases in the Ionic Liquid 1-n-Butyl-3-methylimidazolium Hexafluorophosphate. **J. Phys. Chem. B.** 106, p. 7315 – 7320.
39. GARDAS, Ramesh L.; Freire, Mara G.; Carvalho, Pedro J.; Marrucho, Isabel M.; Fonseca, M. A. ; Ferreira, Abel G. M.; Coutinho, João A. P. High-Pressure Densities and Derived Thermodynamic Properties of Imidazolium-Based Ionic Liquids. **J. Chem. Eng. Data**, v. 51, p.80 – 88, 2006.
40. BASHA, Omar; Keller, Murphay; Luckbke, David R.; Resnick, Kevin P.; Morni, Baiel, . Development of a Conceptual Process for Selective CO₂ Capture from Fuel Gas Streams Using [hmim][Tf₂N] Ionic Liquid as a Pgsycal Solvent. **US Department of Energy, National Energy Technology Laboratory.**
41. BOGDANOV, Milen B.; Kantlehner, Willi. Simple Prediction of Some Physical Properties of Ionic Liquids: The Residual Volume Approach. **Z. Naturforsch**, v. 64b, p. 215 – 222, 2009.
42. ZAITSAU, Dzmitry H.; Kabo, Gennady J.; Strechan, Aliaksei A.; Paulechka, Yauheni U. Experimental Vapor Pressure of 1-Alkyl-3-methylimidazolium

- Bis(trifluormethylsulfonyl)imides and a Correlation Scheme for Estimation of Vaporization Enthalpies of Ionic Liquids. **J. Phys. Chem. A** , 110, 7303-7306, 2006.
43. KRANNICH, Michel; Heym, Florian; Jess, Andreas. Characterization of Six Hygroscopic Ionic liquids with Regard to Their Suitability for Gás Dehydration: Density, Viscosity, Thermal and Oxidative Stability, Vapor Pressure, Diffusion Coefficient, and Activity Coefficient of Water. **Journal of Chemical Engineering Data**. 61, 1152-1176, 2006.
44. MCCABE, L. Warren; Smith, Julian C.. **Unit Operations of Chemical Engineering**. Mc Graw Hill kogashua ltd. 2º Ed.1967.
45. ZIOBROWSKI, Z.; Krupiczka, Roman; Rotkegel, A.. Carbon dioxide absorption in a packed column using imidazolium based ionic liquid and MEA solution. Intern. **Journal of Green house gás control**, V. 47, p. 8 – 16,2016.
46. www.3M.com/microspheres acesso em 15/01²106
47. www.cospheric.com/hollow_glass_microspheres_beads_powders.htm, acesso em 15/01/2016.
48. www.glass-bubble.com acesso em 15/01/2016. 3MTMGlass Bubble Portfólio : Glass Bubbles XLD3000.
49. www.3M.com/engineeredadditives, acesso em 6/4/2016.
50. ZHURAVLEV, L.T.. The surface chemistry of amorphous sílica. Zhuravlev model. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. 2000, 173, p. 1 – 38.
51. www.schott.com/tubing/portuguese/pharma-infoletter/2014-01/article-5.html, Acesso em 15/01/2016.

52. 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.
53. EINLOFT, S. **Estudo de Processos de Dimerização de propeno catalisados por complexos de níquel em em meio bifásico**. Porto Alegre. 1993. 128 p. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e dos Materiais). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil.
54. 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 Physico-Chimie biologique**, v. 95, n. 7, p. 1626 – 1639, 1998.
55. DULLIUS, J. **Reações de Oxidação de alcoóis e olefinas promovidas por complexos de metais de transição imobilizados em líquidos iônicos fluorados**. Porto Alegre. 2002. 95 p. Tese (Doutorado em Ciências dos Materiais). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil.
56. AQUINO, Aline Scaramuzza. **Estudos de Solubilidade de CO₂ em Líquidos Iônicos Formados pelo Cátion Dialquilimidazólium e Diferentes Ânions**. Porto Alegre. 2010. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais). PUCRS, Brasil.
57. DUTTON, Charles William. **1-ALKYL-3-METHYLIMIDAZOLIUM BIS(TRIFLUOROMETHYLSULFONIL)IMIDE BASED IONIC LIQUIDS : A STUDY OF THEIR PHYSICAL AND ELETROCHEMICAL PROPERTIES**. (Tese de Mestrado em Ciências). B.S. Wright State University. 2007.
58. <http://Data.irestal.com> . acesso em 20/01/2016.
59. AUKERMAN, Mauro. **Natureza, Estrutura e Propriedades do Vidro**. CETEV – Centro Técnico de Elaboração do Vidro. Saint-Gobain. 2000.

60. ZAITSAU, Dzmitry H.; Kabo, Gennady J.; Strechan, Aliaksei A.; Paulechka, Yauheni U. Experimental Vapor Pressure of 1-Alkyl-3-methylimidazolium Bis(trifluoromethylsulfonyl)imides and a Correlation Scheme for Estimation of Vaporization Enthalpies of Ionic Liquids. **J. Phys. Chem. A** . v. 110. p. 7303-7306. 2006.
61. KRANNICH, Michel; Heym, Florian; Jess, Andreas. Characterization of Six Hygroscopic Ionic liquids with Regard to Their Suitability for Gás Dehydration: Density, Viscosity, Thermal and Oxidative Stability, Vapor Pressure, Diffusion Coefficient, and Activity Coefficient of Water. **Journal of Chemical Engineering Data**. V. 61, p. 1152-1176. 2016.
62. SPAN, R.; Wagner, W. A New equation of State for carbon Dioxide Covering the Fluid Region from the Triple-Point Temperature to 1100 K at pressures up to 800 Mpa. **J. Phys. Chem. Ref. Data**. v. 25, N° 6, 1996.
63. SIMONI, José de Alencar; Chagas, Aécio Pereira. DIAGRAMAS DE ELLINGHAM E DE VAN'T HOFF: ALGUMAS CONSIDERAÇÕES. **Química Nova**. v. 30. n. 2. p. 501 – 504. 2007.
64. CHIARO, Sandra. S. Ximeno. **Atividade hidrogenante de Pd, Pt, e R hem catalisadores contendo líquido iônico imobilizado**. Porto Alegre. 2011. Tese (Doutorado em Química).
65. SHIFLETT, Mark B.; Yokozeki, A. Solubilities and Diffusivities of Carbon Dioxide in Ionic Liquids: [bmim][PF₆] and [bmim][BF₄]. **Ind. Eng. Chem. Res.** v. 44, p. 4453 – 4464. 2005.
66. ATKINS, Peter; de Paula, Julius. **Physical Chemistry for the Life Science**. Oxford: Oxford University Press. 2006. 579 p.
67. CHANG, Raymond. **Physical Chemistry for the Biosciences**. Sansalito, CA: Edwards Brothers, Inc. 2005. 513 p.

