



Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul
Universidade Nova de Lisboa

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS
PROGRAMA DOUTORAL EM QUÍMICA SUSTENTÁVEL

**IMOBILIZAÇÃO DE LÍQUIDOS IÔNICOS FORMADOS PELO CÁTION
1-METIL-3-(3-TRIMETOXISSILILPROPIL) IMIDAZÓLIO EM MCM-41
POR ANCORAGEM E EM XEROGEL PARA USO EM CAPTURA E
CONVERSÃO DE CO₂**

ALINE SCARAMUZZA AQUINO

QUÍMICA INDUSTRIAL E LICENCIADA

MESTRE EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

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

Porto Alegre

Julho, 2014



Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul
Universidade Nova de Lisboa

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS
PROGRAMA DOUTORAL EM QUÍMICA SUSTENTÁVEL

IMOBILIZAÇÃO DE LÍQUIDOS IÔNICOS FORMADOS PELO CÁTION 1-METIL-3-(3-TRIMETOXISSILILPROPI) IMIDAZÓLIO EM MCM-41 POR ANCORAGEM E EM XEROGEL PARA USO EM CAPTURA E CONVERSÃO DE CO₂

ALINE SCARAMUZZA AQUINO

QUÍMICA INDUSTRIAL E LICENCIADA

MESTRE EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

ORIENTADOR PUCRS: PROF(a). DR(a). SANDRA EINLOFT

ORIENTADOR UNL: PROF. DR. EURICO CABRITA

Tese realizada em regime de co-tutela internacional na PUCRS e na UNL, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Engenharia e Tecnologia de Materiais e de Doutor em Química Sustentável.

Trabalho vinculado ao Projeto Avaliação de Líquidos iônicos para captura de CO₂ em gases exaustos.

Porto Alegre

Julho, 2014



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

**IMOBILIZAÇÃO DE LÍQUIDOS IÔNICOS FORMADOS PELO
CÁTION 1-METIL-3-(3-TRIMETÓXISILILPROPILO)
IMIDAZÓLIO EM MCM-41 POR ANCORAGEM E EM XEROGEL
PARA USO EM CAPTURA E CONVERSÃO DE CO₂**

CANDIDATA: ALINE SCARAMUZZA AQUINO

Esta Tese de Doutorado foi julgada para obtenção do título, em regime de co-tutela internacional, de DOUTOR EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul e DOUTOR EM QUÍMICA SUSTENTÁVEL, pelo Programa Doutoral em Química Sustentável, da Universidade Nova de Lisboa, aprovada em sua forma final.

DRA. SANDRA MARA OLIVEIRA EINLOFT - ORIENTADORA

DR. EURICO JOSÉ DA SILVA CABRITA - ORIENTADOR

BANCA EXAMINADORA

**DRA. KATIA BERNARDO GUSMÃO - DO INSTITUTO DE QUÍMICA
Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS**

**DRA. MICHÈLE OBERSON DE SOUZA - DO INSTITUTO DE QUÍMICA
Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS**

**DRA. ROSANE ANGÉLICA LIGABUE
Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais
Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul - PUCRS**

PUCRS

Campus Central
Av. Ipiranga, 6681 - P. 30 - sala 103- CEP: 90619-900
Fone: (51) 3353-4059
E-mail: engenharia.pg.materiais@pucrs.br
www.pucrs.br/feng/pos

"Estamos a destruir o planeta e o egoísmo de cada geração não se preocupa em perguntar como é que vão viver os que virão depois. A única coisa que importa é o triunfo do agora. É a isto que eu chamo a «cegueira da razão»."

(José Saramago)

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos professores Sandra e Eurico por toda orientação e dedicação que sempre pude contar, pelo aprendizado pessoal e profissional através da sua convivência, pois foram eles meus confidentes e conselheiros nesta caminhada. À banca, profas Michèle, Katia e Rosane por serem exemplos de sucesso e sabedoria.

A todos os colegas e amigos do LOR: Carlos, Carol, Cláudia, Cris, Evandro, Fabi's, Gui, Ju, Leo, Manô, Manu, Maurício, Rafa Duki, Rê, Thuany, Wesley... ao grupo dos Lis: Felipe, Fran, Jéssica, Michele, Marisol e Tati, por tudo em que me ajudaram, seja em experimentos, cálculos, reações, discussões ou confraternizações.

Aos colegas da FCT/UNL: Sílvia, Marta, Ana Sofia, Filipa, João Sardinha, Maria Manuel, Ângelo, Gonçalo, Ricardo, João e Micael, que junto com o Prof. Eurico fizeram da minha estadia em Portugal uma experiência inesquecível, repleta de alegrias e conhecimentos em diversas áreas: como culinária, música, praias, cultura...

A PETROBRAS, na pessoa da Dra. Sonia pelo apoio à pesquisa.

A CAPES pelas bolsas de doutorado PROSUP e PDSE.

A todos os funcionários do PGETEMA, da FAQUI/PUCRS e da FCT/UNL pela colaboração no desenvolvimento deste trabalho.

Ao Leandro, pelo amor, amizade, compreensão e incentivo, sempre ao meu lado, em qualquer parte do mundo, me motivando e acreditando no meu sucesso.

Aos meus pais, Rubem e Loreni, pela formação pessoal, e principalmente a minha mãe, pela força de vida e por mostrar a importância da paciência, pois todos nós precisamos de ajuda, não fazemos nada sozinhos e agradecê-los é o mínimo para retribuir.

E por fim, a Deus, por guiar e iluminar a todos.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	5
SUMÁRIO	6
LISTA DE FIGURAS	7
LISTA DE TABELAS	10
LISTA DE QUADROS	11
LISTA DE SÍMBOLOS	12
LISTA DE SIGLAS	13
RESUMO	14
ABSTRACT	15
1. INTRODUÇÃO	16
2. OBJETIVOS	18
2.1. Objetivos Específicos	18
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
3.1. Aquecimento Global e Sustentabilidade	19
3.2. Líquidos Iônicos	22
3.3. Suporte de Líquidos Iônicos	26
3.4. Caracterização dos Líquidos Iônicos Suportados	33
3.5. Adsorção de CO ₂	39
3.6. Conversão de CO ₂ – Carbonatação Orgânica	47
4. MATERIAIS E MÉTODOS	51
4.1. Materiais e sistemas de purificação de reagentes	51
4.2. Síntese dos Líquidos Iônicos	52
4.3. Imobilização dos Líquidos Iônicos por ancoragem em MCM-41	54
4.4. Imobilização de Líquidos Iônicos <i>via</i> Sol-Gel.....	55
4.5. Caracterização dos Materiais	56
4.6. Adsorção de CO ₂	58
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	63
6. CONCLUSÕES	98
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	101
8. ANEXOS	112

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1. Aumento da concentração de CO ₂ e as mudanças climáticas.....	21
Figura 3.2. Cátions e ânions de LIs mais conhecidos	23
Figura 3.3. Etapas da reação de síntese de LIs	23
Figura 3.4. Estrutura do LI (MeO) ₃ SipmimTf ₂ N	25
Figura 3.5. Solubilidade de CO ₂ em bmimPF ₆ por diferentes métodos	26
Figura 3.6. Esquema de impregnação <i>via</i> ânion	27
Figura 3.7. Preparação do LI (MeO) ₃ SipmimCl.	28
Figura 3.8. Esquema de ancoragem do LI (EtO) ₃ SipmimAl ₂ Cl ₇	28
Figura 3.9. Esquema de ancoragem	29
Figura 3.10. Esquema da policondensação hidrolítica do sol-gel.....	30
Figura 3.11. Esquema de imobilização <i>via</i> sol-gel	30
Figura 3.12. Xerogéis de sílica: (a) 1, (b) 2 e (c) 3	32
Figura 3.13. (a) Espectro de IV (b) TGA.....	34
Figura 3.14. Espectro de RMN- ²⁹ Si acima e identificação do silanol.....	34
Figura 3.15. Espectro de ²⁹ Si-RMN com LI suportado	35
Figura 3.16. Representação de T ² (esquerda) e T ³ (direita).....	35
Figura 3.17. Espectro de ²⁹ Si-RMN da matriz sol-gel: (A)TMOS/MTMS, (B)TMOS/BTMS e (C)TMOS/OTMS.....	36
Figura 3.18. Espectros de RMN de ¹ H: (A) bmimPF ₆ , (B) Al ₂ O ₃ , (C) bmimPF ₆ /Al ₂ O ₃ , (D) SiO ₂ , (E) bmimPF ₆ /SiO ₂	37
Figura 3.19. Curvas de TG-DTA em a) β-zeólita e em b) SBA-15.....	38
Figura 3.20. Classificação das isotermas de adsorção segundo Brunauer.....	40

Figura 3.21. Isotermas de adsorção-dessorção a -196 °C para MCM-41-T.....	42
Figura 3.22. Adsorção de CO ₂ para MCM-41-T.	43
Figura 3.23. Adsorção de CH ₄ em carvão ativado; massa sem correção de empuxo (□), massa de CO ₂ em excesso (■) e massa de CO ₂ absoluta (▲).....	44
Figura 3.24. Adsorção de CO ₂ em MCM-41 carregada com PEI.	45
Figura 3.25. Adsorção absoluta de CO ₂ (a); capacidade cíclica de desorção (b)	46
Figura 3.26. Esquema com exemplos de conversões do CO ₂	47
Figura 3.27. Síntese de carbonatos cíclicos: (a) cicloadição com epóxido e (b) carboxilação de olefinas	48
Figura 4.1. Organograma com as principais etapas de síntese.	52
Figura 4.2. (a) Montagem reacional; (b) Equação química para formação de (MeO) ₃ SipmimCl.	54
Figura 4.3. Equações químicas para imobilização dos LIs em MCM-41.	55
Figura 4.4. Gráfico % de LI versus % de resíduo.	57
Figura 4.5. Representação experimental para medidas de adsorção na PTGA.....	59
Figura 4.6. Gráfico para obtenção do volume do porta-amostra	60
Figura 4.7. Imagem do reator e controlador de temperatura.	62
Figura 5.1. Espectro de IV do material mesoporoso MCM-41.....	63
Figura 5.2. Espectro de IV do suporte xerogel.	64
Figura 5.3. Espectro de IV do LI (MeO) ₃ SipmimCl.	64
Figura 5.4. Espectro de IV para LIBF4M50.	66
Figura 5.5. Termograma de TGA para o LI puro (MeO) ₃ SipmimTf ₂ N.....	66
Figura 5.6. TGA para material mesoporoso: (a) MCM-41 e (b) LITF2NM20.	67
Figura 5.7. TGA para xerogel (a) xerogel puro e (b) LITF2NX20.	68

Figura 5.8. Espectro de ^{29}Si -CPMAS de MCM-41 (a) e LIBF4M50 (b).....	70
Figura 5.9. Exemplos das estruturas formadas pelo átomo de Silício.....	71
Figura 5.10. Espectro de ^{29}Si -CPMAS para o xerogel sem LI.....	72
Figura 5.11. Micrografias dos suportes (a) MCM-41 e (b) xerogel.	74
Figura 5.12. Micrografias dos Lis suportados em MCM-41 na concentração de 50 %, com diferentes ânions, na ampliação de 5000x.	74
Figura 5.13. Imagens de DRX: (a) MCM-41 (Ciesla e Schüth,1999); (b) MCM-41; (c) LICLM50; (d) LITF2NM50.....	75
Figura 5.14. Micrografias de LITF2NX suportado em xerogel com diferentes concentrações, na ampliação de 3000x.	76
Figura 5.14. Distribuição do tamanho médio das partículas.....	78
Figura 5.15. Isotermas de adsorção física de Nitrogênio.	80
Figura 5.16. Adsorção de CO_2 para Lis em MCM-41: (a) absoluta e (b) excesso.....	81
Figura 5.17. Adsorção de CO_2 para Lis em xerogel (a) absoluta e (b) excesso.....	84
Figura 5.18. Efeito do suporte na adsorção de CO_2 com 20 % de LI em MCM-41 e xerogel.	85
Figura 5.19. Comparação das diferentes concentrações de LI em (a) MCM-41 e (b) xerogel.	86
Figura 5.20. Estudo da incorporação de MEA em β -zeólita para adsorção de CO_2 ..	87
Figura 5.22. Espectro de IV de carbonato de propileno para entrada 2 (lilás), entrada 3 (preto) e entrada 4 (vermelho) da Tabela 5.10.....	90
Figura 5.23. Espectro de IV padrão para carbonato de propileno Sigma-Aldrich.....	91
Figura 5.24. Cromatograma para carbonato de propileno.....	91
Figura 5.25. Mecanismos de cicloadição: (a) LI suportado; (b) LI suportado + ZnBr_2 .	96
Figura 5.26. Reciclos para LICLM50.	96

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1. Propriedades estruturais para MCM-41-T (temperatura).....	42
Tabela 3.2. Exemplos de Catalisadores homogêneos com LIs para cicloadição	48
Tabela 3.3. Catalisadores heterogêneos com LIs para cicloadição	50
Tabela 5.1. Atribuições para os espectros de IV para os LIs suportados.....	65
Tabela 5.2. Valores percentuais de LI imobilizados em MCM-41 e xerogel.....	69
Tabela 5.3. Resultados de RMN de estado sólido para LIs suportados em MCM-41.	71
Tabela 5.4. Resultados de RMN de estado sólido para LIs suportados em xerogel.	73
Tabela 5.5. Área específica, volume e tamanho de poro para LIs imobilizados e suportes puros.....	79
Tabela 5.6. Densidade e volume determinados por Picnometria a He.....	80
Tabela 5.7. Valores de adsorção em excesso e absoluta em LIs em MCM-41.....	82
Tabela 5.8. Comparação com a literatura dos valores de adsorção de CO ₂ a 1 bar.	87
Tabela 5.9. Comparação de valores de adsorção de CO ₂ a 1 bar.	88
Tabela 5.10. Resultados cicloadição para entradas de 1 a 4.....	92
Tabela 5.11. Resultados cicloadição para variação da temperatura.	92
Tabela 5.12. Resultados cicloadição para variação da pressão inicial de CO ₂	93
Tabela 5.13. Resultados cicloadição para variação do tempo.	93
Tabela 5.14. Resultados cicloadição para variação do ânion do LI.....	94
Tabela 5.15. Resultados cicloadição para variação da concentração do LI.....	94
Tabela 5.16. Resultados cicloadição para LIs imobilizados em xerogel.....	95
Tabela 5.17. Resultados cicloadição para valores de TON e TOF.....	95

LISTA DE QUADROS

Quadro 4.1 Solventes utilizados nas reações de síntese.....	51
Quadro 4.2. Gases utilizados nas sínteses e nos ensaios de adsorção.	51
Quadro 4.3. Reagentes utilizados nos processos de síntese e caracterização.	52
Quadro 4.4. Nomenclatura e sigla para os líquidos iônicos suportados.....	53

LISTA DE SÍMBOLOS

Å	Angstrôm (10^{-10} m)	
GtC/a	Giga tonelada de carbono por ano	
H	Constante de Henry	bar
T	Transmitância	%
T _g	Temperatura de transição vítrea	°C
T _m	Temperatura de fusão	°C
\bar{v}	Deformação axial	cm ⁻¹
V	Volume do sólido	cm ³
ρ	Densidade do sólido	g/cm ³

LISTA DE SIGLAS

AGE	Alil Glicidil Éter
ATR	Modo de Refletância atenuada total, do inglês, Attenuated total reflectance accessory
BET	Brunauer-Emmett-Teller, método para área específica
BJH	Barrett-Joyner-Halenda, método para área específica
COV	Compostos Orgânicos Voláteis
CNTP	Condições Normais de Temperatura e Pressão
CP/MAS	Rotação do ângulo mágico por polarização cruzada, do inglês, Cross Polarization/ Magic Angle Spinning, aplicada ao RMN de estado sólido
CTAB	Brometo de cetiltrimetilamônio
DRX	Difração de Raio-X
EO	Óxido de etileno, do inglês, ethylene oxide
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier, do inglês, Fourier Transform Infrared Spectroscopy
MCM-41	Mobil Composition of Matter N° 41
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MOF	Metal Organic Framework
MTMS	Metil-trimetoxissilano
PEMO	2-fenoximetiloxirano, do inglês, 2-phenoxy methyloxirane
PO	Óxido de propileno, do inglês, propylene oxide
PTGA	Microbalança Termogravimétrica por Suspensão Magnética, do inglês, Pressure and Temperature Gravimetric Analysis
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
SILP	Líquidos iônicos suportados em fase sólida
SILC	Líquidos iônicos suportados como catalisadores
SILM	Líquidos iônicos suportados em membranas
TGA	Análise Termogravimétrica, do inglês, Thermogravimetric Analysis
TMOS	Tetrametoxissilano
U.A	Unidade Arbitrária, aplicada a intensidade em DRX

RESUMO

AQUINO, Aline Scaramuzza. *Imobilização de líquidos iônicos formados pelo cátion 1-metil-3-(3-trimetoxissililpropil) imidazólio em MCM-41 por ancoragem e em xerogel para uso em captura e conversão de CO₂*. Porto Alegre. 2014. Tese. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL.

O estudo de novos materiais para a captura de CO₂ aponta como uma opção, o uso de líquidos iônicos como solventes para absorção, pois são compostos nos quais o CO₂ apresenta uma solubilidade preferencial. Imobilizar líquidos iônicos em materiais mesoporosos pode ser uma combinação mais vantajosa na captura seletiva. Desta maneira, o objetivo desta tese de doutorado consiste em sintetizar e caracterizar estruturas de líquidos iônicos suportados em materiais mesoporosos, verificar a capacidade de adsorção de CO₂ nestes materiais, bem como aplicar estes materiais como catalisadores heterogêneos na síntese de carbonato de propileno *via* cicloadição com CO₂. Os líquidos iônicos foram formados pelo cátion 1-metil-3-(3-trimetoxissililpropil) imidazólio e suportados com concentrações diferentes de LI *via* ancoragem em material mesoporoso tipo MCM-41 e *via* sol-gel, somente após a imobilização foi realizada a troca do ânion [Cl]⁻ para [BF₄]⁻, [PF₆]⁻ e [Tf₂N]⁻. A caracterização dos materiais foi feita por técnicas de FTIR, RMN de estado sólido, análises térmicas (TGA), microscopia eletrônica de varredura, difração de raios-X (DRX) e adsorção de N₂ (BET). Por último, foi feita a avaliação quanto à adsorção de CO₂ através de ensaios em microbalança termogravimétrica (PTGA). Os resultados de adsorção de CO₂ entre os imobilizados em MCM-41, LICLM50 apresenta melhor capacidade 0,11 g CO₂/g adsorvente e, em xerogel, LICLX20 0,35 g CO₂/g adsorvente, a 10 bar. Quanto ao uso em catálise heterogênea com LIs suportados a conversão máxima obtida foi de 67 % e a seletividade de 82 % com LICLM50. Estes materiais apresentaram boa capacidade em adsorver o CO₂ e, quando utilizados como catalisadores em reações de cicloadição para conversão do CO₂, também se portaram favoráveis ao emprego em catálise.

Palavras-Chaves: líquidos iônicos, imobilização, captura de CO₂, conversão de CO₂.

ABSTRACT

AQUINO, Aline Scaramuzza. *Immobilization of ionic liquids formed by the cation 1-methyl-3-(3-trimethoxysilylpropyl) imidazolium in MCM-41 by grafting and xerogel for CO₂ capture and conversion*. Porto Alegre. 2014. PhD Thesis. Graduation Program in Materials Engineering and Technology. PONTIFICAL CATHOLIC UNIVERSITY OF RIO GRANDE DO SUL.

The study to new materials for CO₂ capture indicates as an option, the use of ionic liquids as solvents for absorption, because they are compounds in which CO₂ has a preferential solubility. Ionic liquids immobilized in mesoporous materials may present an advantageous combination in selective capture. Thus, the objective of the doctoral thesis is to synthesize and characterize structures of ionic liquids supported on mesoporous materials, checking the capacity of CO₂ adsorption on these materials and the application of these materials as heterogeneous catalysts in the synthesis of propylene carbonate *via* cycloaddition with CO₂. Ionic liquids were formed by the cation 1-methyl-3-(3-trimethoxysilylpropyl) imidazolium and supported with different concentrations of IL *via* grafting in mesoporous material type MCM-41 and sol-gel process, change of the anion was performed only after the immobilization [Cl]⁻ to [BF₄]⁻, [PF₆]⁻ and [Tf₂N]⁻. The characterization of materials was performed by infrared spectroscopy, solid state NMR, thermal analysis (TGA), scanning electronic microscopy, X-ray diffraction (DRX) and N₂ adsorption. Lastly, assessment of CO₂ adsorption was done through microbalance thermogravimetric (PTGA) trials. Results of the CO₂ adsorption from the IL immobilized on MCM-41, shows that LICLM50 has the better adsorbent ability, 0.11 g CO₂/ g adsorbent, and xerogel, LICLX20 gave 0.35 g CO₂/ g adsorbent at 10 bar. As for the use in heterogeneous catalysis with supported ILs, maximum conversion obtained was 67 % with 82 % of selectivity for LICLM50. These materials have shown good ability to adsorb CO₂ and, when used as catalysts for conversion of CO₂ in cycloaddition reactions, they are well behaved and therefore favorable to employment in catalysis.

Key-words: ionic liquids, immobilization, CO₂ capture, CO₂ conversion.

1. INTRODUÇÃO

A visão atual de mitigação do aumento da concentração de CO₂ baseia-se no uso mais eficiente da energia ou na substituição de combustíveis fósseis por fontes renováveis e, ainda, na exploração de tecnologias para a captura e o armazenamento ou captura e conversão de carbono (IPCC, 2013). Esta última inclui a separação de CO₂ de correntes gasosas e a transformação química do CO₂ em produtos de valor agregado.

Nos últimos anos, vem ganhando importância uma classe de solventes orgânicos iônicos e que são líquidos a temperatura inferior a 100 °C, com propriedades que são desejáveis para um solvente para aplicação em captura de carbono - os Líquidos Iônicos (Karadas, Atilhan e Aparício, 2010).

Os líquidos iônicos (LIs) têm sido propostos como uma alternativa para próxima geração de solventes para separação seletiva de CO₂, pois são compostos nos quais o CO₂ apresenta uma solubilidade preferencial quando comparada com demais misturas gasosas. E ainda, os líquidos iônicos são compostos não-voláteis, onde o CO₂ pode ser dessorvido sem a perda do solvente. Além disso, com relação às vantagens dos LIs, é possível adaptar sua estrutura química, cátion/ânion, de maneira a otimizar a capacidade do líquido iônico na absorção do CO₂ (Muldoon, *et al.*, 2007; Bara, *et al.*, 2009).

Até o momento, estudos da literatura de novos materiais para a captura de CO₂ apontam como uma opção, o uso de líquidos iônicos como solventes para absorção, bem como suportados em membranas ou sólidos adsorventes, com eficiência seletiva para separação de misturas gasosas (Pera-Titus, 2014).

Para aumentar a capacidade dos processos de captura, os líquidos iônicos também podem ser suportados em materiais como zeólitas ou materiais mesoporosos, sólidos adsorventes adequados para separação de dióxido de carbono de correntes gasosas. Segundo Neves, Medeiros e Mustafá (2007) o adsorvente adequado deve apresentar tamanho de poro superior ao diâmetro molecular do CO₂ garantindo alta seletividade.

Avaliando-se as vantagens da absorção com líquidos iônicos com aquelas associadas aos processos utilizando adsorventes sólidos, acredita-se em um resultado potencial. Ou seja, imobilizar líquidos iônicos, conhecidos por seu desempenho como adsorventes de CO₂ em materiais mesoporosos pode ser uma combinação mais vantajosa ainda na captura seletiva de CO₂.

Com o objetivo de sintetizar líquidos iônicos e suportar em sólidos optou-se por duas técnicas de imobilização, uma por ancoragem e outra pela síntese *in situ* por processo sol-gel. Os líquidos iônicos suportados são da classe imidazólio formados pelo cátion 1-metil-3-(3-trimetoxissililpropil) imidazólio, testados com diferentes ânions e concentrações de LI nos suportes.

Os testes de avaliação destes LIs suportados em material mesoporoso tipo MCM-41 (por ancoragem) e em xerogel (por síntese *in situ*) compreenderam a capacidade de adsorção de CO₂ pelo método gravimétrico em balança de suspensão magnética, bem como a aplicação destes materiais como catalisadores heterogêneos na síntese de carbonato de propileno *via* cicloadição com CO₂.

O ineditismo da tese destaca-se pela imobilização de líquidos iônicos em materiais mesoporosos e xerogel para aplicação em sorção e conversão de CO₂ em produto de maior valor agregado, visando ampliar o conhecimento em processos de captura de CO₂ por LIs suportados em sólidos e catálise heterogênea na conversão de CO₂.

2. OBJETIVOS

O objetivo principal da tese de doutorado consiste em sintetizar estruturas de líquidos iônicos suportados em material mesoporoso e xerogel, comparar medidas de adsorção de CO₂ visando a captura de gases exaustos e, por último utilizar estes materiais como catalisadores na síntese de carbonato de propileno.

2.1. Objetivos Específicos

- Sintetizar líquidos iônicos com funcionalização do cátion (1-metil-3-(3-trimetoxissililpropil)imidazólio) para imobilização;
- Suportar os líquidos iônicos por dois métodos: por ancoragem em material mesoporoso (MCM-41) e por síntese *in situ* em xerogel (matriz TMOS/MTMS);
- Caracterizar os materiais sintetizados quanto à estrutura por técnicas de espectroscopia, à morfologia por microscopia e difração de raio-X, à estabilidade térmica por análise termogravimétrica e para determinação de propriedades físicas por adsorção de N₂;
- Estudar a interação entre os sistemas LI/MCM-41 e LI/xerogel utilizando RMN de estado sólido;
- Avaliar a adsorção de CO₂ *via* microbalança termogravimétrica;
- Utilizar os LIs suportados como catalisadores na síntese do carbonato de propileno a partir do CO₂.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Aquecimento Global e Sustentabilidade

A Química Verde procura reinventar o uso de materiais e desenvolver novas metodologias a fim de reduzir o impacto humano ao ambiente. Por isso é fundamental o desenvolvimento de tecnologias sustentáveis para minimizar os perigos da síntese química e do consumo de energia. Os processos que envolvem a utilização de elevadas temperaturas, uso de solventes em excesso e compostos auxiliares, bem como a produção de uma grande quantidade de resíduos devem ser substituídos por alternativas mais verdes com melhores cinéticas de reação e rendimento (Clark e Macquarrie, 2002).

Os princípios da Química Verde foram enunciados por Paul Anastas e John Warner em 1998. Desde 2009, Paul Anastas lidera a Agência de Proteção Ambiental dos EUA, promovendo o avanço desta área (Anastas e Eghbali, 2010). Os 12 princípios da Química Verde são:

1. Prevenção;
2. Eficiência Atômica;
3. Síntese Segura;
4. Desenvolvimento de Produtos Seguros;
5. Uso de Solventes e Auxiliares Seguros;
6. Busca pela Eficiência de Energia;
7. Uso de Fontes de Matéria-Prima Renováveis;
8. Evitar a Formação de Derivados;
9. Catálise;
10. Produtos Degradáveis;
11. Análise em Tempo Real para a Prevenção da Poluição;
12. Química Intrinsecamente Segura para a Prevenção de Acidentes.

Neste sentido, o presente trabalho vem a aplicar sete dos doze princípios: 1, pela prevenção a poluição quanto a redução das emissões de gases de efeito estufa; a síntese *via* sol-gel para imobilização aplica o princípio 3 da síntese em condições brandas, pois ocorre a temperatura ambiente e sem solventes. Além disso, o suporte de líquidos iônicos em sólidos aplica o princípio 4, pois uma vez suportados os LIs podem ser reutilizados; os princípios 5, 6 e 8 no que se refere a substituição de aminas em plantas comerciais de captura. Por último, o princípio 9, em catálise heterogênea na conversão de CO₂ em carbonato de propileno.

A imobilização de líquidos iônicos em matrizes sólidas surge como um novo e desafiador campo, permitindo o uso destes em sistemas heterogêneos para a captura de CO₂. Existem várias técnicas para suportar LIs, que definem a base de todas as aplicações, por exemplo, suporte de líquidos iônicos grafitizados (SILP), em catalisadores (SILC), em membranas (SILM) e muitos outros (Mehnert, 2005).

O processo de imobilização é normalmente realizado por meio de incorporação catiônica ou aniônica, na qual o LI é sintetizado e depois fixado no interior do material inorgânico, ou mesmo o LI é utilizado diretamente na polimerização *in situ* no processo sol-gel sendo este o suporte (Chiaro, 2011).

Os líquidos iônicos suportados, seja em aluminossilicatos, polímeros ou iongel, são aplicados, por exemplo, em catálise heterogênea, em reações de hidrogenação, alquilação e hidroformilação, polimerizações, extração ou separação industrial de gases, em células solares, baterias de íon-lítio e em liberação controlada de fármacos (Mehnert, 2005; Van Doorslaer *et al.*, 2010).

Além disso, os LIs são comumente conhecidos por garantir a possibilidade de inúmeras combinações cátion-ânion, ou modificações no cátion como alterar o tamanho da cadeia alquílica e até mesmo incrementar propriedades, tais como a hidrofobicidade e hidrofiliabilidade da superfície podem ser melhoradas (Litschauer e Neouze, 2008).

Uma das questões ambientais mais preocupantes atualmente é o aquecimento global provocado pela emissão de gases. Cientistas consideram que o dióxido de carbono seja um dos principais gases que tem contribuído com o aumento da temperatura média global, aproximadamente em 0,8 °C, desde a revolução industrial até o presente, intensificando o efeito estufa (IPCC, 2013). A Figura 3.1 apresenta um gráfico que mostra a taxa de crescimento da concentração de CO₂ em ppm/ano, medido em Mauna Loa no Havaí, alcançando em maio de 2014 o valor de 401,88 ppm (NOOA, 2014).

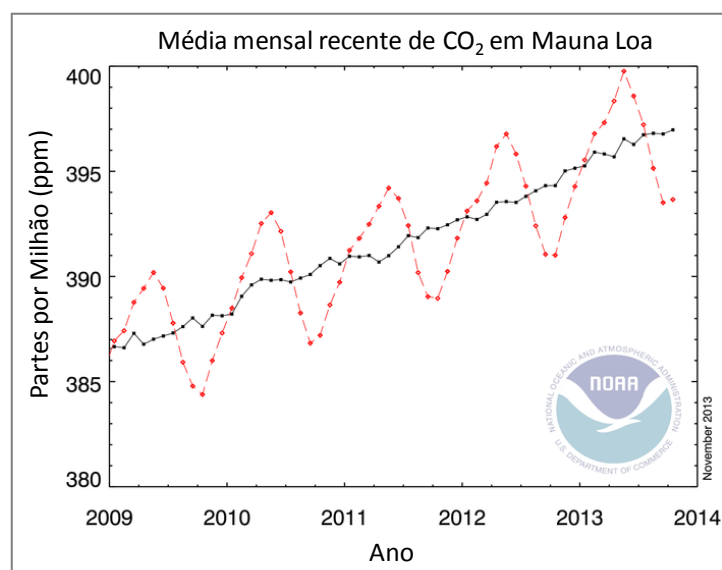


Figura 3.1. Aumento da concentração de CO₂ e as mudanças climáticas (NOOA, 2014).

A tecnologia para captura e armazenamento de carbono é a principal opção para a redução das emissões de CO₂, pois desempenha um papel importante em cenários de longo prazo, onde há redução significativa das emissões de gases de efeito estufa (Kheshgi, Coninck e Kessels, 2012). A captura de CO₂ pode ser realizada mediante absorção por solventes ou adsorção por materiais sólidos, ambos ainda podem ser *via* processos químicos ou físicos (MacDowell *et al.*, 2010).

Nos processos de absorção física, o dióxido de carbono é dissolvido sob alta pressão sem que haja reação química com o solvente. Em comparação com os solventes químicos, os físicos apresentam capacidade de sorção proporcional a pressão parcial de CO₂, têm baixo calor de absorção e não requerem energia para dessorção, porém há certa dificuldade em remover o CO₂ completamente das correntes gasosas (Neves, Medeiros e Mustafá, 2007).

A adsorção física ocorre quando as moléculas do gás são atraídas por uma superfície sólida, levando-se em consideração a seletividade e a capacidade de adsorção do sólido utilizado. Adsorventes descritos, na literatura, e empregados nestes processos são materiais mesoporosos ou zeólitas, carvão ativado, peneira molecular e, ainda, compostos de Lítio como: Li_2ZrO_3 e Li_4SiO_4 (Yang *et al.*, 2008).

Estudos indicam que certas zeólitas ou materiais mesoporosos são adsorventes adequados para separação de dióxido de carbono de correntes gasosas, pois apresentam tamanho de poro superior ao diâmetro molecular do CO_2 ($>4,0 \text{ \AA}$) garantindo alta seletividade (Walton, Abney e Le Van, 2006; Neves, Medeiros e Mustafá, 2007; Díaz, *et al.*, 2008; Zhang, Singh e Webley, 2008).

A imobilização de líquidos iônicos em suportes sólidos visa promover a simbiose entre a absorção e adsorção física do CO_2 , tornando o processo de captura mais eficiente e, conseqüentemente mais sustentável para a indústria e para o ambiente.

3.2. Líquidos Iônicos

O uso de líquidos iônicos em processos industriais de separação de CO_2 é considerado uma opção interessante, pois estes possuem propriedades como: baixa pressão de vapor, boa estabilidade química e térmica, compatibilidade com outros solventes orgânicos e, principalmente, podem ser reutilizados (Anthony, Maginn e Brennecke, 2002; Cadena *et al.*, 2004; Kroon *et al.*, 2005; Karadas, Atilhan e Aparício, 2010).

Os líquidos iônicos comumente empregados em estudos para captura de CO_2 são aqueles formados pelo cátion dialquilimidazólio e ânions fluorados, pois o cátion atua como uma base (doadora de elétrons) pela presença de um grupo alquil ligado ao nitrogênio (Neves, Medeiros e Mustafá, 2007) e, os ânions com a presença de átomos de flúor estimulam a interação com a molécula ácida de dióxido de carbono (Muldoon *et al.*, 2007). As estruturas de líquidos iônicos mais comuns são apresentadas na Figura 3.2.

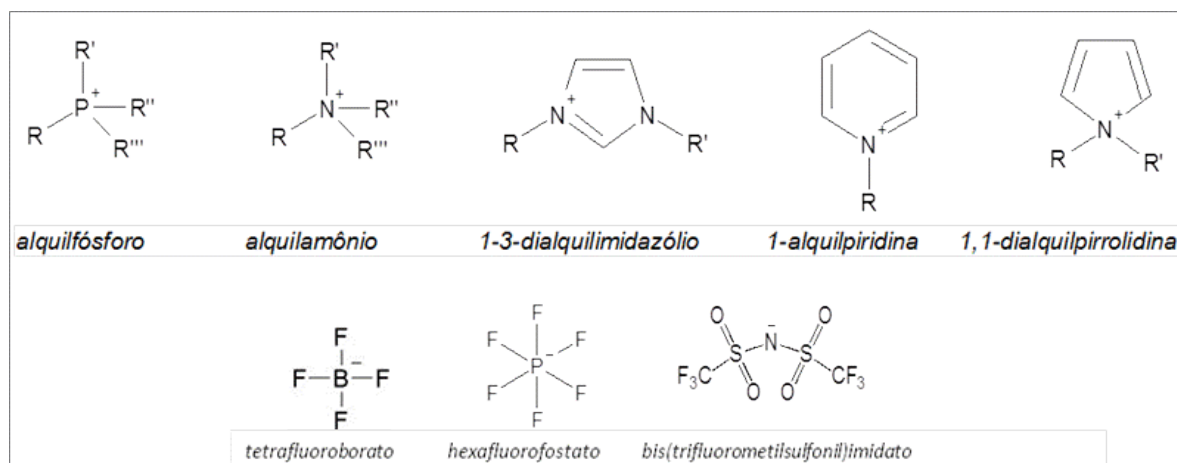


Figura 3.2. Cátions e ânions de LIs mais conhecidos (Hasib-ur-Rahman, M.; Sijaj, M.; Larachi, 2010).

A síntese dos líquidos iônicos pode ser genericamente simplificada a duas etapas: a formação do cátion desejado e a troca do ânion necessário para formação do produto final (Figura 3.3). Já para imobilização em material mesoporoso, há uma etapa intermediária na preparação do cátion, e depois de imobilizado o LI, troca-se o ânion.

A formação do cátion ocorre pela reação de quaternização de uma amina empregando um haloalcano. Este processo tem vantagens como: os haloalcanos apresentam custos menores, as reações de substituição geralmente ocorrem em temperaturas entre 70 °C e 90 °C e, além disso, estes sais podem ser facilmente convertidos com outros ânions (Wasserscheid e Welton, 2008).

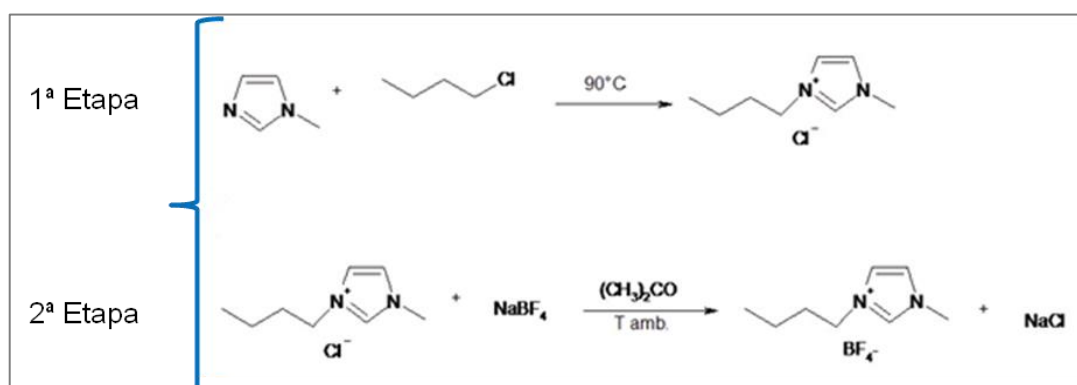


Figura 3.3. Etapas da reação de síntese de LIs (Wasserscheid e Welton, 2008).

A seleção de líquidos iônicos da família 1-3-dialquilimidazólio com ânions fluorados se deve ao fato de estes serem exaustivamente estudados para aplicação

em captura de CO₂ (Bara *et al.*, 2009; Kim, Lim e Kang, 2011; Kumelan, Tuma e Maurer, 2011; Zhang *et al.*, 2011), porém para a imobilização em suporte o LI deve ter uma estrutura compatível com a matriz, por isso a silanização do cátion faz-se necessária, uma vez que a ancoragem *via* cátion se dará através da interação com grupos Si-OH da matriz (Valkenberg, Castro e Holderich, 2001).

Para fixar este cátion orgânico em um suporte sólido como um material mesoporoso se faz necessária a inserção de grupos químicos (metoxissilanos) que possam interagir com a superfície do material mesoporoso, no caso do material tipo MCM-41 os grupos silanóis (Si-OH). Por isso a inserção na ponta da cadeia alifática do cátion da ramificação de três grupos metoxissilanos, pois além de poder contribuir na absorção de CO₂ também pode facilitar a ancoragem do líquido iônico no material sólido (Corriu, 2003).

Um LI com estrutura adequada para imobilização é formado pelo cátion 1-3-dialquil(trimetoxissilil)imidazólio, pois os grupos metoxissilano irão interagir com a superfície do suporte ou mesmo servirem de precursores para polimerização da matriz sol-gel. Lesniewski *et al.* (2007) propuseram a síntese do líquido iônico 1-metil-3-(3-trimetoxissililpropil) imidazólio, na qual faz-se uma reação com 1-metilimidazol e (3-cloropropil) trimetoxissilano na razão molar 1:2 por 48 h a 90 °C. O produto (MeO)₃SipmimCl foi lavado com éter etílico e depois seco sob vácuo.

Lesniewski *et al.* (2007) realizaram a troca do ânion adicionando quantidade equimolar de LiTf₂N a solução de (MeO)₃SipmimCl previamente dissolvido em acetona seca, a mistura permaneceu em agitação a temperatura ambiente por cinco dias. Ao final, removeu-se a acetona em vácuo, o produto foi solubilizado em diclorometano seco, filtrado em coluna de celite e lavado com água até o teste com AgNO₃ indicar ausência de íon cloreto. A fase orgânica foi seca pela adição de MgSO₄, filtrada e o solvente removido sob pressão reduzida.

Karimi e Enders (2006) apresentaram uma abordagem um pouco diferente, na qual empregaram tolueno na reação entre 1-metilimidazol e (3-cloropropil) trimetoxissilano em razão molar 1:1 por 24 h a temperatura de refluxo sob atmosfera de argônio. Amini *et al.* (2011) utilizou razão molar 1:1,5 e síntese durante 20 h a 90

°C, sem solvente sob atmosfera de nitrogênio. Ao fim da reação, a separação e purificação foram feitas com éter etílico. A troca do ânion cloreto para bis(trifluorometilsulfonil) imidato foi feita igualmente como descrita anteriormente por Lesniewski *et al.* (2007). A estrutura do produto final bis(trifluorometilsulfonil) imidato de 1-metil-3-(3-trimetoxissililpropil) imidazólio é ilustrada na Figura 3.4.

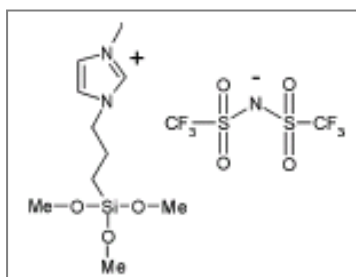


Figura 3.4. Estrutura do LI $(\text{MeO})_3\text{SiPmimTf}_2\text{N}$ (Lesniewski *et al.*, 2007).

Este líquido iônico vem sendo estudado para aplicações em: síntese de catalisadores para reações de Heck (Karimi e Enders, 2006), eletrodos modificados (Lesniewski *et al.*, 2007, 2008), funcionalização de nanopartículas usando LI como ordenador de rede estrutural (Litschauer e Neouze, 2008), fibras para microextração em fase sólida (Amini *et al.*, 2011), eletrólitos híbridos de nanopartículas/LI para aplicação eletroquímica (Moganty *et al.*, 2012).

A busca por potenciais solventes para tecnologia de captura de CO_2 tem atraído a atenção de investigadores para o uso dos líquidos iônicos também nesta área, uma vez que estes solventes são seletivos e tem alta capacidade de absorver o CO_2 (Karadas, Atilhan e Aparicio, 2010; Eslamimanesh *et al.*, 2011; Shannon e Bara, 2012; Zhang *et al.*, 2012; Zhang *et al.*, 2013; Haghbakhsh, Soleymani e Raeissi, 2013; Wang *et al.*, 2013; Lei, Dai e Chen, 2014).

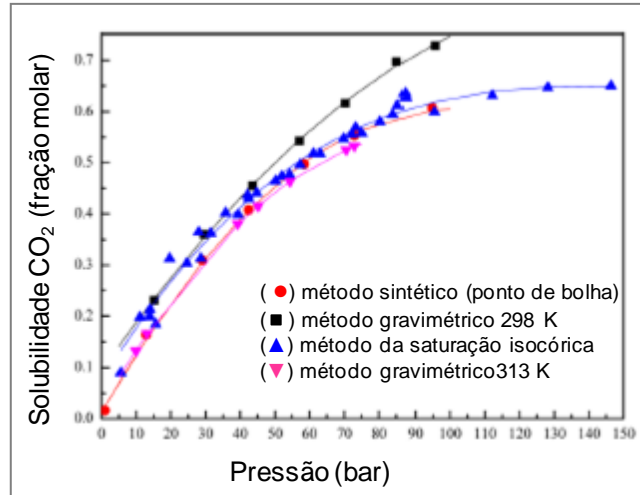


Figura 3.5. Solubilidade de CO₂ em bmimPF₆ por diferentes métodos (Lei, Dai e Chen, 2014).

A Figura 3.5 apresenta um estudo da solubilidade de CO₂ em bmimPF₆ por diferentes métodos para medida da fração molar do gás no LI. A diferença entre as curvas de método gravimétrico é a temperatura, pois a 25 °C a solubilidade é maior que a 40 °C. Outra diferença está entre os métodos sintético e da saturação isocórica, pois pode ocorrer algum erro na observação do ponto de bolha numa célula de volume variável. A pureza da amostra também pode influenciar nas medidas, pois pequenas quantidades de água e outras impurezas podem influenciar a solubilidade do gás em LIs (Lei, Dai e Chen, 2014).

A solubilidade de CO₂ pode ser expressa em termos da lei de Henry, demonstrada na equação: $H_1(T, P) \equiv \lim_{x_1 \rightarrow 0} \frac{f_1^L}{x_1} \approx \frac{P_1}{x_1}$

Onde: H é a constante de Henry, T e P são a temperatura e pressão do gás, respectivamente, x_1 é a fração molar do gás dissolvido na fase líquida, f_1^L é a fugacidade do vapor na fase líquida. A equação mostra que a solubilidade do gás é diretamente proporcional a pressão, quanto menor a constante de Henry, maior é a solubilidade do gás.

3.3. Suporte de Líquidos Iônicos

Os primeiros estudos de imobilização de líquidos iônicos são dos grupos de Holderich, para alquilações Friedel-Crafts em 2000 e de Mehnert para hidroformilações com catalisadores de Rh em 2002. Estão descritos na literatura três

modelos para imobilização: impregnação, ancoragem (*grafting*) e síntese *in situ* no suporte por sol-gel (Chiaro, 2011).

Os diferentes líquidos iônicos imobilizados podem ser classificados pela sua interação com o material do suporte. O LI pode ser ligado a uma superfície, quer por ligações covalentes entre os grupos silanóis e o ânion ou o cátion do líquido iônico, ou sem ligações covalentes, na forma de suporte em fase líquida (Valkenberg, Castro e Holderich, 2001). Desta maneira, quando estes materiais forem aplicados em catálise, recebem a denominação de catalisadores de LIs imobilizados não-covalentemente (exemplo: $\text{bmimBF}_4/\text{SiO}_2$) e catalisadores de LIs imobilizados covalentemente (como, $\text{SmimOH}/\text{SiO}_2$).

Vale ressaltar que a sílica é comumente utilizada devido ao seu controle simples dos parâmetros de síntese, além de que a sílica é facilmente modificada por trialcoxissilanos funcionalizados (Litschauer e Neouze, 2008).

A impregnação de líquidos iônicos descrita por Kumar *et al.* (2006) é realizada usando o método de impregnação a seco, onde a imobilização ocorre *via* ânion através de ligações covalentes com o suporte; neste método normalmente é empregado o ácido AlCl_3 , conforme mostra a Figura 3.6.

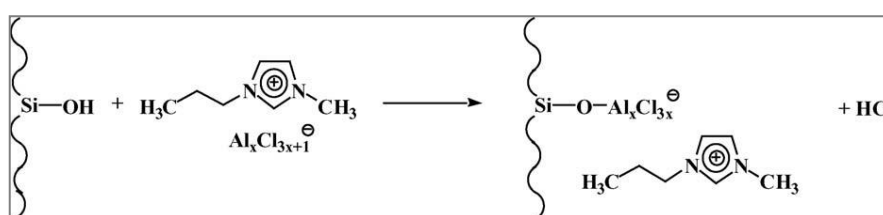


Figura 3.6. Esquema de impregnação *via* ânion (Kumar *et al.*, 2006).

Neste método, primeiro faz-se a reação entre o AlCl_3 e o bmimCl (chamado de Al-LI), esta mistura permanece em agitação a $0\text{ }^\circ\text{C}$ por toda noite; a impregnação consiste em adicionar o Al-LI ao suporte previamente calcinado e seco até que sua aparência mude para um pó úmido, ficando também em agitação por toda noite, o excesso de Al-LI é depois removido com diclorometano em sistema de extração Soxhlet (Valkenberg, Castro e Holderich, 2001).

A ancoragem (*grafting*) se dá pela imobilização do LI *via* cátion; neste método o LI deve ser sintetizado com uma estrutura apropriada para a imobilização, assim executada em três passos: primeiro, o LI é silanizado (Figura 3.7); segundo, é feita a incorporação na matriz de sílica, e, finalmente, a troca do ânion. A ancoragem de líquidos iônicos suportados ocorre *via* cátion através de ligações covalentes entre o cátion e o grupo lateral de silanol (Si-OH) na superfície do material mesoporoso (Rodríguez-Perez, 2010).

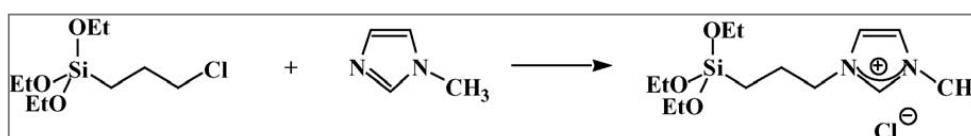


Figura 3.7. Preparação do LI 1-metil-3-(3-trimetoxissililpropil) imidazólio $(\text{MeO})_3\text{SipmimCl}$.

Valkenberg, Castro e Holderich (2001) descrevem que 10 g de material mesoporoso MCM-41 (previamente calcinado a 550 °C por 12 h) são dispersos em tolueno seco, adiciona-se 6 g de $(\text{MeO})_3\text{SipmimCl}$ e a mistura permanece sob refluxo a 90 °C por 16 h. Ao fim, o solvente é destilado, eliminado também o álcool formado e, o excesso de cloreto é removido por extração Soxhlet com diclorometano por 24 h. Após o suporte é seco sob vácuo. Para troca do ânion é adicionada uma solução com 7 g de AlCl_3 em tolueno e fica em agitação por 3 h a temperatura ambiente. Após filtração, o excesso de AlCl_3 é removido com CH_2Cl_2 em Soxhlet e o produto seco sob vácuo (Figura 3.8).

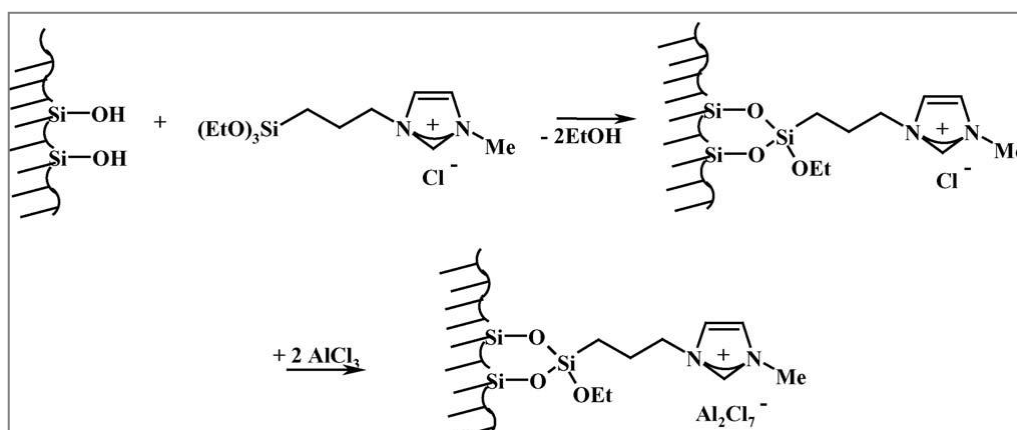


Figura 3.8. Esquema de ancoragem do LI $(\text{EtO})_3\text{SipmimAl}_2\text{Cl}_7$ (Kumar *et al.*, 2006).

Paun *et al.* (2008) também descrevem o uso da técnica de ancoragem de líquidos iônicos para uso como catalisadores em acilações, aqui os autores primeiro

realizam a troca do ânion para depois imobilizar o LI, desta maneira, a primeira etapa (a) consiste na síntese do LI silanizado (150 °C por 4 h), seguida pela troca do ânion em meio de acetona por 48 h (b) e, a última etapa (c) a reação com sílica em meio de clorofórmio a 65 °C por 26 h, conforme a Figura 3.9.

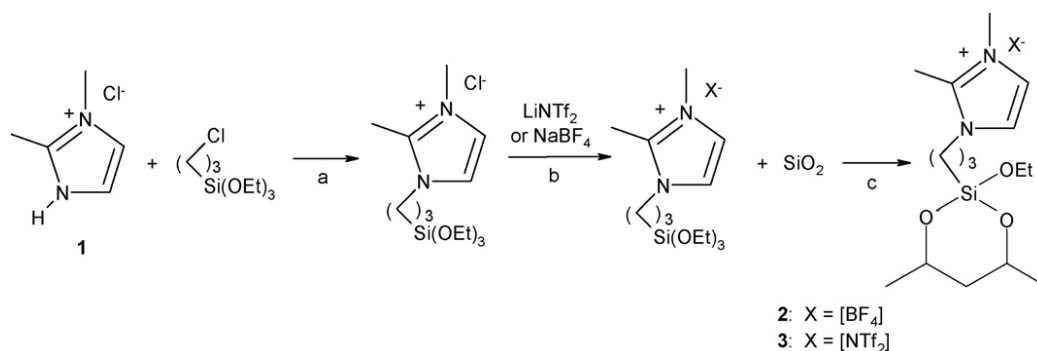
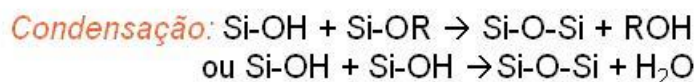
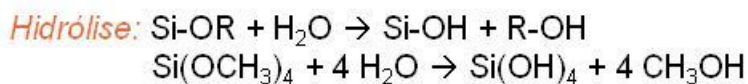


Figura 3.9. Esquema de ancoragem (Paun *et al.*, 2008).

O terceiro método, baseado no suporte em sol-gel também se dá pela imobilização *via* cátion; o LI atua significativamente tanto como precursor (quando silanado) quanto modelador da rede polimérica formada no gel. Diversos autores estudaram o uso de LIs em processos sol-gel para obtenção de sílica como suporte. (Valkenberg, Castro e Holderich, 2001; Vidinha *et al.*, 2006; Zhang *et al.*, 2009; Vioux *et al.*, 2010; Bideau, Viau e Vioux, 2011; Viau *et al.*, 2012; Rahman e Padavettan, 2012, Barrera *et al.*, 2013).

No processo sol-gel um precursor alcóxido é hidrolisado levando a formação de ligações Si-OH, o silanol resultante sofre condensação formando uma rede inorgânica tridimensional (Marafon, 2008). Os processos de sol-gel que envolvem precursores alcóxidos de silício, em que o LI é confinado através da condensação com ligação cruzada, resulta em sistemas bifásicos que interagem mais do que a simples impregnação em partículas de óxido de silício (Vioux *et al.*, 2010). O mecanismo de policondensação hidrolítica pode ser melhor entendido através das equações químicas a seguir.



O que ocorre é a substituição dos alcóxidos pela água para formar o silanol Si-OH, a seguir forma-se siloxano Si – O – Si que conduz a polimerização. Também pode ser melhor ilustrado pela Figura 3.10.

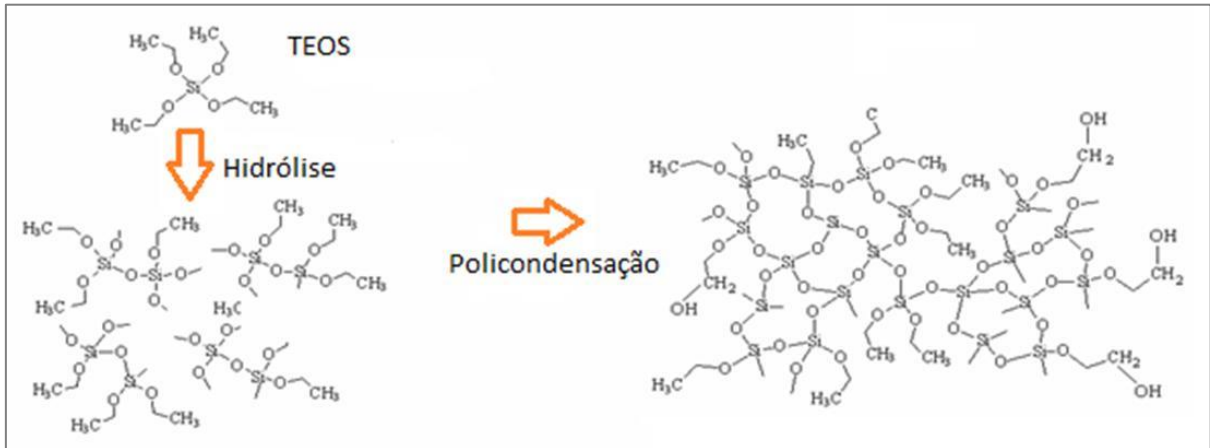


Figura 3.10. Esquema da policondensação hidrolítica do sol-gel (Marafon, 2008).

Valkenberg, Castro e Holderich em 2001 descreveram o processo de incorporação do LI cloreto de 1-(trietoxissililpropil)3-metilimidazólio *via* sol-gel utilizando sílica hexagonal (HMS) como suporte, resultando em um sólido que contém grupos de cloreto de 1-propil-3-metilimidazólio ligados a átomos de silício na superfície, conforme a Figura 3.11.

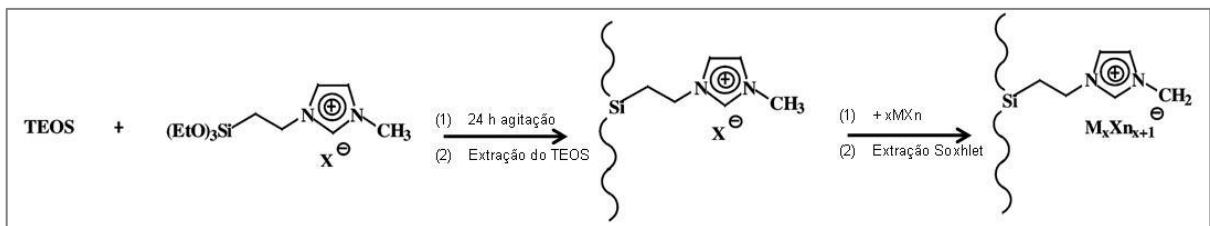


Figura 3.11. Esquema de imobilização *via* sol-gel (Valkenberg, Castro e Holderich, 2001).

Vidinha *et al.* (2006) estudaram o encapsulamento da enzima *cutinase* em sol-gel para catálise. Em 2008, o grupo investigou o uso de LIs na preparação de géis iônicos para aplicação em eletroquímica (*ionjelly*). A síntese *via* sol-gel consiste em misturar os precursores em proporção de 1:5 de TMOS (tetrametoxissilano) e BTMS (butil-trimetoxissilano) a uma solução aquosa previamente preparada com NaF e PVA (polivinilálcool). A mistura é agitada vigorosamente em um agitador de tubos, até ficar homogênea. Depois coloca-se em banho de gelo e em poucos segundos forma-se o xerogel que é mantido no gelo por 10 min. O frasco com o

xerogel obtido é mantido a 4 °C por 24 h, depois colocado em estufa a 35 °C para secagem por mais 24 h, e por último, o xerogel é lavado com acetona e pentano, depois centrifugado (repete-se este procedimento três vezes) e deixado secar a 35 °C.

Quando testaram a síntese de géis iônicos, somente com LIs hidrofílicos houve a formação do xerogel, como por exemplo o bmimCl e bmimBF₄, pois a reação para formação do gel é de hidrólise e condensação, tendo a água um papel fundamental; o LI neste caso atuou como modelador da rede polimérica e como solvente, o que facilita a estabilização da estrutura por atingir longo tempo de cura sem contrair o gel por evaporação, uma vez que o LI apresenta negligenciável pressão de vapor (Dai *et al.*, 2000; Vidinha *et al.*, 2008).

Zhang *et al.* (2009) prepararam nanocompósitos de sílica gel pela incorporação de LIs *via* sol-gel. A preparação ocorre com a dissolução do LI bmimBF₄ ou bmimTf₂N em tetraetilortosilicato (TEOS) e etanol, permanecendo sob agitação por 2 h a 40 °C. Depois a solução é resfriada até a temperatura ambiente e adiciona-se gota-a-gota HCl 3M sob agitação vigorosa. Após 5 h, a solução é submetida a vácuo a 60 °C por 2 h para remoção do etanol e logo se dá a formação do gel. O gel é então curado por 12 h a 60 °C e depois colocado sob vácuo a 80 °C por 5 h para eliminar compostos voláteis. Então, o gel é lavado com uma mistura de etanol e acetona (1:1, v/v) sob refluxo por 6 h (este procedimento é repetido três vezes) e depois de filtrado, o sólido obtido é seco a 80 °C sob vácuo por 5 h novamente.

Vioux *et al.* (2010) estudaram a síntese dos géis iônicos, iniciando com a incorporação de LIs base alquilimidazólio com variação da cadeia carbônica entre C2 a C16 e sua influência no controle da porosidade da sílica com diferentes ânions que afetam a morfologia. Os LIs testados por Vioux *et al.* (2010) são [C_nmim⁺], sendo n para [Br]⁻ = 16; [Cl]⁻ = 4, 6 e 16; [PF₆]⁻ = 3, 4; [TF₂N]⁻ = 2, 4; [BF₄]⁻ = 1, 3, 4, 9 e 15. LIs de cadeia curta (C2 e C4) podem ser completamente lavados da matriz sílica-gel sob condições de refluxo vigorosa, mas LIs com maior tamanho molecular (C9 e C16), ficam firmemente confinados aos nanoporos da sílica-gel.

A síntese de xerogéis de sílica na presença de LIs levou a distintas morfologias (Figura 3.12) dependendo do contra-ânion: $[\text{Tf}_2\text{N}]^-$ induziu a formação de um compacto lamelar monolito com uma superfície plana, enquanto que $[\text{BF}_4]^-$ levou a um pó com agregados de partículas esféricas e $[\text{PF}_6]^-$ a granulados com aparência de porcelana e formas de favo de mel (Donato *et al.*, 2009).

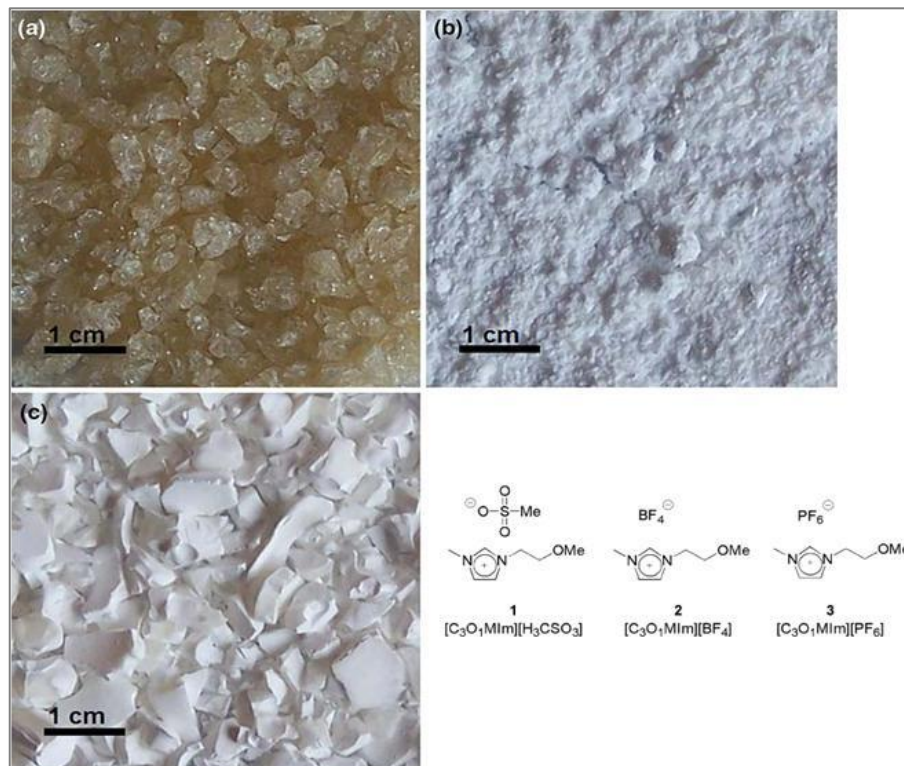


Figura 3.12. Xerogéis de sílica: (a) 1, (b) 2 e (c) 3 (Donato *et al.*, 2009).

As propriedades físicas relacionadas com a escolha do ânion, tal como viscosidade e miscibilidade em água, provavelmente influenciam todo o processo sol-gel. Tais propriedades do ânion são importantes na capacidade para formar agregados de íons mais ou menos organizados com o cátion, na estabilidade na interface com a sílica, e, finalmente, na formação de uma película protetora adsorvida nas paredes dos poros (Viau *et al.*, 2012).

Viau *et al.* (2012) descrevem dois métodos para síntese sol-gel: método hidrolítico e método solvolítico. No primeiro, o LI é dissolvido sob agitação em solução equimolar etanol/água por 3 minutos antes de adicionar TMOS na razão molar 1:0,5:4:1,2 para TMOS, LI, H_2O e EtOH, respectivamente. A solução

resultante é agitada a temperatura ambiente por 10 min. A síntese ocorre utilizando 6,72 mmol de TMOS. O tempo de geleificação depende do LI, a cura completa se dá em 15 dias. A hidrólise é feita com HCl 1M. Este método também possibilita a mistura de precursores alcoxissilanos, como por exemplo, 1:1 para TMOS e MTMS.

O segundo método baseia-se na utilização do ácido fórmico (AF). LI e ácido fórmico são agitados por 10 minutos antes da adição de TMOS na razão molar 1:0,5:7,8 para TMOS, LI e AF. A solução é agitada a temperatura ambiente por 10 min, a quantidade de silício e o tempo de formação do gel é igual ao descrito no método anterior. A função do AF é iniciar a formação das partículas sólidas que se agregam eficientemente ao LI na rede sol-gel (Viau *et al.*, 2012).

3.4. Caracterização dos Líquidos Iônicos Suportados

Antes da caracterização dos líquidos iônicos suportados é necessário caracterizar o suporte puro, tanto o material mesoporoso MCM-41 quanto o sol-gel a base de TMOS/MTMS encontram-se amplamente descritos na literatura.

As técnicas mais empregadas são TGA (Análise Termogravimétrica) para estudo de efeitos térmicos dos líquidos iônicos suportados, técnicas de RMN (Ressonância Magnética Nuclear) no estado sólido e Infravermelho para comprovação da ligação entre o LI e o suporte, a Adsorção Física de Nitrogênio para determinação de área específica e volume de poro e, a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para visualização da morfologia e dispersão das partículas de LI no suporte.

Zhao *et al.* (1997) estudaram o material mesoporoso MCM-41 por técnicas de RMN no estado sólido, IV e TGA. A partir destas análises puderam concluir que a superfície da MCM-41 apresenta grupos Si-OH que podem ser substituídos quando silanizados, ao formarem ligações covalentes. A Figura 3.13 (a) mostra o IV com as bandas de 3738 cm^{-1} correspondente a silanol livre e na faixa de $3200\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$ às ligações de hidrogênio de silanol perturbado por água. Já o termograma de TGA (b) mostra perda total de massa de 58,1 %, no qual, 7,3 % de água, 36,5 % eliminação de Hoffmann, 12,3 % residual de carbono e 2 % desidroxilação de SiOH.

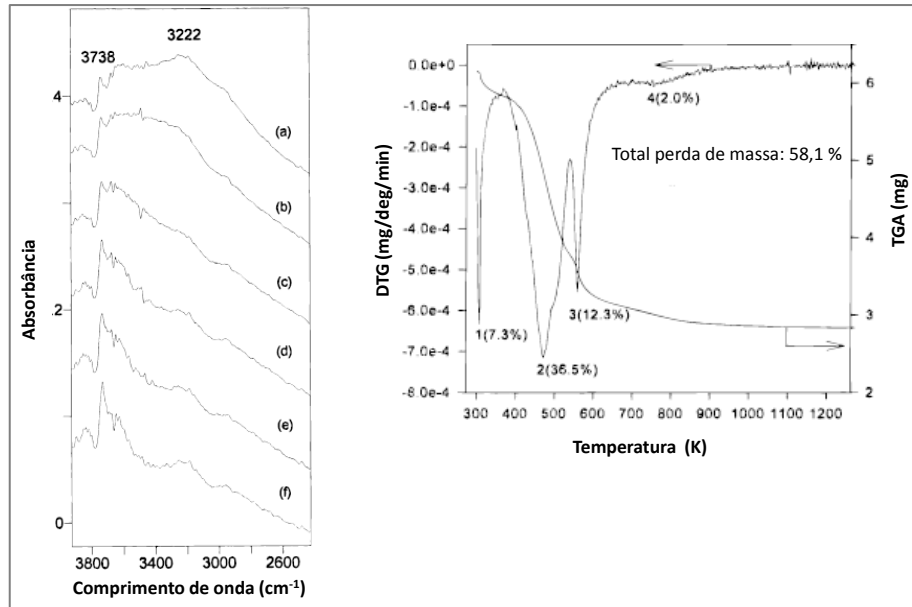


Figura 3.13. (a) Espectro de IV (b) TGA (Zhao *et al.*, 1997).

O ^{29}Si -RMN em estado sólido é uma técnica que fornece informações sobre o ambiente químico do silício e o percentual relativo de líquido iônico impregnado no suporte (Zhang *et al.*, 2009). A Figura 3.14 ilustra um espectro de ^{29}Si -CP/MAS.

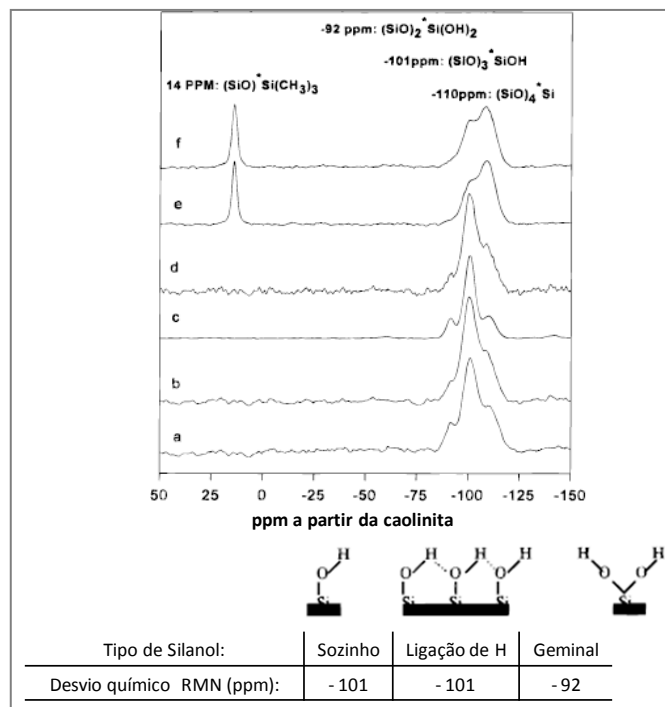


Figura 3.14. Espectro de RMN- ^{29}Si acima e identificação do silanol abaixo (Zhao *et al.*, 1997).

O pico ao desvio químico de -92 ppm corresponde ao átomo de silício com duas ligações com siloxano e dois grupos silanol, $(\text{SiO})_2^*\text{Si}(\text{OH})_2$ (Q^2); o pico em -

101 ppm é atribuído ao átomo de silício ligado a três siloxanos e um silanol, $(\text{SiO})_3^*\text{Si}(\text{OH})$, (Q^3); enquanto a ressonância em -110 ppm é atribuída ao átomo de silício ligado a quatro grupos siloxano, $(\text{SiO})_4^*\text{Si}$, (Q^4) (Zhao *et al.*, 1997).

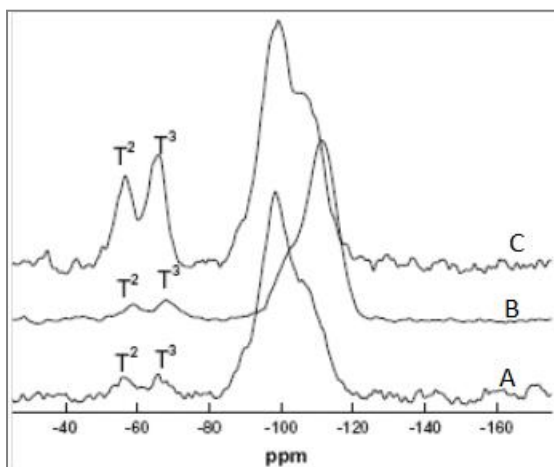


Figura 3.15. Espectro de ^{29}Si -RMN com LI suportado (Zhang *et al.*, 2009).

A Figura 3.15 mostra a modificação dos sinais de silícios no suporte após a impregnação de líquido iônico, na qual T^2 e T^3 representam o ambiente químico dos átomos de silício, $\text{R-CH}_2\text{-Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)(\text{OSi})_2$ e $\text{R-CH}_2\text{-Si}(\text{OSi})_3$, que costumam aparecer em torno de -55 ppm e -65 ppm, respectivamente (Zhang *et al.*, 2009).

Para melhor ilustrar as estruturas de T^2 e T^3 com um líquido iônico incorporado, observe a Figura 3.16.

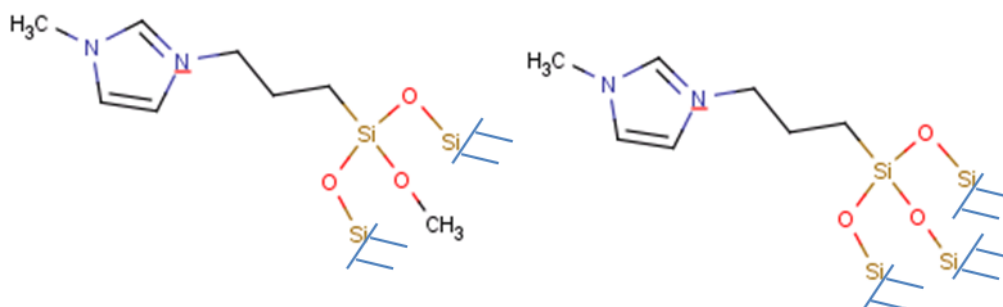


Figura 3.16. Representação de T^2 (esquerda) e T^3 (direita).

Os estudos de ^{29}Si -RMN em materiais à base de sílica são particularmente atraentes e, a técnica de CP-MAS (polarização cruzada de giro do ângulo mágico) têm sido extensivamente usada nestes materiais, uma vez que fornece espectros

bastante definidos com resolução atômica que permite caracterizar o ambiente de ligação de átomos de silício perto da superfície (Lelli *et al.*, 2011).

No entanto, o RMN sofre de baixa sensibilidade, e em muitos casos, os sítios funcionalizados de silício são T^n muito diluídos para serem observados, os espectros fornecem informações sobre as espécies da superfície Q^4 e sítios ricos em próton Q^n (Si-OH). Na maioria dos casos, pouca ou nenhuma evidência de incorporação dos grupos funcionais pode ser obtida devido a baixa sensibilidade do método, a menos que se recorra a tempos de aquisição muito longos (Lelli *et al.*, 2011).

O suporte sintetizado *via* sol-gel também pode ser caracterizado por RMN ^{29}Si -CPMAS, conforme Vidinha *et al.*(2008) que estudou sol-géis com diferentes precursores, entre eles TMOS/MTMS. O espectro típico para sol-gel encontra-se ilustrado na Figura 3.17, onde Q^3 e Q^4 aparecem em -100 ppm e -110 ppm; T^2 e T^3 em -57 ppm e -67 ppm, respectivamente, e T^1 em -50 ppm apenas para TMOS/OTMS.

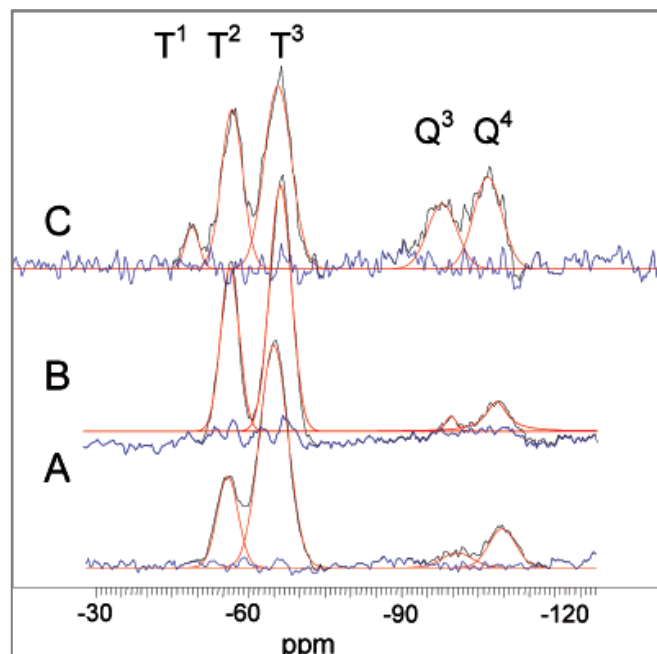


Figura 3.17. Espectro de ^{29}Si -RMN de matriz sol-gel:(A)TMOS/MTMS, (B)TMOS/BTMS e (C)TMOS/OTMS (Vidinha *et al.*,2008).

Em publicação de Rodriguez-Perez *et al.* (2010) o LI bmimPF₆ foi suportado em sílica (SiO₂) e alumina (Al₂O₃) ocasionando grandes diferenças nas propriedades térmicas destes materiais. Por exemplo, na análise termogravimétrica constatou-se

uma alteração na temperatura de degradação em relação ao LI puro, para mais ou para menos dependendo do suporte. O LI puro decompõe-se à 425 °C, enquanto que quando suportado em SiO₂ apresentou decomposição em 315 °C e suportado em Al₂O₃ à 434 °C.

Nas análises por DSC, realizadas em aquecimento de -120 °C a 40 °C (com rampa a 10 °C/min) revelam que a temperatura de transição vítrea (T_g) é bastante similar: de -79,5 °C e de -76 °C, para bmimPF₆/SiO₂ e bmimPF₆/Al₂O₃, respectivamente. O restante do termograma é muito diferente, pois na amostra de bmimPF₆/Al₂O₃ observa-se um pico exotérmico em -27,8 °C e dois picos endotérmicos curtos em -4,6 °C e 9,1 °C, sendo este último correspondente ao ponto de fusão do bmimPF₆. Já na amostra de bmimPF₆/SiO₂ não foi detectado nenhum pico de -75 até 30 °C, devido a forte interação entre a sílica e o líquido iônico, nem o ponto de fusão do LI, pois até 40 °C a mistura ainda é sólida (Rodriguez-Perez *et al.*, 2010).

O estudo com RMN no estado sólido possibilita ter uma melhor percepção quanto às alterações na estrutura do líquido iônico imobilizado. As modificações induzidas pelo suporte no cátion foram analisadas por ¹H-RMN (Figura 3.18), o qual mostrou importantes mudanças quando o LI está no suporte de sílica, o que sugere que as hidroxilas na superfície da sílica são modificadas pela ancoragem de bmimPF₆ (Rodriguez-Perez *et al.*, 2010).

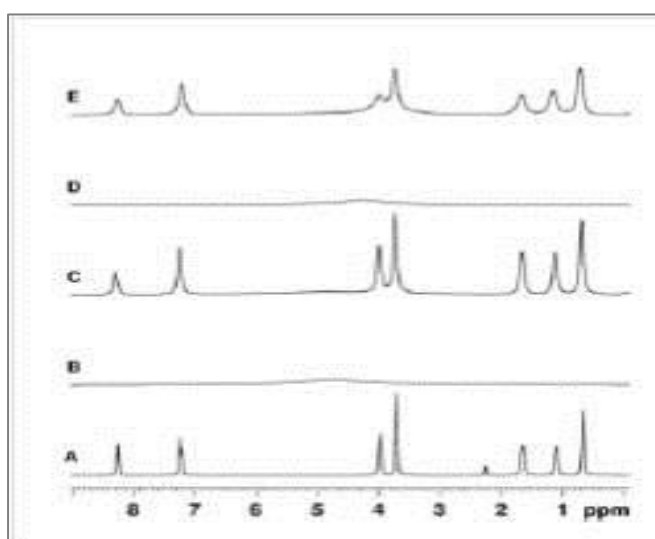


Figura 3.18. Espectros de RMN de ¹H: (A) bmimPF₆, (B) Al₂O₃, (C) bmimPF₆/Al₂O₃, (D) SiO₂, (E) bmimPF₆/SiO₂ (Rodriguez-Perez *et al.*, 2010).

Além destes, experimentos de RMN no estado sólido de ^{19}F , ^{31}P , ^{29}Si e ^{27}Al também foram realizados, sendo que o ^{19}F -RMN apresentou alteração no espectro em relação ao LI puro somente para o LI suportado em sílica, com provável interação do ânion PF_6^- com a sílica. Nos demais ensaios não houve diferenças entre os compósitos e o LI puro (Rodríguez-Perez *et al.*, 2010).

É importante destacar que é fundamental o estudo de RMN, pois evidencia a forte interação tanto do cátion quanto do ânion com a superfície da sílica. Estas informações dependem do suporte utilizado e, claro da estrutura do líquido iônico, mas justifica-se o uso da técnica de RMN devido a grande valia para as considerações sobre os efeitos da imobilização de líquidos iônicos em suportes sólidos (Rodríguez-Perez *et al.*, 2010).

Piestchmann *et al.* (2008) também realizaram a caracterização térmica *via* TG-DTA de materiais mesoporosos com rampa de aquecimento de 30 °C a 900 °C, com ar sintético, a taxa de 10 °C/min. A análise se refere à imobilização do LI emimBF₄ em zeólita do tipo β -zeólita e no material mesoporoso SBA-15, na qual utilizaram a razão mássica de 0,2 entre LI/suporte. A Figura 3.19 ilustra as curvas de TG-DTA.

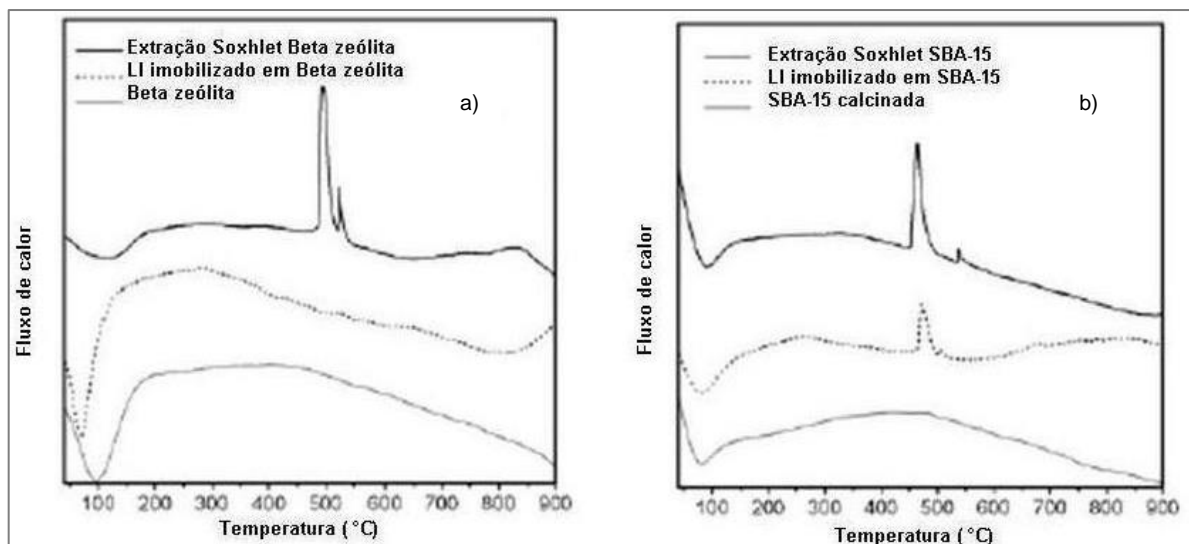


Figura 3.19. Curvas de TG-DTA em a) β -zeólita e em b) SBA-15 (Piestchmann *et al.*, 2008).

A partir da análise desta figura nota-se que os picos endotérmicos antes de 200 °C são atribuídos a perda de água e/ou metanol. Na Figura 3.19(a)

estranhamente nenhum pico exotérmico é observado entre 460 – 540 °C na amostra do LI immobilizado em β -zeólita, contudo uma perda de massa de 1,7 % a partir de dados de TGA indica a degradação do LI. Com estes dados é difícil concluir se o LI está dentro dos poros ou adsorvido no exterior da superfície da zeólita (Piestchmann *et al.*, 2008).

É interessante notar, entretanto, que com a extração *via* soxhlet do excesso de LI immobilizado, a curva apresenta um pico exotérmico agudo em 460 – 540 °C acompanhado de uma perda de massa de 1,2 % (dado de TGA), atribuído a eliminação do LI da zeólita. Os autores têm a hipótese de que uma sutil mudança na organização do LI ocorre dentro dos poros da zeólita durante o processo de extração Soxhlet (Piestchmann *et al.*, 2008).

Na Figura 3.19(b) o LI immobilizado em material mesoporoso SBA-15 mostra um pico exotérmico na mesma região de temperatura com perda de massa de 0,5 %. Estes resultados justificam que o LI está de fato immobilizado dentro dos poros das zeólitas testadas (Piestchmann *et al.*, 2008).

3.5. Adsorção de CO₂

Avaliar a capacidade de adsorção de CO₂ em líquidos iônicos suportados em materiais mesoporosos é parte fundamental do estudo desta tese que visa a aplicação destes materiais na captura de CO₂. Deste modo, inicia-se com o entendimento dos princípios de adsorção e, por conseguinte os cálculos de adsorção pelo método gravimétrico.

A adsorção ocorre quando uma superfície sólida se encontra em contato com uma fase gasosa, ocasionando um recobrimento na interface sólido-gás. O sólido é chamado adsorvente e o gás de adsorvato. A adsorção é um fenômeno de superfície e, em termos matemáticos é definida em termos de quantidade adsorvida $q = f(P, T)$, como é conveniente realizar os experimentos a temperatura constante, obtêm-se as chamadas isotermas de adsorção (Rabockai, 1979).

Para explicar os dados experimentais de adsorção foram estabelecidos modelos teóricos e isotermas que servem para comparação, na qual havendo coincidência razoável entre o teórico e o prático, tem-se a evidência a favor do modelo escolhido. Brunauer classificou as isotermas de adsorção em cinco principais tipos, conforme a Figura 3.20 (Gregg e Sing, 1982).

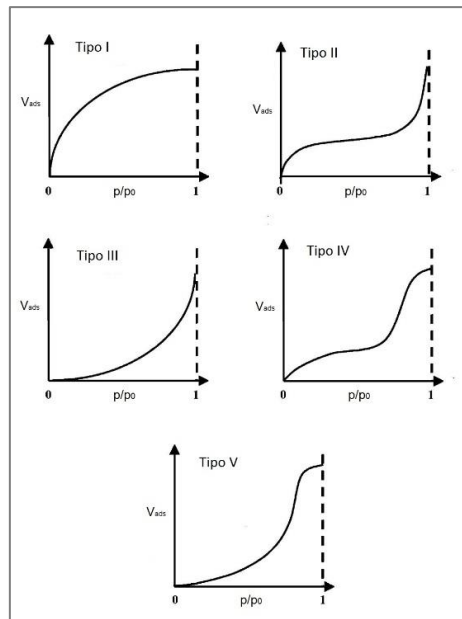


Figura 3.20. Classificação das isotermas de adsorção segundo Brunauer.

A isoterma *tipo I* é a mais comum, caracterizada por um aumento rápido da quantidade adsorvida à medida que a pressão do gás aumenta e tende a um limite. O valor limite corresponde à monocamada completa. Estas isotermas são chamadas Isotermas de Langmuir. Isoterma *tipo II*, a parte inicial da curva corresponde à formação da monocamada, quando o sólido não é poroso, ou inclui também a condensação capilar se o sólido for poroso; a partir do ponto de inflexão da curva a adsorção se dá em camadas múltiplas. Isoterma *tipo III*, a adsorção inicial é lenta e à medida que a área ocupada aumenta, a formação de multi-camadas também aumenta. Isoterma *tipo IV* ocorre no caso de condensação capilar, formação de multi-camadas limitada o que conduz a saturação. Último caso, *tipo V* início de adsorção lenta devido à atração pela superfície e ocorre condensação capilar (Gregg e Sing, 1982).

A comparação dos resultados experimentais baseados na teoria de Langmuir se torna mais simples se arranjada na equação: $\frac{P}{V} = \frac{P}{V_{\infty}} + \frac{1}{k \times V_{\infty}}$, conforme Atkins (2012). Onde, P é pressão e V_{∞} é o volume de recobrimento.

Brunauer, Emmett e Teller estenderam o tratamento de Langmuir para o caso de adsorção em camadas múltiplas. O modelo de isoterma BET admite que: sobre cada camada adsorvida outra camada pode se formar; a equação de Langmuir é aplicável a cada uma das camadas e, a evaporação ou a condensação só ocorre em camadas expostas (Rabockai, 1979).

A área específica BET depende da área ocupada por cada molécula. Assim, pode-se calcular o número de moléculas adsorvidas (Sing, 2001). Logo, a partir da isoterma de adsorção de N_2 e adotando a relação linearizada pela curva $P_0 - P$ em função P/P_0 , na qual a inclinação é dada pela equação, onde C é a constante BET:

$$S = \frac{C-1}{V_{\infty} \times C}$$

O volume da monocamada de gás adsorvido e a constante BET são calculados a partir da inclinação e da intersecção, conforme as equações: $i = \frac{1}{V_{\infty} \times C}$

$$V = \frac{1}{S+i}$$

A área específica da amostra, S_{BET} (m^2/g) é calculada pela equação: $S_{BET} = \frac{V_{\infty} \sigma N}{m V_0}$

Onde σ é área efetiva ocupada por uma molécula de adsorbato ($1,6 \times 10^{-20} m^2$ para o nitrogênio); N é o n° de Avogadro (mol^{-1}); m é a massa de adsorbato (g); e V_0 é volume molar do gás nas CNTP (cm^3/mol) (Santana e Gasparetto, 2009).

Através de dados de isotermas de adsorção em N_2 , se obtêm a área específica e volume de poro, características importantes quanto às propriedades estruturais do sólido. Belmabkhout, Serna-Guerrero e Sayari (2009) apresentam um estudo da adsorção de CO_2 em MCM-41. Primeiramente, os autores fazem a caracterização do material mesoporoso, que foi sintetizado com brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em diferentes temperaturas, os dados são apresentados na Tabela 3.1.

Tabela 3.1. Propriedades estruturais para MCM-41-T (temperatura).

Materiais – T °C	S_{BET} (m ² /g)	V_p (cm ³ /g)	ρ_s (g/cm ³)
MCM-41-60	1135	0,98	2,43
MCM-41-80	1394	1,01	2,37
MCM-41-100	1490	0,99	2,34
MCM-41-120	1343	0,95	2,32

As isotermas de adsorção com N₂ a -196 °C para as amostras de MCM-41 são mostradas na Figura 3.21, onde se observa que estas curvas correspondem a classificação tipo *IV* e a inflexão das curvas em torno de 0,3 P/P₀ indica a ocorrência de mesoporos. Ainda, como para todas as curvas de adsorção coincidiram com as curvas de dessorção, respectivamente, não se observa histerese já que MCM-41 apresenta uma morfologia formada por cilindros paralelos (Belmabkhout, Serna-Guerrero e Sayari, 2009).

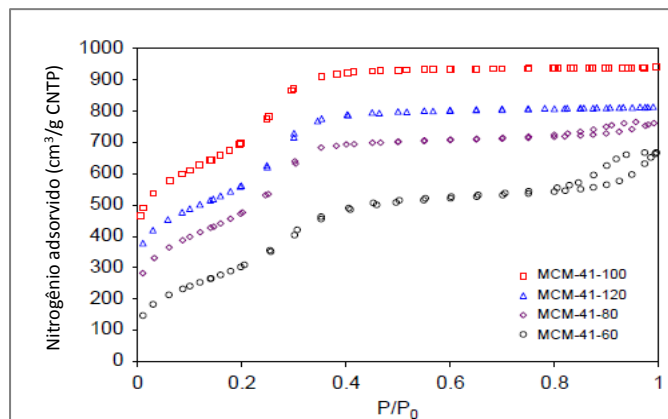


Figura 3.21. Isotermas de adsorção-dessorção a -196 °C para MCM-41-T (Belmabkhout, Serna-Guerrero e Sayari, 2009).

As medidas de adsorção de CO₂ foram realizadas em balança de suspensão magnética (Rubotherm) e os autores expressam os resultados em termos de quantidade de CO₂ adsorvida em excesso (mmol/g), conforme a Figura 3.22.

Para chegar nestes resultados, utilizam o seguinte método: o método gravimétrico permite a medição direta da quantidade de CO₂ adsorvida (chamada Ω). A correção do efeito de empuxo é necessária para determinar a quantidade adsorvida em excesso, conforme a equação: $\Omega = m_{exces} - \rho_{gas}(V_{adsorvente} + V_{ss})$.

Onde: $V_{adsorvente}$ e V_{ss} se referem ao volume de adsorvente (sólido) e o volume do sistema suspenso, respectivamente. Estes volumes são determinados usando o método de hélio assumindo que o hélio penetra em todos os poros do material sem ser adsorvido (Belmabkhout *et al.*, 2004; Sircar, 2001). A densidade do gás é determinada experimentalmente usando um cilindro de titânio com volume calibrado.

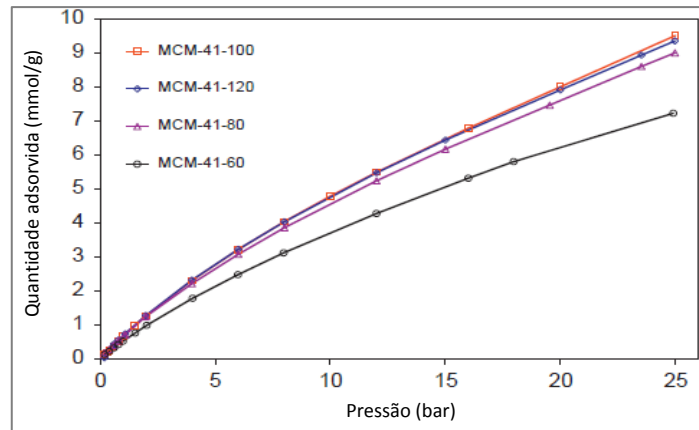


Figura 3.22. Adsorção de CO₂ para MCM-41-T (Belmabkhout, Serna-Guerrero e Sayari, 2009).

Dreisbach, Lösch e Harting (2002) investigaram a adsorção de CH₄, N₂ e Ar a altas pressões (até 500 bar) em carvão ativado Norit utilizando uma balança de suspensão magnética (Rubotherm Präzisionsmeßtechnik GmbH). Os cálculos de adsorção são realizados segundo o manual da própria balança. Os autores descrevem a seguinte equação: $\Omega_{(P,T)} = \Delta m_{(P,T)} + \rho_{g(P,T)} V_{sc}$

Para obter a quantidade de interesse, a massa de CO₂ adsorvida (m_{CO_2}) a partir dos dados medidos, é necessário a correção de empuxo, através da equação:

$$m_{CO_2(P,T)} = \Omega_{(P,T)} + \rho_{g(P,T)} V = \Delta m_{(P,T)} + \rho_{g(P,T)} (V_{sc} + V)$$

Onde: Δm é a massa lida na balança, ρ_g é a densidade do CO₂ e V_{sc} é o volume do *sample container* obtido a partir de um ensaio vazio.

A equação acima pode ter diferentes interpretações:

(a) Adsorção em excesso, somente na superfície do sólido, o V caracteriza-se como sendo apenas o volume do sólido; ou

(b) Adsorção absoluta, na superfície e nos poros do sólido, onde V será $V_s + V_{ads}$, volume de sólido e volume da fase adsorvida, respectivamente.

Dreisbach, Lösch e Harting (2002) consideraram a densidade da fase adsorvida não constante, mas como dependente da pressão. Em publicação

anterior, Dreisbach, Staudt e Keller (1999) afirma que a baixas pressões, se pode assumir que a densidade da fase adsorvida é constante e igual a densidade do CO_2 no ponto de ebulição ($-78,48\text{ }^\circ\text{C}$, 1 atm), denominado $\rho_L = 1,227\text{ g/cm}^3$. Esta hipótese permite a correção para medidas de adsorção gravimétrica e volumétrica sob pressão até 60 bar.

Um exemplo de gráfico de adsorção de CH_4 em carvão a $25\text{ }^\circ\text{C}$ está ilustrado na Figura 3.23, na qual se podem verificar diferentes curvas, conforme a correção dos cálculos de massa de CO_2 .

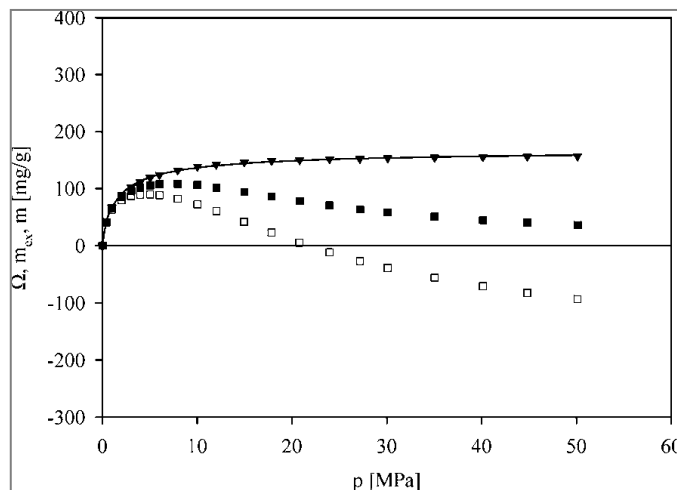


Figura 3.23. Adsorção de CH_4 em carvão ativado; massa sem correção de empuxo (\square), massa de CO_2 em excesso (\blacksquare) e massa de CO_2 absoluta (\blacktriangle) (Dreisbach, Lösch e Harting, 2002).

Em trabalho de Dantas (2009) que estudou a separação do CO_2 por adsorção em carvão ativado e zeólita 13X, a partir de misturas sintéticas do tipo gás de exaustão por medidas gravimétricas a altas pressões. A quantidade adsorvida em excesso é descrita com relação a quantidade adsorvida absoluta (apud Murata e Katsumi, 2001) dada pela equação (a): $q = q_{\text{ex}} + \rho_g \cdot V_{\text{ads}}/m_s \cdot M$

Em que ρ_g é a densidade da fase gasosa, V_{ads} é o volume da fase adsorvida, m_s é a massa do adsorvente e M é o peso molecular do gás adsorvido. V_{ads} não pode ser medido experimentalmente, mas Dantas assume o modelo da densidade da fase adsorvida constante e igual a ρ_L , portanto V_{ads} é definido como: $V_{\text{ads}} = m/\rho_L$.

Dantas (2009) também faz uso da equação descrita por Dreisbach, Staudt e Keller (1999) para determinar a massa de CO_2 adsorvida, pois o sinal da

microbalança, Δm , é proporcional à massa m do gás adsorvido no sólido adsorvente menos o empuxo causado pela mudança de densidade do gás, equação (b): $\Delta m = m - \rho_g (V_{ads} + V_s)$ em que V_s é volume do sólido. Substituindo m por $V_{ads} \cdot \rho_L$ na equação acima, chega-se a equação (c): $V_{ads} = \Delta m + \rho_g \cdot V_s / \rho_L \cdot \rho_g$

Ainda segundo Dreisbach (1999), a quantidade adsorvida em excesso é dada pela equação (d): $q_{ex} = \Delta m + \rho_g \cdot V_s / m_s \cdot M$ e, substituindo as equações (c) e (d) em (a) tem-se o cálculo da quantidade adsorvida absoluta, descrita por Cavenati (2004)

conforme equação (e): $q = \frac{\Delta m + \rho_g \cdot V_s}{m_s \cdot M} \cdot \frac{\rho_L}{\rho_L - \rho_g}$

Dados de adsorção de CO_2 em MCM-41 também são relatados por Xu *et al.* (2003), que introduziram poliaziridina (polietilenoimina – PEI) no material mesoporoso em concentrações de 5, 15, 30, 50 e 75 % e estudaram a capacidade de adsorção destes materiais, conforme a Figura 3.24.

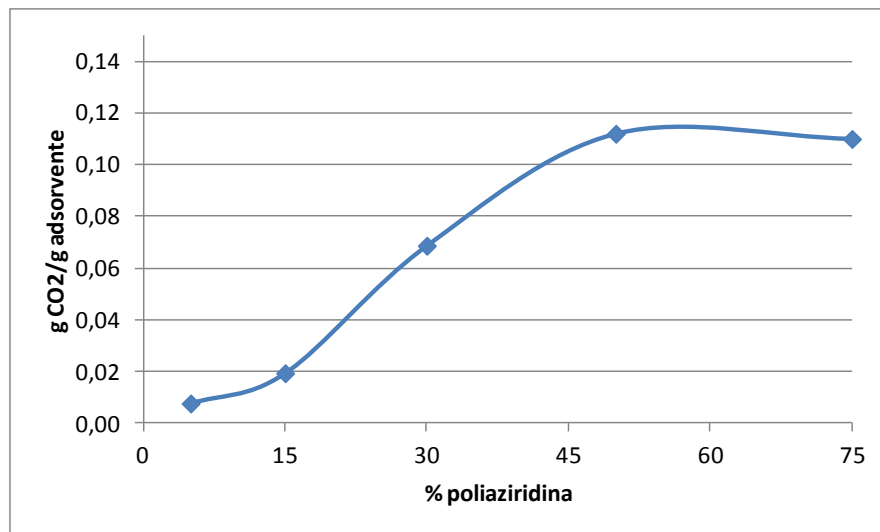


Figura 3.24. Adsorção de CO_2 em MCM-41 carregada com PEI.

A adsorção em MCM-41 sozinha é baixa, quando a poliaziridina, que tem ramificações, cadeias com inúmeros sítios de adsorção de CO_2 de grupo amina, é carregada para os canais do MCM-41, tanto a adsorção física por condensação capilar quanto a adsorção química por reação com PEI contribuíram para a capacidade de adsorção. Xu *et al.* (2003) afirmam que até 50 % de PEI (valor adsorvido de CO_2 é de 0,11 g CO_2 /g adsorvente) há um efeito sinérgico com o suporte MCM-41 atuando na adsorção, mas com o aumento de carga de PEI este efeito diminui e decai a capacidade de adsorção de CO_2 , pois a poliaziridina foi

principalmente adsorvida no interior das paredes dos poros do suporte de MCM-41 fazendo com que o tamanho dos poros diminuisse ligeiramente.

Shell *et al.* (2012) investigaram a captura de CO₂ resultante de processo pré-combustão pela técnica de PSA (*Pressure Swing Adsorption*) de três materiais diferentes: MCM-41, USO-2-Ni (MOF) e UiO-67 (MOF, *Metal Organic Framework*) ligado a MCM-41, a pressão de 150 bar e 25 °C. As curvas a seguir (Figura 3.25) apresentaram isotermas de adsorção e dessorção a 25 °C para os materiais testados, na qual se verifica que MCM-41 apresenta em 20 bar um valor de aproximadamente 7,1 mmol/g de adsorção absoluta, o que representa um valor de 0,31 g CO₂/g adsorvente. Um aspecto importante e inovador do trabalho de Shell e grupo (2012) é que o estudo de adsorção é feito com o material (MOF) em pastilha ao invés do pó original.

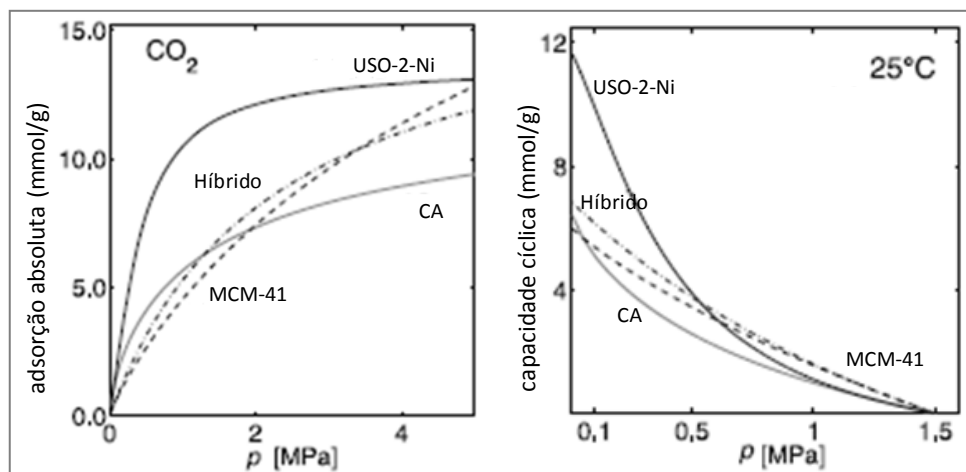


Figura 3.25. Adsorção absoluta de CO₂ (a); capacidade cíclica de dessorção (b) (Shell *et al.*, 2012).

Para os novos materiais testados a melhora na adsorção parece ser menor e limitada a temperaturas mais baixas. O verdadeiro potencial dos materiais tem de ser determinado por um processo que considere propriedades físicas dos materiais como densidades e porosidades, que desempenham um papel importante na determinação da produtividade e desempenho de processos contínuos, como PSA (Shell *et al.*, 2012).

Duas metodologias de síntese de carbonatos cíclicos são relatadas na literatura: reação de cicloadição entre epóxido e CO₂ e carboxilação oxidativa de olefinas, conforme Figura 3.27.

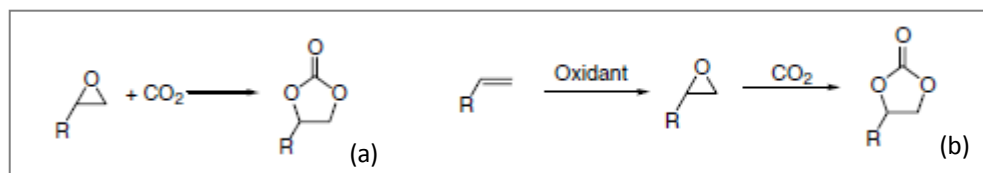


Figura 3.27. Síntese de carbonatos cíclicos: (a) cicloadição com epóxido e (b) carboxilação de olefinas (Sun, Fujita e Arai, 2005).

Um dos primeiros trabalhos de síntese de carbonatos cíclicos empregando líquidos iônicos como catalisadores foi realizado por Peng e Deng (2001), no qual 12,5 mmol de bmimBF₄ é adicionado a 0,5 mol de óxido de propileno, em reação com 40 bar de CO₂ a 110 °C durante 6 h. Os autores afirmam atingir 100 % de rendimento de carbonato de propileno analisado *via* CG.

Mais recentemente, Sun *et al.* (2011) relatam o uso de líquidos iônicos na síntese de carbonatos cíclicos, na qual o LI atua como catalisador. É importante destacar que o líquido iônico pode ser reutilizado nas reações de cicloadição com CO₂, pois o produto é imiscível no LI e, a separação e reuso do LI pode ser feita facilmente, pois é sabido que o CO₂ é significativamente solúvel em LIs. Devido a estas circunstâncias o uso de LIs é bastante atrativo para sínteses de carbonatos cíclicos a partir do CO₂ e epóxidos (Sun, Fujita e Arai, 2005).

Numerosos líquidos iônicos têm sido desenvolvidos para catalisar estas reações, a Tabela 3.2 apresenta alguns dos LIs recentemente propostos para catálise homogênea da síntese de carbonato cíclico, entre os tipos de catalisadores testados, a combinação de um ácido de Lewis (sal metálico) e uma base de Lewis (LI) resulta numa plataforma diversa, na qual um possível efeito sinérgico possa ser a chave para esta reação.

Tabela 3.2. Exemplos de Catalisadores homogêneos com LIs para cicloadição (Zhang et al., 2011).

Entrada	Epóxido	Catalisador	P/T/t (MPa/°C/h)	Conversão (%)	Seletividade (%)
1	PO	ZnBr ₂ /bmimBr	1,5/100/1	95	98
2	PO	bmimBF ₄	2,5/110/6	100	100
3	PO	CH ₂ CH ₂ OHmimBr	2/125/1	99	99,8

A entrada 1, descrita por Li *et al.* (2004) que utiliza o par ácido/base de Lewis é bastante reativa, pois favorece significativamente a abertura do epóxido e a substituição nucleofílica subsequente para a formação do carbonato orgânico; nota-se que em condições de pressão e de temperatura menores, atinge alta conversão do produto de interesse.

A entrada 2, apenas com o LI bmimBF₄, foi descrita em um dos primeiros trabalhos com o uso de LIs em reações de cicloadição por Peng e Deng (2001), com ótimos resultados para conversão e seletividade na catálise homogênea.

O LI funcionalizado CH₂CH₂OHmimBr (entrada 3, Tabela 3.2) mostrou alta reatividade para conversão de CO₂ quando comparado com os LIs tradicionais, os autores propõem que o grupo hidroxila no cátion do LI apresenta um efeito sinérgico com o ânion na ausência do ácido de Lewis ou co-solvente (Sun *et al.*, 2008).

Os autores alertam que o tipo de cátion ou ânion pode afetar a atividade do LI, de maneira que a atividade diminui na seguinte ordem: [bmim]⁺ > [bpy]⁺ e [BF₄]⁻ > [Cl]⁻ > [PF₆]⁻. As condições reacionais para síntese de carbonato de propileno a partir do óxido de propileno, utilizando bmimBF₄ são de 2,5 MPa e 110 °C por 6 h, com rendimento de 100 % (Sun *et al.*, 2011).

Zhang *et al.* (2009) descrevem a cicloadição do dióxido de carbono e óxido de propileno utilizando como catalisador o líquido iônico hidróxido de 1-(trietoxissilil)propil-3-metilimidazólio ([Smim]OH) suportado em sílica (SiO₂). A cicloadição de CO₂ com epóxido é executada numa autoclave de aço de 80 mL equipada com agitador magnético. Antes da reação o catalisador foi seco a 100 °C por 3 h. O óxido de propileno (70 mmol) e [Smim]OH/SiO₂ (1,17 % mmol) foram colocados no reator, depois 2 MPa de CO₂ foram adicionados a mistura. O reator é aquecido até 120 °C e a reação mantida durante 4 h, a conversão relatada foi de 94 % e a seletividade de 100 %, conforme entrada 3 da Tabela 3.3.

Catalisadores heterogêneos formados por LIs apresentam a combinação das vantagens intrínsecas dos líquidos iônicos associada as vantagens da catálise

heterogênea: fácil separação entre substratos, produtos e catalisador e a possibilidade de se trabalhar com o catalisador confinado (Chiaro, 2011).

Exemplos de catalisadores heterogêneos formados por LIs suportados utilizados em reações de cicloadição são mostrados na Tabela 3.3.

Tabela 3.3. Catalisadores heterogêneos com LIs para cicloadição (Zhang *et al.*, 2011).

Entrada	Epóxido	Catalisador	P/T/t (MPa/°C/h)	Conversão	Seletividade
1	PO	SiO ₂ -[PyBu ₃ P]Br	10/100/1	100	100
2	AGE	SiO ₂ -[bmim]Br	3,5/110/6	92	93
3	PO	[Smim]OH	2/120/4	94	100
4	EO	ZnBr ₂ /poli(vinilpiridina)	3,5/100/1	33	99
5	PEMO	[PS-Bu ₃ P]Cl (DMF)	0,1/90/24	94	-
6	PEMO	[PS-Bu ₃ P]Cl (tolueno)	0,1/100/24	93	-
7	PO	Poli[vbmim]Cl	6/110/7	97,4	99
8	PO	P-NH ₂ -LI	6/130/8	95	99
9	PO	PS-hemimBr	2,5/120/4	98	99
10	PO	PDVB-hemimBr	2/140/4	97,6	99,9

Os catalisadores heterogêneos apresentados na Tabela 3.3 são classificados como líquidos iônicos imobilizados covalentemente ligados ao suporte, alguns em sílica mesoporosa outros em polímeros. Estes exemplos relatados por Zhang *et al.* (2011) mostram que os catalisadores apresentaram elevado desempenho catalítico para cicloadição de CO₂ sob condições suaves sem qualquer solvente adicional.

Do ponto de vista de aplicação industrial, o desenvolvimento de um catalisador simples, estável, e reutilizável para a síntese dos carbonatos cíclicos é sempre atraente, e os LIs podem ser projetados introduzindo certos grupos funcionais em cátions e/ou ânions, e imobilizados podem proporcionar uma ampla aplicação para a indústria química na fixação e conversão de CO₂ (Zhang *et al.*, 2011).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Materiais e sistemas de purificação de reagentes

Os solventes utilizados nas reações foram adquiridos comercialmente e são apresentados no Quadro 4.1. O tratamento de secagem dos solventes se faz necessário para retirar a umidade nos reagentes comerciais que podem prejudicar significativamente as reações de síntese dos líquidos iônicos quanto ao rendimento.

Quadro 4.1 Solventes utilizados nas reações de síntese.

Produto	Origem	Pureza	Destilação
Acetona	Vetec	99,50 %	8h com P ₂ O ₅
Diclorometano	Vetec	99,50 %	8h com P ₂ O ₅
Éter etílico	Vetec	99,50 %	3h com Na e benzofenona
Tolueno	Merck	99,90 %	3h com Na e benzofenona

Os gases, utilizados nas reações de síntese e nos ensaios de adsorção, são citados a seguir no Quadro 4.2 quanto a sua origem e pureza.

Quadro 4.2. Gases utilizados nas sínteses e nos ensaios de adsorção.

Produto	Origem	Pureza
Argônio	Air Liquide	99,99 %
Nitrogênio	Air Liquids	99,99 %
Dióxido de Carbono X50S	Air Liquids	99,99 %

Os reagentes empregados nas reações de síntese dos líquidos iônicos suportados, *via* ancoragem e *via* sol-gel, foram adquiridos comercialmente sendo apresentados no Quadro 4.3.

Quadro 4.3. Reagentes utilizados nos processos de síntese e caracterização.

Produto	Origem	Pureza
Benzofenona	Merck	/
Bis(trifluormetilsulfonyl)imidato de lítio	Alfa Aesar	98,00 %
Brometo de zinco	Sigma Aldrich	98,00 %
3-cloro-propil-trimetoxissilano	Alfa Aesar	97,00 %
Fluoreto de sódio	Sigma Aldrich	99,00 %
Dimetilsulfóxido hexadeuterado	Sigma Aldrich	99,96 %
Hexafluorofosfato de sódio	Alfa Aesar	99,00 %
MCM-41 (aluminossilicato mesoporoso)	Aldrich	/
1-Metilimidazol	Sigma Aldrich	99,00 %
Metil-trimetoxissilano	Sigma Aldrich	98,00 %
Óxido de propileno	Sigma Aldrich	99,00 %
Pentóxido de Fósforo	Mallinckrodt	/
Polivinilálcool (MM = 15000)	Sigma Aldrich	88,00 %
Sulfato de magnésio anidro	Acros Organics	97,00 %
Tetrafluoroborato de sódio	Acros Organics	98,00 %
Tetrametoxissilano	Sigma Aldrich	98,00 %

4.2. Síntese dos Líquidos Iônicos

Para um melhor entendimento da síntese, desde a formação do líquido iônico até a imobilização pelos dois métodos empregados, está ilustrado na Figura 4.1 um organograma que contém as principais etapas descritas anteriormente.

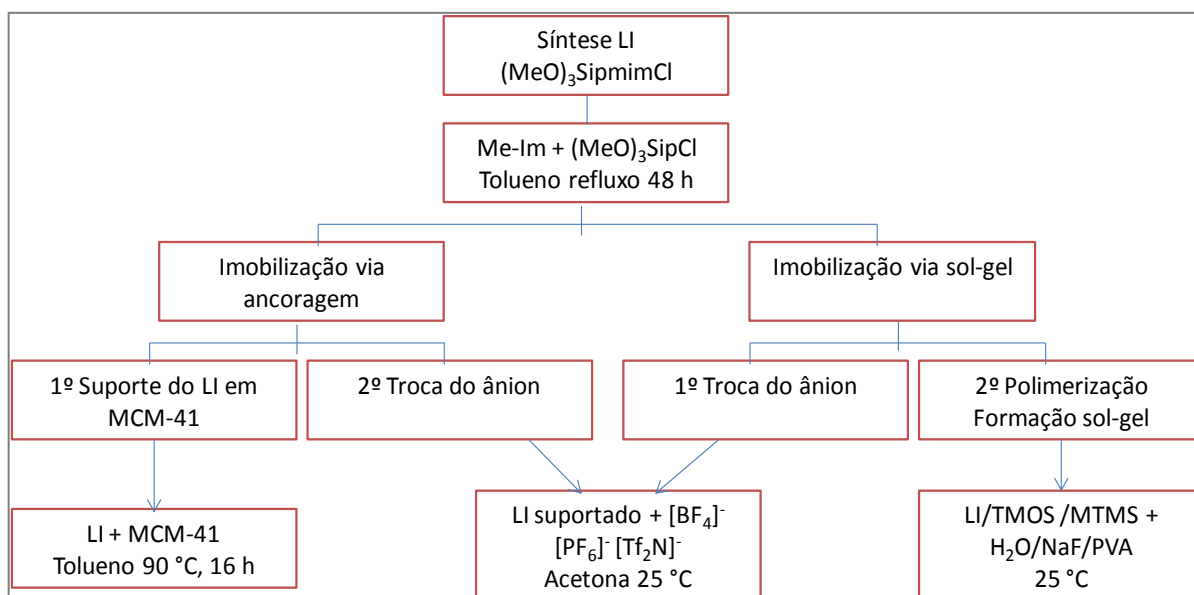


Figura 4.1. Organograma com as principais etapas de síntese.

Inicialmente foi sintetizado o líquido iônico $(\text{MeO})_3\text{SipmimCl}$ e, quando para a imobilização em material mesoporoso *via* ancoragem, primeiro este foi suportado para depois realizar-se a troca pelo ânion de interesse. Já para a imobilização *via* sol-gel, a troca do ânion foi precedida a imobilização. A distinção dos procedimentos é necessária devido às diferenças nos mecanismos de ancoragem, cada qual levando em consideração a estrutura adequada para suportar o LI, tendo em vista a comparação destes na adsorção de CO_2 e nas reações de cicloadição.

Desta maneira resultaram os LIs suportados: $(\text{MeO})_3\text{SipmimCl}/\text{suporte}$, $(\text{MeO})_3\text{SipmimBF}_4/\text{suporte}$, $(\text{MeO})_3\text{SipmimPF}_6/\text{suporte}$ e $(\text{MeO})_3\text{SipmimTf}_2\text{N}/\text{suporte}$, onde os suportes podem ser MCM-41 e xerogéis, os quais foram atribuídos uma sigla para cada um, conforme o percentual de LI imobilizado, vide Quadro 4.4.

Quadro 4.4. Nomenclatura e sigla para os líquidos iônicos suportados.

Nome	Sigla
Cloreto de 1-metil-3-(3-trimetoxissililpropil) imidazólio em MCM-41 (20 %)	LICLM20
Cloreto de 1-metil-3-(3-trimetoxissililpropil) imidazólio em MCM-41 (50 %)	LICLM50
Tetrafluoroborato de 1-metil-3-(3-trimetoxissililpropil) imidazólio em MCM-41 (50 %)	LIBF4M50
Hexafluoroborato de 1-metil-3-(3-trimetoxissililpropil) imidazólio em MCM-41 (50 %)	LIPF6M50
Bis(trifluormetilsulfonil)imidato de 1-metil-3-(3-trimetoxissililpropil) imidazólio em MCM-41 (20 %)	LITF2NM20
Bis(trifluormetilsulfonil)imidato de 1-metil-3-(3-trimetoxissililpropil) imidazólio em MCM-41 (50 %)	LITF2NM50
Cloreto de 1-metil-3-(3-trimetoxissililpropil) imidazólio em xerogel (10 %)	LICLX10
Cloreto de 1-metil-3-(3-trimetoxissililpropil) imidazólio em xerogel (20 %)	LICLX20
Cloreto de 1-metil-3-(3-trimetoxissililpropil) imidazólio em xerogel (30 %)	LICLX30
Cloreto de 1-metil-3-(3-trimetoxissililpropil) imidazólio em xerogel (40 %)	LICLX40
Bis(trifluormetilsulfonil)imidato de 1-metil-3-(3-trimetoxissililpropil) imidazólio em xerogel (10 %)	LITF2NX10
Bis(trifluormetilsulfonil)imidato de 1-metil-3-(3-trimetoxissililpropil) imidazólio em xerogel (20 %)	LITF2NX20
Bis(trifluormetilsulfonil)imidato de 1-metil-3-(3-trimetoxissililpropil) imidazólio em xerogel (30 %)	LITF2NX30
Bis(trifluormetilsulfonil)imidato de 1-metil-3-(3-trimetoxissililpropil) imidazólio em xerogel (40 %)	LITF2NX40

Síntese do cloreto de 1-metil-3-(3-trimetoxissililpropil) imidazólio: em um reator, sob atmosfera inerte, foi colocada uma mistura com razão molar 1:1,5 de 1-metilimidazol e 3-cloro-propil-trimetoxissilano em refluxo com tolueno por 48 h, conforme Figura 4.2. Ao final da reação, o produto foi lavado com dietil éter, seco em vácuo e armazenado sob atmosfera de $\text{N}_{2(g)}$ (Valkenberg, Castro e Holderich, 2001; Karimi e Enders, 2006; Lesniewski *et al.*, 2007; Amini *et al.*, 2011). Esta reação foi

acompanhada por RMN para otimização da razão molar e cálculo do rendimento de 80 %, a estrutura do LI foi confirmada também por ^1H -RMN.

^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C) δ (ppm): 0,58 (m, CH_2Si), 1,91 (m, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 3,49 (s, SiOCH_3), 3,63 (s, CH_3N), 4,06 (t, CH_2N), 4,27 (t, CH_2), 7,39 (s, H5), 7,61 (s, H4), 10,39 (s, H2).

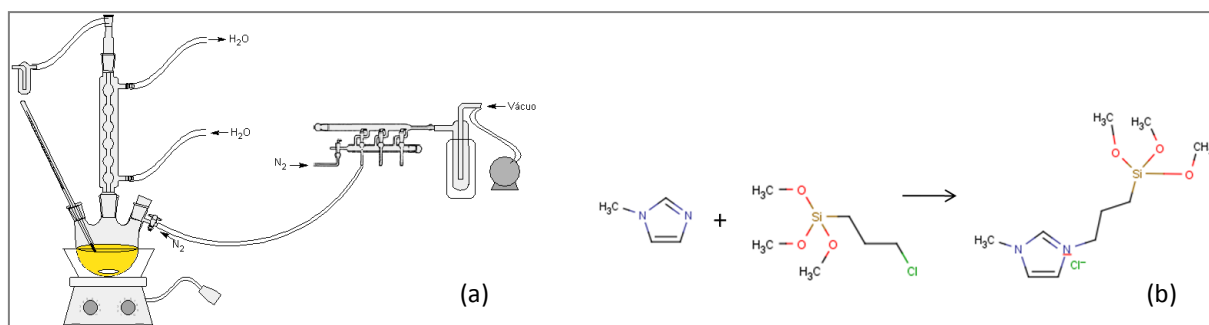


Figura 4.2. (a) Montagem reacional; (b) Equação química para formação de $(\text{MeO})_3\text{SipmimCl}$.

4.3. Imobilização dos Líquidos Iônicos por ancoragem em MCM-41

Em um reator de igual montagem da Figura 4.2 (a), uma mistura 2:1 do material mesoporoso MCM-41 e cloreto de 1-(trimetoxissilil)-propil-3-metilimidazólio foram dispersas em tolueno seco. A mistura foi agitada a 90 °C por 16 h. O solvente tolueno e o subproduto metanol foram destilados e o sólido remanescente seco sob vácuo. Para retirada de cloreto de 1-(trimetoxissilil)-propil-3-metilimidazólio, que possivelmente não tenha imobilizado no material mesoporoso, fez-se uma extração Soxhlet com diclorometano e, depois se removeu o solvente e o produto foi seco sob vácuo (Valkenberg, Castro e Holderich, 2001).

Troca do ânion $[\text{Cl}]^-$ pelos diferentes ânions $[\text{BF}_4]^-$, $[\text{PF}_6]^-$ e $[\text{Tf}_2\text{N}]^-$: o suporte seco foi suspenso em acetona seca em um balão Schlenk, sob atmosfera inerte, e adicionou-se quantidades equimoleculares de NaBF_4 ou de NaPF_6 . A mistura permaneceu sob agitação durante 3 h a temperatura ambiente (Branco *et al.*, 2002). O produto foi filtrado em papel filtro e seco sob vácuo em dessecador até massa constante, depois armazenado sob atmosfera de N_2 .

A Figura 4.3 apresenta as equações químicas das etapas descritas anteriormente.

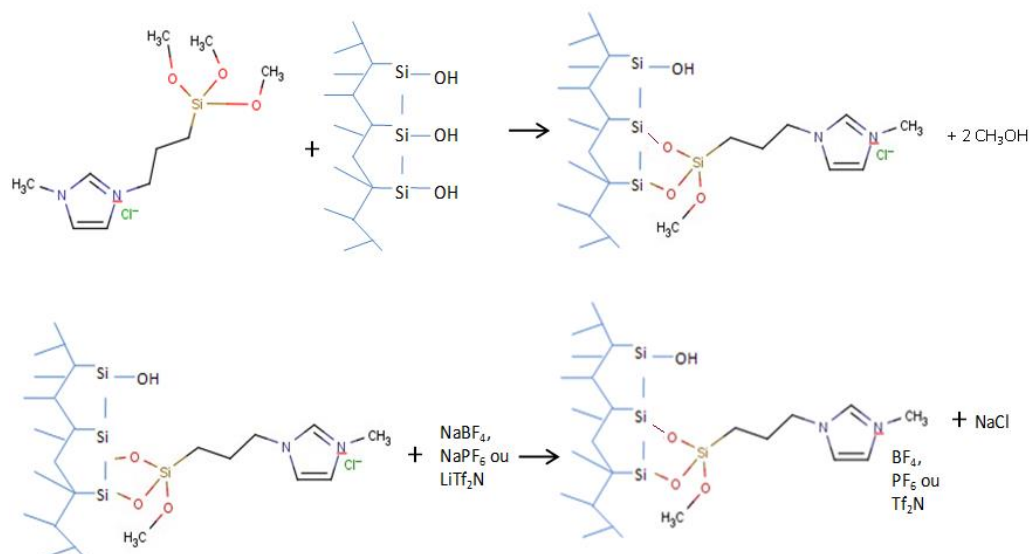


Figura 4.3. Equações químicas que representam a imobilização dos LIs em MCM-41.

A reação de troca do ânion cloreto para bis(trifluormetilsulfonyl)imidato foi semelhante. Em Schlenk o (MeO)₃SipmimCl foi dissolvido em acetona seca, a seguir adicionou-se o LiTf₂N (razão molar 1:1) mantendo-se o sistema reacional sob agitação durante 5 dias a temperatura ambiente. Ao final, retirou-se a acetona em vácuo e solubilizou-se o produto em diclorometano seco. A seguir, foi feita uma filtração em coluna de celite e lavagens com água até o teste com AgNO₃ dar negativo para cloreto. Separou-se a fase orgânica e adicionou-se uma quantidade de MgSO₄ como secante. Após foi feita uma filtração e retirou-se o solvente (CH₂Cl₂) sob vácuo (Lesniewski *et al.*, 2007). O rendimento para estas reações foi em torno de 75 % e, a estrutura para o LI (MeO)₃SipmimTf₂N foi confirmada por ¹H-RMN. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 25 °C) δ (ppm): 0,51 (m, CH₂Si), 1,85 (m, CH₂CH₂N), 3,47 (s, SiOCH₃), 3,83 (s, CH₃N), 4,25 (t, CH₂N), 7,70 (s, H5), 7,61 (s, H4), 8,99 (s, H2).

4.4. Imobilização de Líquidos Iônicos *via* Sol-Gel

A síntese *via* sol-gel dá-se pela mistura dos precursores aos iniciadores para a reação de hidrólise e policondensação. Os precursores são adicionados em

quantidades na qual a razão silano/água seja de 1:8, independentemente do tipo e do número de precursores usados.

Os precursores tetrametoxissilano e metil-trimetoxissilano foram utilizados na proporção de 1:5, 0,143 mmol de TMOS e 0,714 mmol de MTMS foram adicionados simultaneamente ao líquido iônico, conforme a concentração do LI adicionada, altera-se a quantidade de MTMS, mantendo-se a proporção da fonte de silício dos precursores. Os iniciadores são a água (6,86 mmol) e uma solução de fluoreto de sódio (0,20 g/L), e há também a adição de solução de polivinilálcool (4,64 g/L) aos iniciadores que atua como agente estruturante (Vidinha *et al.*, 2006).

As soluções foram vigorosamente agitadas em um agitador de tubos (vórtex) separadamente, misturam-se as soluções e foram novamente agitadas em vórtex até formar uma mistura homogênea. Depois colocou-se em banho de gelo para formar o gel e é mantido a 4 °C por 24 h. O xerogel foi colocado em estufa a 35 °C para secar por 24 h. Ao fim, o sólido obtido foi lavado com acetona e centrifugado por 10 min a 10000 rpm, por três vezes, e o mesmo procedimento também foi feito com pentano. Depois foi posto novamente para secar em estufa a 35 °C por mais 24 h (Vidinha *et al.*, 2006).

4.5. Caracterização dos Materiais

A caracterização dos LIs suportados foi realizada mediante técnicas de Espectroscopia de infravermelho (FTIR), Ressonância Magnética Nuclear (RMN), Análise Termogravimétrica (TGA), Adsorção Física de Nitrogênio e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). O produto da reação de cicloadição foi quantificado por Cromatografia Gasosa.

Análises por Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), em espectrofotômetro *Perkin-Elmer* modelo *Spectrum 100 FTIR*, utilizando o modo de refletância atenuada total (ATR), para amostras líquidas e, em pastilha de KBr para amostras sólidas, em valores de transmitância.

As análises de RMN (^1H) nas amostras de líquidos iônicos antes de serem suportados, foram realizadas em espectrômetro Bruker Avance III 400 MHz, com sonda broadband (BBO 400 S1 BBF-HD-05 Z PLUS). Já para as amostras dos LIs suportados em material mesoporoso e xerogel em RMN de estado sólido, análise de ^{29}Si CP-MAS em espectrômetro Bruker Advance 400 MHz com sonda CP/MAS 2,5 mm broadband na Universidade de Aveiro.

As análises térmicas dos materiais foram realizadas por Análise Termogravimétrica (TGA, do inglês Thermogravimetric Analyser), marca *TA Instrument SDT Q600*, foram realizadas com rampa de 25 °C a 1000 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C/min em fluxo de Nitrogênio.

Com base nos resíduos das análises de TGA do LI puro e do suporte puro foi calculado o resíduo total da mistura (LI+suporte) pela Equação 4.1 e, em seguida, plotou-se um gráfico do % LI *versus* % resíduo, conforme a Figura 4.4. O cálculo levou em conta o resíduo da análise em virtude de que o líquido iônico puro apresenta um valor residual decorrente dos grupos Si-O-CH₃ que não degradam, outro fato é que o xerogel apresenta uma faixa de degradação na mesma temperatura que o líquido iônico, desse modo, foi possível uma aproximação da concentração de LI nos suportes.

$$(\% \text{ suporte} \times \text{Resíduo suporte}) + (\% \text{ LI} \times \text{Resíduo LI}) / 100 \quad (4.1)$$

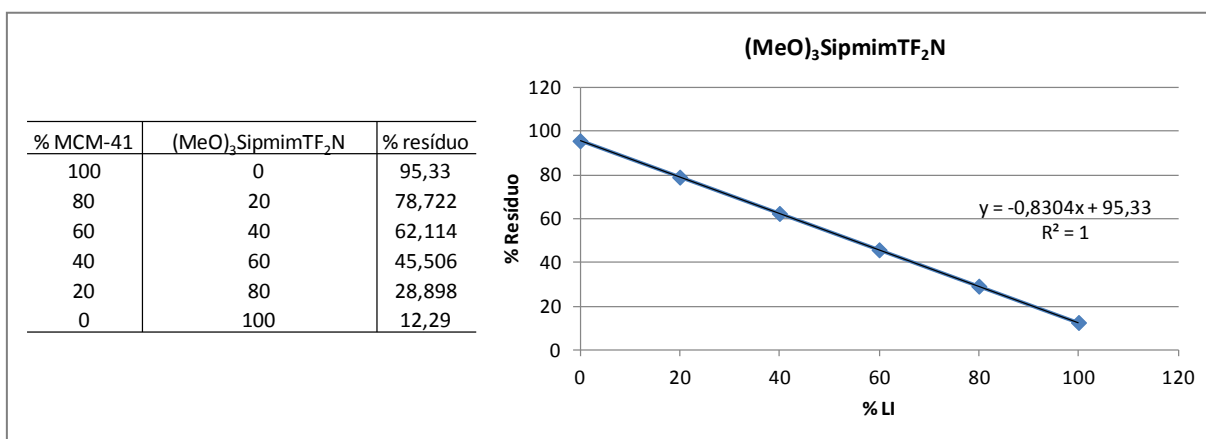


Figura 4.4. Gráfico % de LI versus % de resíduo.

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) decorreu inicialmente no Centro de Microscopia e Microanálises da PUCRS em microscópio Philips modelo XL30, durante o estágio de doutorado no exterior no Instituto Superior Técnico em Lisboa em microscópio JEOL, modelo JSM-7001F e, por último no Instituto Tecnológico em Ensaios e Segurança Funcional da Unisinos em microscópio Zeiss modelo EVOLS15; no modo elétron secundário, utilizando ouro para metalização das amostras. A partir das análises de MEV, utilizando o programa computacional *Fiji* foram efetuadas medidas do tamanho médio das partículas, figuras em anexo.

As propriedades físicas dos materiais foram analisadas por técnica de Adsorção de Nitrogênio a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ para determinação de área específica e volume de poro em Micromeritics Instrument Corporation, TriStar II 3020 V1.03 da Universidade Federal do Rio Grande do Sul e, para determinação da densidade dos sólidos, por Picnometria a Hélio em aparelho *Ultrapycnometer 1000 – Quantachrome Corporation*, em célula de $20,4647\text{ cm}^3$ e pressão de 21,0 psi (1,45 bar) na Universidade Estadual de Ponta Grossa.

A Cromatografia Gasosa para determinação da pureza do carbonato de propileno, bem como, a seletividade dos catalisadores testados nas reações de cicloadição foi executada em um Cromatógrafo Shimadzu, equipado com uma coluna DB-5, utilizando dietiléter como solvente, e acetofenona como padrão interno.

4.6. Adsorção de CO_2

A PTGA marca Rubotherm Präzisionsmeßtechnik GmbH (Figura 4.5) é uma microbalança de suspensão magnética, que trabalha com pressões e temperaturas até 350 bar e $400\text{ }^{\circ}\text{C}$, em que a quantidade de gás adsorvido é determinada pelo método gravimétrico, ou seja, por meio da variação de massa após o processo de adsorção. A PTGA possui variação de $\pm 10\text{ }\mu\text{g}$, o sistema de controle de temperatura $\pm 0,01\text{ }^{\circ}\text{C}$ e, o manômetro utilizado apresenta sensibilidade de $\pm 0,01\text{ bar}$.

A principal vantagem deste equipamento é que o mesmo permite acompanhar a variação de massa ao longo do tempo, o que proporciona a identificação do

momento exato em que a variação de massa se aproxima de zero, garantindo assim que o equilíbrio seja atingido. Nesta técnica as amostras testadas foram colocadas em um porta-amostra e foram suspensas sobre um pêndulo magnético, os dados gerados experimentalmente, indicam a massa inicial desgaseificada da amostra de líquido iônico suportado e a massa final de uma mistura de amostra e CO₂, após o equilíbrio termodinâmico. (Rubotherm, 2010).

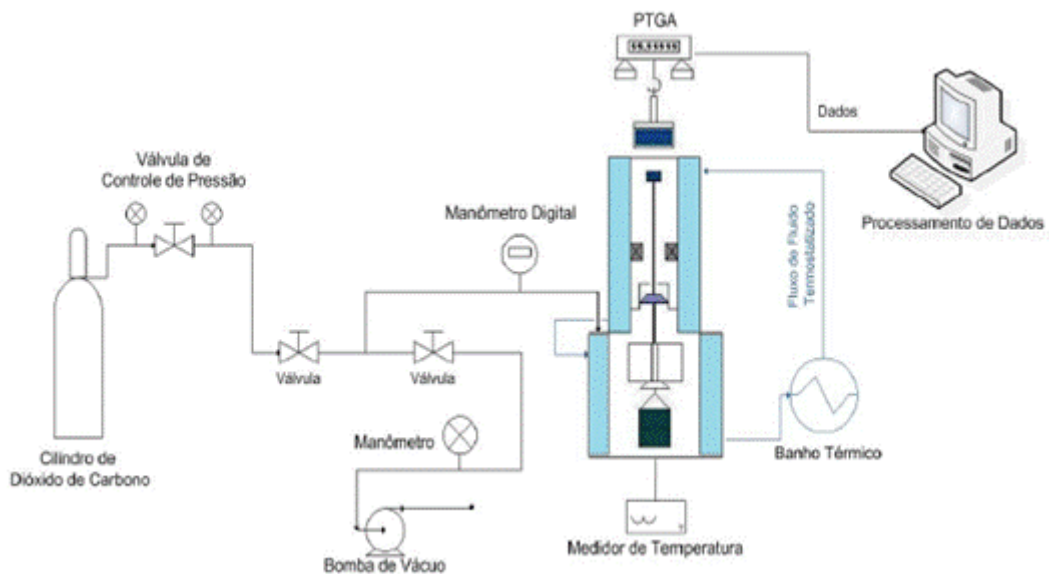


Figura 4.5. Representação do sistema experimental para medidas de adsorção na PTGA.

Para a determinação da quantidade adsorvida é necessário obter os valores de densidade de cada amostra, as quais foram determinadas utilizando o método de Picnometria a gás hélio (*Ultrapycnometer 1000 – Quantachrome Corporation*). A pressão submetida foi de 21 psi e a massa analisada foi de aproximadamente 1 g para todas as amostras. Foram realizadas 10 medidas para cada amostra e determinada a média aritmética dos valores obtidos.

Como a balança funciona pelo princípio de suspensão magnética, o sistema de medida de massa sofre o efeito da força do empuxo, o qual pode ser descrito pela Equação 4.2, abaixo:

$$E = (\rho \cdot V) \cdot g \quad (4.2)$$

Sendo: E = empuxo, ρ = densidade do meio; V = volume do corpo que está no meio; g = aceleração da gravidade.

Numa primeira etapa é feita a determinação da massa e do volume do *sample container* para uma dada temperatura. Isto é feito a partir de uma curva (em branco) com o sistema vazio utilizando como gás de referência o CO₂ em diferentes pressões, em equilíbrio em cada ponto por 30 min. O resultado é ilustrado na Figura 4.6.

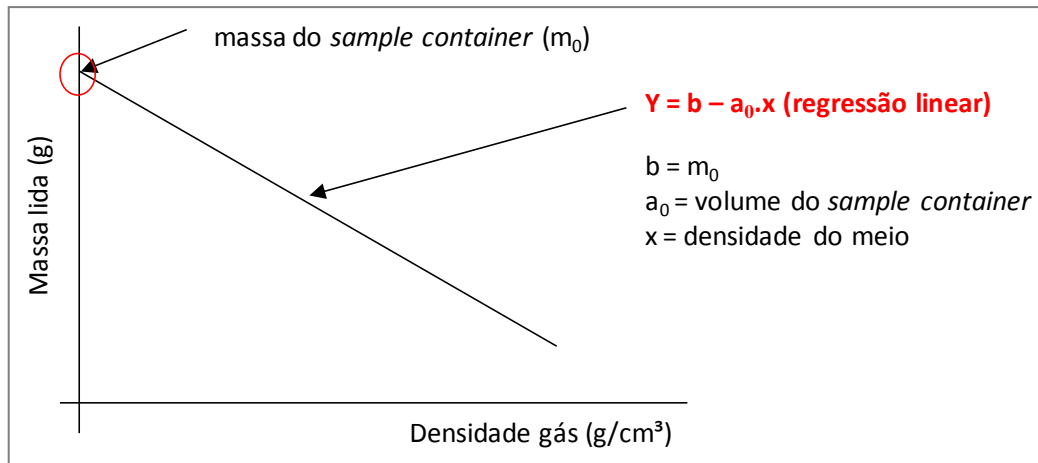


Figura 4.6. Gráfico para obtenção do volume do porta-amostra vazio com CO₂ a 25 °C.

Com os dados de variação de massa em função da densidade do gás é obtida por meio de regressão linear a equação que corresponde ao fenômeno (y). Através da equação da reta, pode-se obter o valor do volume do *sample container*, o qual corresponde ao coeficiente angular da equação Y (a₀).

Para a determinação da massa de gás adsorvida em cada temperatura e pressão, é preciso descontar o fenômeno de empuxo em cada ponto de pressão realizado. A massa e o volume do porta-amostra são valores fixos e conhecidos para cada temperatura, determinados a partir do ensaio vazio com CO₂. A massa de CO₂ adsorvida em excesso ($m_{CO_2\ exc}$) é descrita pela Equação 4.3.

$$m_{CO_2\ exc} = \{(m_{lida(P,T)} - m_{sc+s(g)}) + (\rho_g(P,T) \cdot (V_{sc}(T) + V_s))\} - m_{s(vac,T)} \quad (4.3)$$

Após cada ensaio de sorção, foram realizadas dessorções e o CO₂ para todos os testes com LIs suportados retornaram ao seu peso original no porta-amostra. A massa de CO₂ absoluta SIL, ($m_{CO_2\ abs}$), foi calculada utilizando a Equação 4.4.

$$m_{CO_2\ abs(P,T)} = m_{CO_2\ exc(P,T)} + (\rho_g(P,T) \cdot V_{ads(P,T)}) \quad (4.4)$$

$$V_{ads(P,T)} = m_{CO_2 exc(P,T)} / \rho_L \quad (4.5)$$

Onde o termo m_{lida} se refere a massa lida na balança, m_s é a massa do sólido no vácuo, ρ_g é a densidade do CO_2 , diretamente medida na PTGA com um densímetro acoplado, ρ_L é a densidade da fase adsorvida ($\rho_{ads} = \rho_L$), V_s é o volume de adsorvente de amostra sólida de LI suportado, V_{ads} é o volume de adsorbato. O termo $\rho_g \cdot V$, para as equações 4.3 e 4.4 representa a correção do efeito de empuxo, conforme descrito por Dreisbach, Lösch and Harting (2002).

É interessante notar que o volume da fase adsorvida (V_{ads}) não pode ser medido experimentalmente, por isso foram buscados modelos teóricos, nos quais a maioria afirma e concorda que até pressões de 6 MPa (60 bar) a densidade da fase adsorvida é constante e igual a densidade do CO_2 no ponto de ebulição e 1 atm, chamada densidade líquida do CO_2 ($\rho_L = 1,227 \text{ g/cm}^3$); a Equação 4.5 se refere ao cálculo de V_{ads} aplicado na Equação 4.4.

A partir destes dados, são então calculadas as frações mássicas e, verificada a quantidade adsorvida em um gráfico plotando-se a fração mássica (g CO_2 /g adsorvente) em função da pressão (bar). As equações empregadas para o cálculo de adsorção seguem o estabelecido no manual da PTGA e por Dreisbach, Lösch e Harting (2002) e Belmabkhout, Serna-Guerrero e Sayari (2009).

4.7. Síntese do Carbonato de Propileno

Todas as reações de cicloadição foram realizadas em uma autoclave de aço inoxidável de 120 cm^3 equipada com agitação magnética (Figura 4.7). Para cada reação típica utilizou-se 100 mmol de óxido de propileno, e 2,5 % mol de catalisador em relação ao óxido, conforme a bibliografia pesquisada (Sun *et al.*, 2011; Zhang *et al.*, 2011). As sínteses foram realizadas sem o auxílio de qualquer solvente adicional.



Figura 4.7. Imagem do reator e controlador de temperatura.

Em seguida, a autoclave foi pressurizada com CO_2 e aquecida até a temperatura de trabalho, sendo mantida a reação durante o tempo estabelecido. Tanto a contagem do tempo de reação quanto a agitação iniciaram-se após a estabilização da temperatura. Finalizado o processo reacional, o reator foi resfriado até temperatura ambiente e despressurizado.

Os parâmetros foram testados da seguinte forma: primeiramente a otimização das condições reacionais com a amostra de LI suportado LICLM50, para os parâmetros abaixo.

- Temperatura: 110 °C, 120 °C e 130 °C
- Pressão: 25 bar, 30 bar e 40 bar
- Tempo: 4 h, 6 h e 8 h

A partir da condição ótima 110 °C, 40 bar e 6 h, variaram-se os parâmetros:

- Uso de co-catalisador metálico, brometo de zinco (ZnBr_2)
- Ânion do LI: $[\text{Cl}]^-$, $[\text{BF}_4]^-$, $[\text{PF}_6]^-$ e $[\text{Tf}_2\text{N}]^-$
- Concentração do LI: 20 %, 40 % e 50 %

A mistura heterogênea resultante produto+catalisador foi filtrada duas vezes para dentro de um Schlenk para separação do catalisador. O excesso de óxido de propileno foi retirado sob vácuo a 80 °C durante 30 min. O catalisador coletado no papel filtro foi pesado, seco e guardado para ensaios de reuso. O carbonato de propileno foi armazenado para posterior análise de Espectroscopia de Infravermelho e Cromatografia Gasosa.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados correspondem aos dados de caracterização dos líquidos iônicos suportados em material mesoporoso MCM-41 e em xerogel (TMOS/MTMS) para confirmação das estruturas. Incluem também os testes de adsorção de CO₂ nestes materiais e, por último a utilização como catalisadores nas reações de cicloadição com CO₂ para conversão em carbonato de propileno.

5.1 Caracterizações dos Líquidos Iônicos Suportados

O espectro de IV da MCM-41, aluminossilicato mesoporoso, (Figura 5.1) apresenta uma banda larga a 3322 cm⁻¹ correspondente a νOH dos silanóis, duas bandas em 1695 e 1637 cm⁻¹ atribuídas a νSi-O e, as bandas em 1163, 804 e 615 cm⁻¹ a νSi-O-Si.

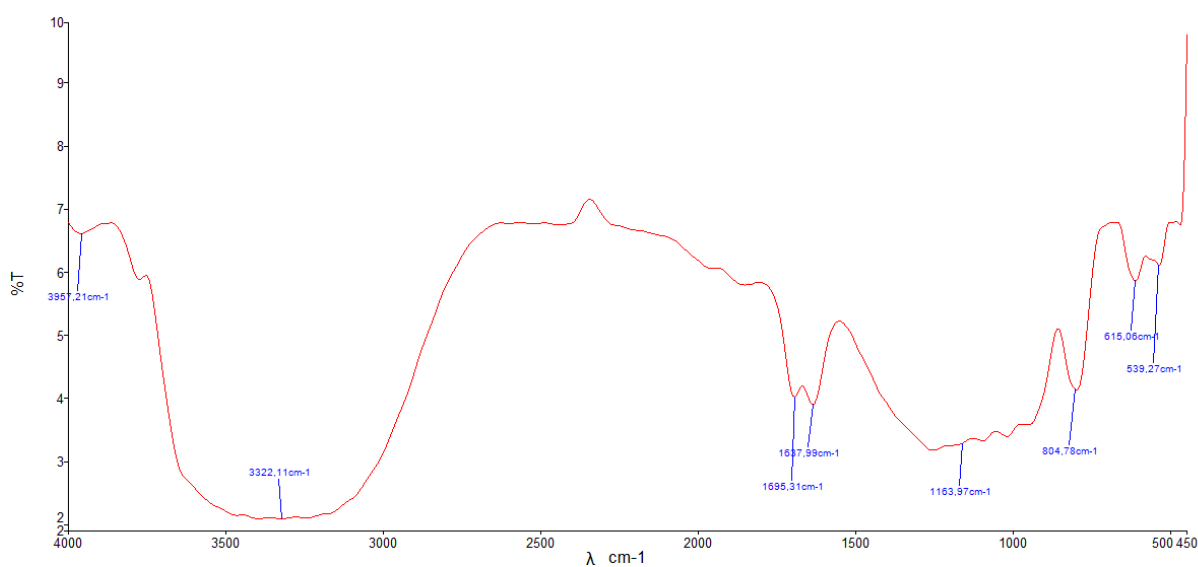


Figura 5.1. Espectro de IV do material mesoporoso MCM-41.

Ainda na apresentação dos suportes, a Figura 5.2 mostra o espectro de IV do xerogel sintetizado sem líquido iônico suportado, apenas matriz TMOS/MTMS, na

qual se podem observar as bandas características de ν Si-OH na região entre $3550 - 3416 \text{ cm}^{-1}$, 2977 cm^{-1} ν C-H de metila, ν C-O do grupo metóxi na região de $1638 - 1414 \text{ cm}^{-1}$, ν Si-CH₃ em 1277 cm^{-1} e 778 cm^{-1} , ν Si-O-Si em 1132 cm^{-1} , ν Si-O-CH₃ em 1037 cm^{-1} ou pode ser atribuída a dissiloxanos R₃Si-O-SiR₃.

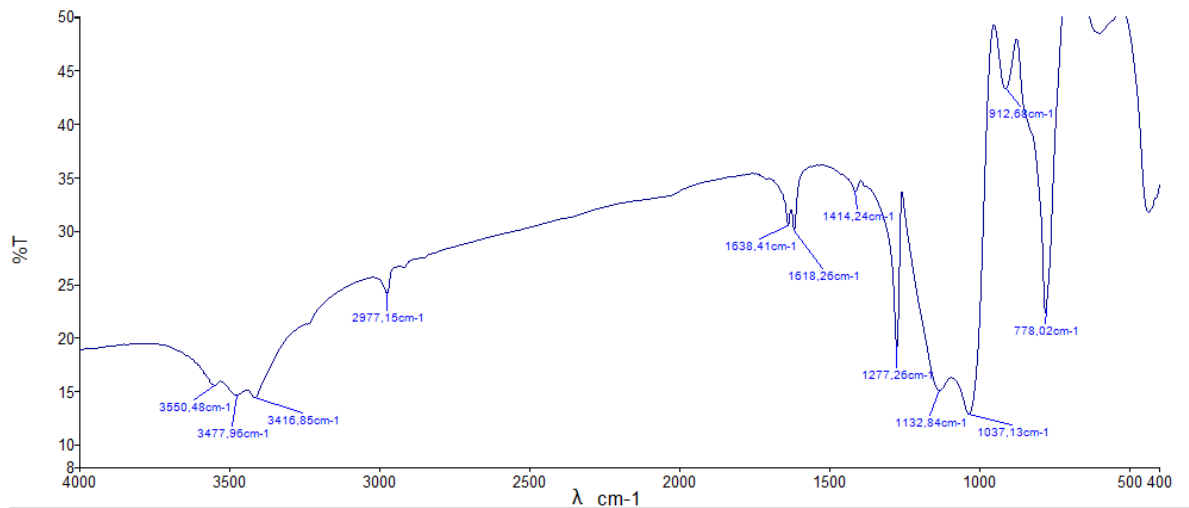


Figura 5.2. Espectro de IV do suporte xerogel.

O espectro de IV do LI puro (MeO)₃SipmimCl (Figura 5.3) apresenta uma banda 3031 cm^{-1} correspondente a ν Si-OH, as bandas em 2944 e 2839 cm^{-1} a ν C-H de metileno e metila, as bandas em 1570 e 1457 cm^{-1} a ν C-C e C-N do anel imidazólio, as bandas em 1175 e 1071 cm^{-1} a ν Si-OCH₃ e, a banda em 805 cm^{-1} ao íon cloreto.

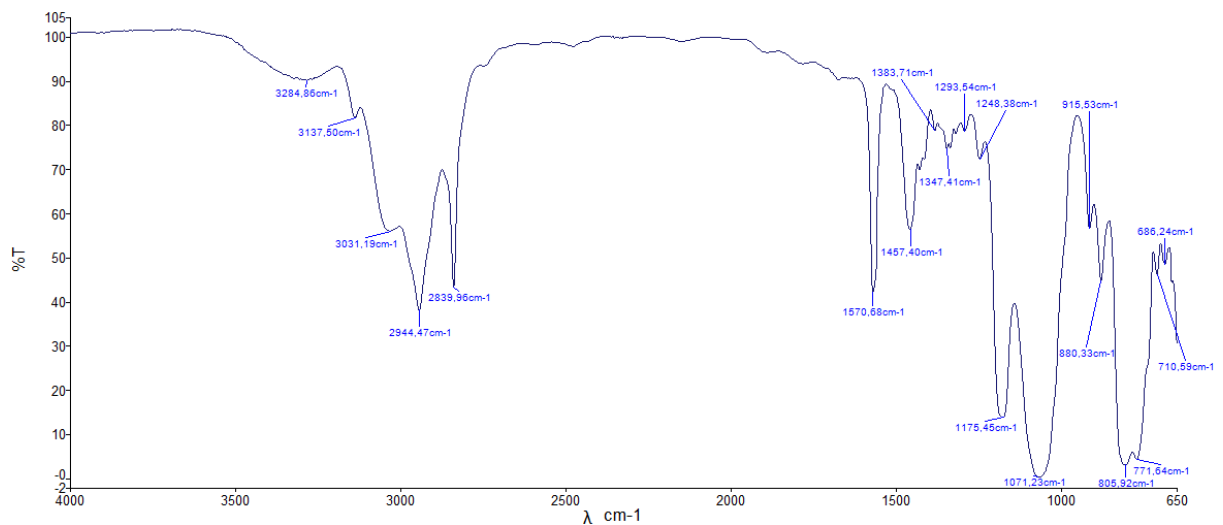


Figura 5.3. Espectro de IV do LI (MeO)₃SipmimCl.

As atribuições para os espectros de FTIR para os líquidos iônicos suportados em material mesoporoso e xerogel estão detalhadas na Tabela 5.1.

Tabela 5.1. Atribuições para os espectros de IV para os LIs suportados.

Atribuições	Composto/ $\bar{\nu}$ (cm ⁻¹)				
	LITF2NM50	LIPF6M50	LIBF4M50	LITF2NX20	LICLX20
v Si-OH silanol	3553	3325	3426	3488	3426
v C-H de metileno e metila	2934 2853	2958 2927	2959 -----	2975 -----	2974 2914
v Si-O	1631	1634	1634	1627	1624
v C-C e C-N do grupo imidazol	1572 1460	1577 1464	1574 1416	1577	1557 1496
v Si-CH ₃				1275	1275
v Si-O-Si siloxano	1182	1140	1134	1136	1126
v R ₃ Si-O-SiR ₃ dissiloxano	1047	1060	1064	1049	1041
v Cl ⁻					784
v N-S	837			913	
v C-S	791			780	
v C-F	742			615	
v P-F		840			
v B-F			1236		
δ_{as} B-F			1062		

v = deformação axial; δ_{as} = deformação angular assimétrica

As atribuições referentes aos líquidos iônicos, principalmente as bandas do anel de imidazólio em torno de 1577 e 1465 cm⁻¹ e da cadeia alquílica aproximadamente em 2950 cm⁻¹ demonstram que o LI está presente nos suportes tanto de MCM-41 quanto de xerogel. As bandas correspondentes aos ânions dos LIs também estão bem definidas na região entre 1236 a 615 cm⁻¹, contribuindo assim para afirmação de que os LIs estão imobilizados. Ressalta-se que as bandas de siloxano na faixa de 1126-1182 cm⁻¹ e dissiloxano em torno de 1050 cm⁻¹ são atribuídas as ligações entre o silício e LI, ou seja, o LI está presente nos suportes. Um espectro de IV de líquido iônico (MeO)₃SipmimBF₄ suportado em MCM-41 (LIBF4M50) está ilustrado, como exemplo, na Figura 5.4. Os demais espectros de FTIR para as amostras de LIs suportados estão em anexo.

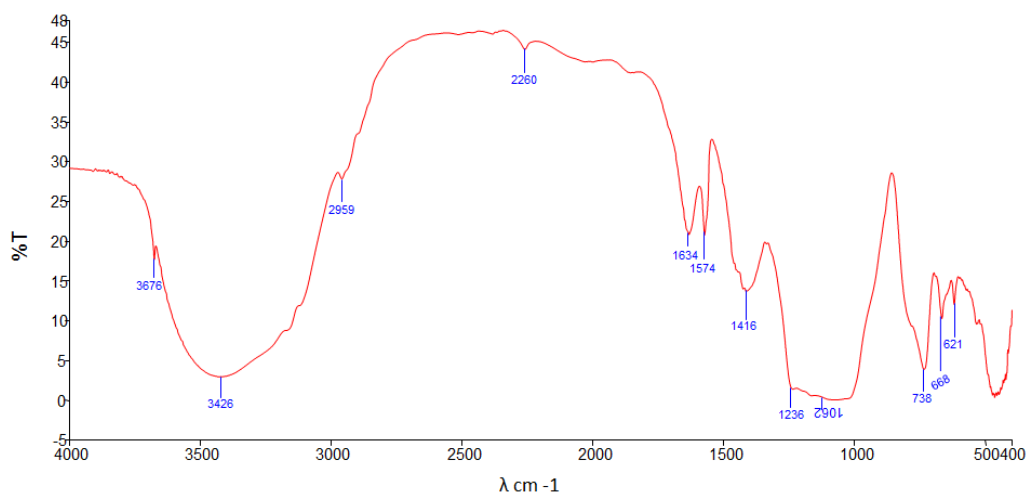


Figura 5.4. Espectro de IV para LIBF4M50.

Visando verificar a eficiência do processo de imobilização, compararam-se as amostras com diferentes ânions e diferentes concentrações de LI pelos dados obtidos por TGA.

Quanto à estabilidade do líquido iônico puro, por exemplo, $(\text{MeO})_3\text{SipmimTf}_2\text{N}$, observa-se que o LI é estável até 500 °C, quando ocorre sua total decomposição, conforme a Figura 5.5. Este resultado está de acordo com dados da literatura sobre a larga faixa de estabilidade térmica dos LIs.

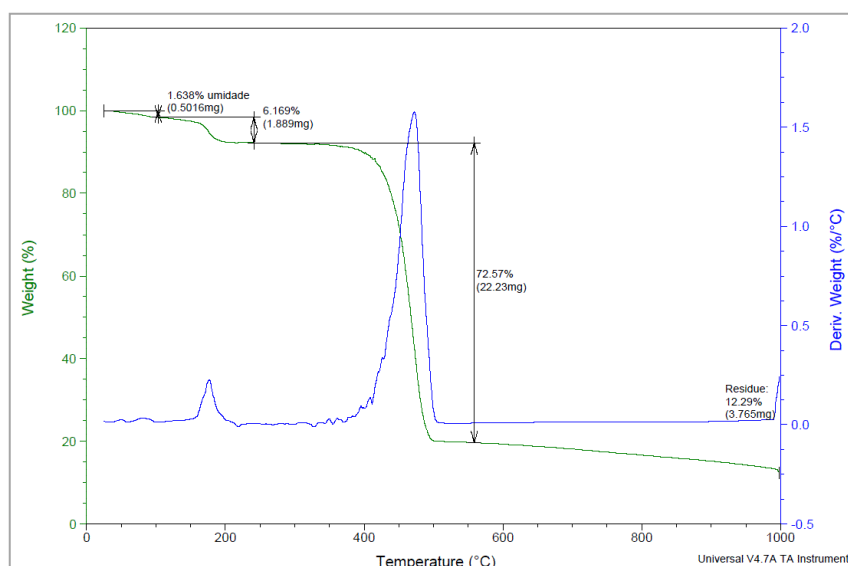


Figura 5.5. Termograma de TGA para o LI puro $(\text{MeO})_3\text{SipmimTf}_2\text{N}$.

A Figura 5.6 apresenta os termogramas para amostras de MCM-41 pura e LITF2NM20. O material mesoporoso (a) apresenta grande estabilidade térmica, pois

não apresenta perda de massa até 1000 °C. No TGA de LITF2NM20 (b) comprova-se a presença do LI, uma vez que sendo MCM-41 estável, a única perda de massa é atribuída ao LI, nota-se apenas a degradação do LI imobilizado ocorreu numa temperatura inferior ao do LI puro, causada por quebra de ligação do LI com o suporte.

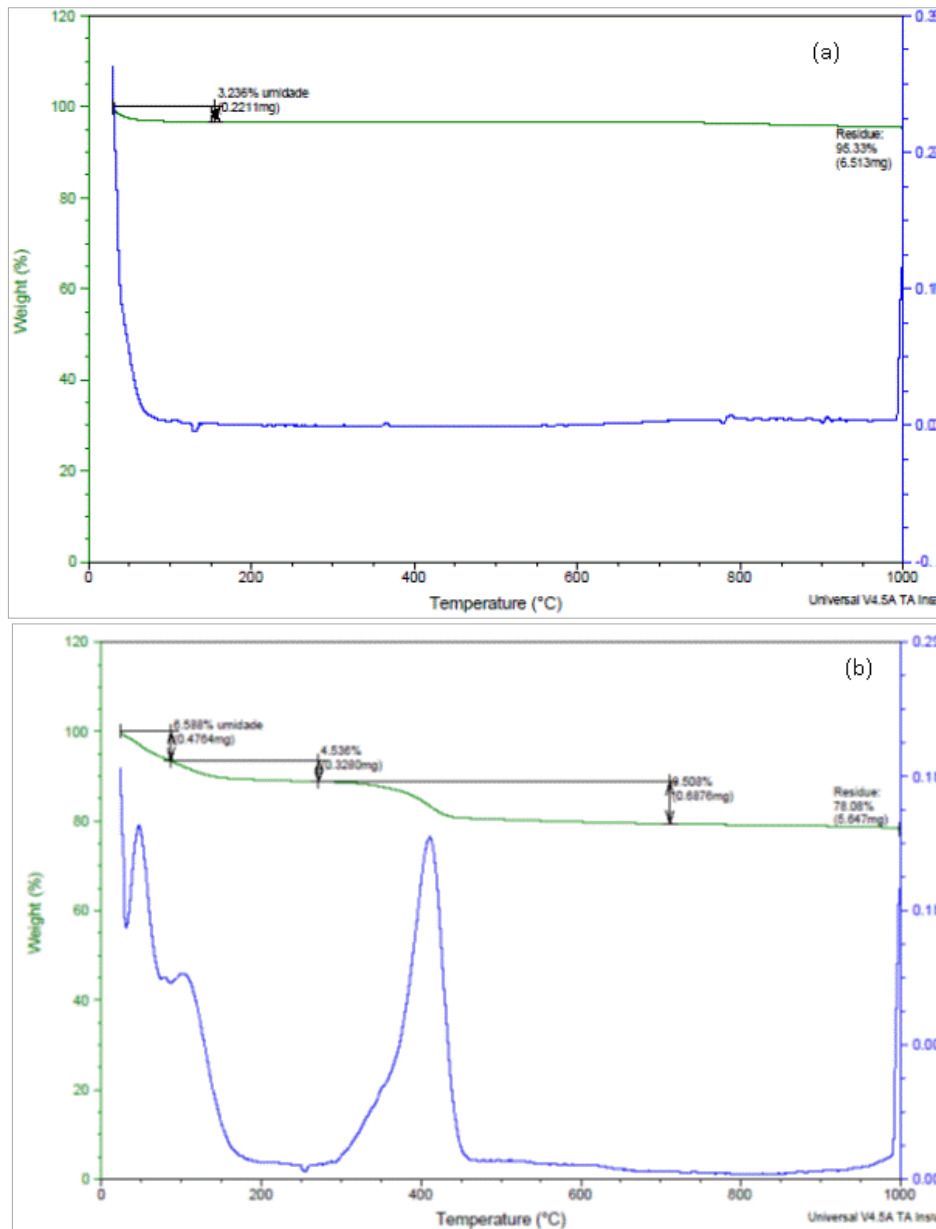


Figura 5.6. TGA para material mesoporoso: (a) MCM-41 e (b) LITF2NM20.

Para as amostras em xerogel (Figura 5.7) o termograma da matriz pura (a), que se constitui de um polímero, é menos estável que a sílica, e apresenta as perdas dos grupos metila e/ou metóxi. Para amostra de LITF2NX20 (b) novamente a presença do LI é incontestável, sua temperatura de degradação coincide ao do LI

puro, porém como a matriz é polimérica apresenta muitas perdas de massa que tanto podem ser do LI ou do polímero, ou mesmo identificar que o LI está ligado de maneiras diferentes nesta matriz, portanto de difícil interpretação do resíduo e posterior cálculo do percentual de LI imobilizado.

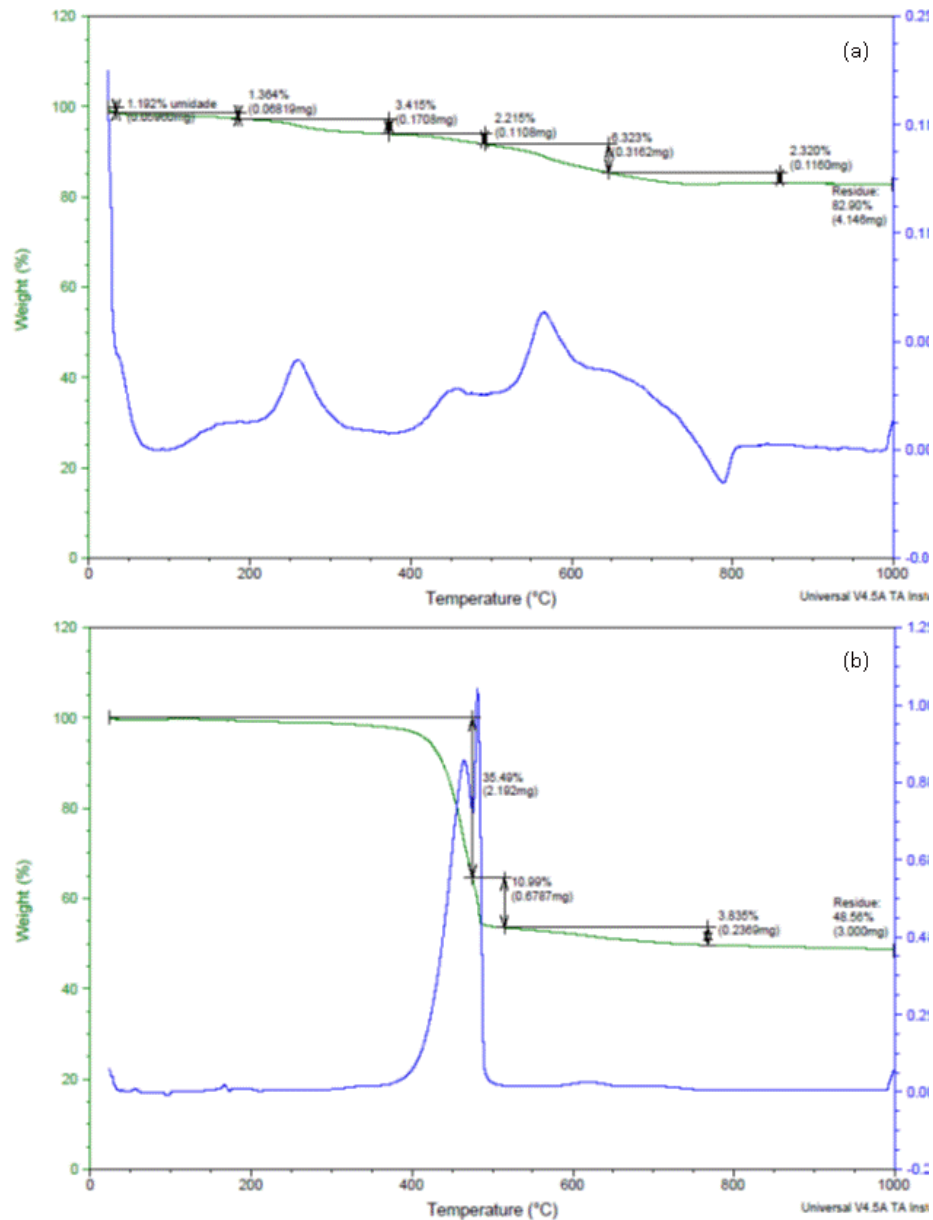


Figura 5.7. TGA para xerogel (a) xerogel puro e (b) LITF2NX20.

Verificou-se que quanto maior a concentração de LI imobilizado ao suporte, menor é o percentual de resíduo na análise térmica. Os percentuais de LI suportado calculados estão expressos na Tabela 5.2.

Tabela 5.2. Valores percentuais de LI imobilizados em MCM-41 e xerogel.

Amostra	% LI teórico	% Resíduo TGA	% LI TGA
MCM-41	0,0	95,33	0,0
LICLM20	20,0	80,9	22,3
LICLM50	50,0	73,4	33,7
LITF2NM20	20,0	78,1	20,8
LITF2NM50	50,0	71,8	28,4
Xerogel	0,0	82,9	0,0
LICLX20	20,0	72,4	20,0
LICLX40	40,0	80,3	5,1
LITF2NX20	20,0	48,6	48,6
LITF2NX40	40,0	37,1	64,8

O valor teórico e aquele obtido experimentalmente pelo TGA estão coerentes para as amostras com 20 % de LI imobilizado, para os dois suportes testados. Já quando se suportou 50 % de LI em MCM-41, a imobilização foi de fato em torno de 30 %, conseqüentemente se percebe que excedeu a capacidade do suporte. Mas ressalta-se que, para os Lis ancorados em MCM-41, a análise por TGA foi eficaz pois como o suporte é inorgânico e não degra, as perdas de massa foram atribuídas ao LI. Para as amostras de xerogel, o cálculo do percentual de LI imobilizado foi inconclusivo em virtude da matriz degradar na mesma faixa do LI tornou difícil identificar quais seriam perdas do LI e quais do polímero para o cálculo residual.

Este fato foi observado experimentalmente durante o processo de síntese, pois o $(\text{MeO})_3\text{SipmimCl}$ era pouco miscível aos demais componentes da mistura de precursores para formação do gel. Enquanto que o LI $(\text{MeO})_3\text{SipmimTf}_2\text{N}$, ao contrário, favorece muito este processo, como já relatado seu uso na literatura para síntese via sol-gel por Lesniewski e colaboradores (2007). Logo se vê a partir destes dados que este LI contribui e faz parte da rede polimérica formada.

Os experimentos de RMN de estado sólido em ^{29}Si CP-MAS possibilitaram caracterizar as ligações dos átomos de silício nas amostras de suporte puro e dos líquidos iônicos incorporados a estes suportes, a fim de comprovar se os Lis foram imobilizados nestas matrizes.

Na Figura 5.8, o espectro de RMN do material mesoporoso MCM-41 puro (a) apresenta deslocamentos químicos em -92,07, -100,89 e -109,87 ppm para Q^2 , Q^3 e

Q^4 , respectivamente, confirmados com dados da literatura (Trebosc et al., 2005; Braga et al., 2011). Um exemplo de espectro de RMN do LI suportado em MCM-41, LIBF4M50 é mostrado na mesma figura (b), na qual este LI apresentou o melhor resultado para imobilização, com formação dos ambientes químicos de silício T^2 e T^3 , na região de -58,27 e -66,69 ppm, respectivamente, novamente demonstrando que o LI com ânion $[BF_4]^-$ tem maior afinidade com o suporte, aqui ilustrada pela técnica de RMN, conforme será mostrado a seguir.

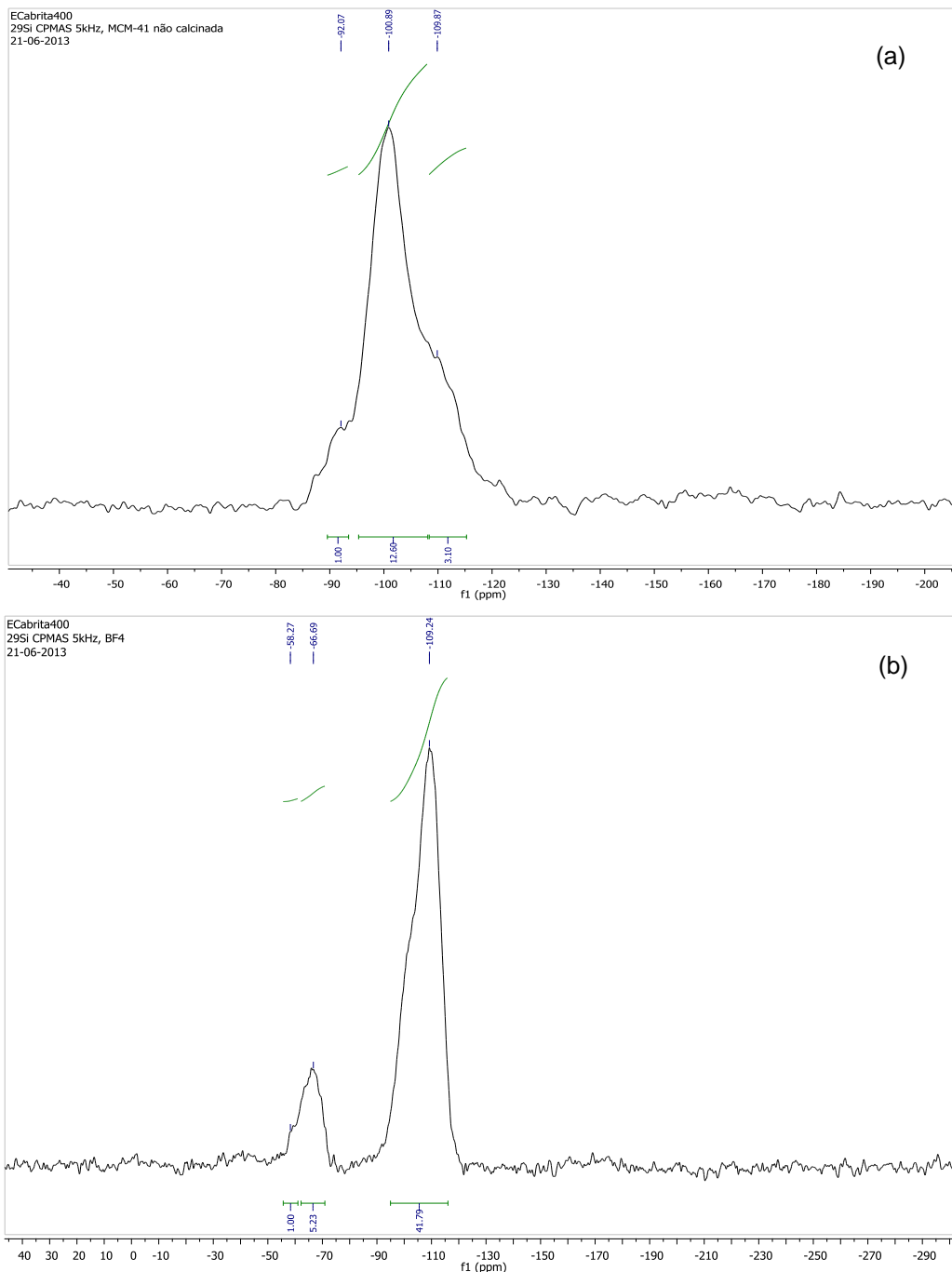


Figura 5.8. Espectro de ^{29}Si -CPMAS de MCM-41 (a) e LIBF4M50 (b).

Para melhor entendimento dos ambientes químicos do Silício as estruturas Q^n e T^n estão ilustradas na Figura 5.9.

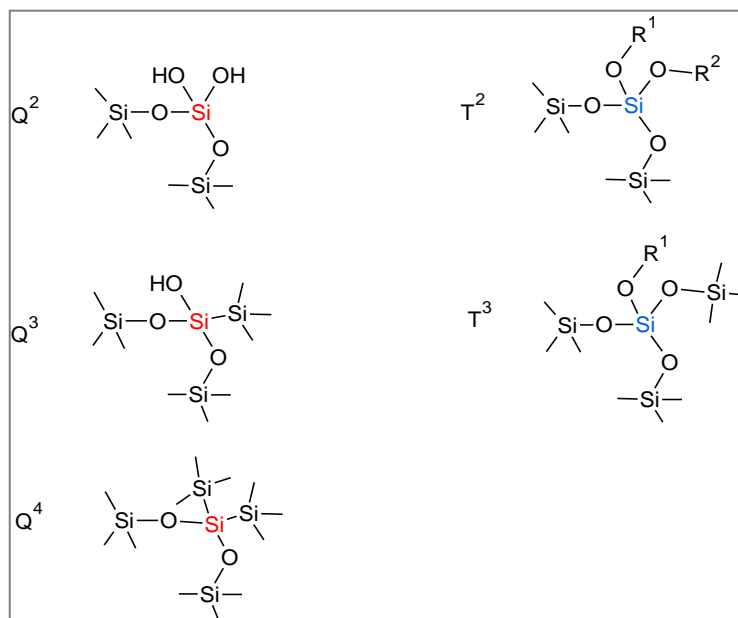


Figura 5.9. Exemplos das estruturas formadas pelo átomo de Silício.

A Tabela 5.3 resume os dados dos ambientes químicos de silício para todas as amostras analisadas, na qual se pode atribuir que grupos Q^n correspondem ao suporte e T^n correspondem ao LI.

Tabela 5.3. Resultados de RMN de estado sólido para LIs suportados em MCM-41.

Si	MCM-41			LIPF6M50			LITF2NM50			LIBF4M50		
	δ (ppm)	Intgr	%	δ (ppm)	Intgr	%	δ (ppm)	Intgr	%	δ (ppm)	Intgr	%
Q2	-92,07	1,00	5,99	-92,02	2,37	5,84	-91,9	53,27	4,54	/	/	/
Q3	-100,89	12,60	75,45	-101,63	27,53	67,81	-101,08	923,63	78,71	/	/	/
Q4	-109,87	3,10	18,56	-109,84	9,70	23,89	-109,86	184,59	15,73	-109,24	41,79	87,03
T2	/	/	/	-67,78	1,00	2,46	-66,16	11,02	0,94	-66,69	5,23	10,89
T3	/	/	/	/	/	/	-48,99	1,00	0,09	-58,27	1,00	2,08

No material mesoporoso MCM-41 puro há maior percentual de Q^3 (75 %), referente ao átomo de Si com apenas um silanol (Si-OH) para substituição. Com a presença de 50 % de LI suportado foram observadas algumas alterações nas composições Q^n e T^n .

Para LIPF6M50 a quantidade de Q^4 e T^2 aumentaram, porém é a única amostra que não contém a forma T^3 . Para LITF2NM50 ocorre a formação de T^2 e T^3 , mas há uma diminuição da forma Q^4 , ao se comparar com o suporte puro. Para

LIBF4M50 Q² e Q³ desaparecem completamente e, há um aumento significativo na quantidade de Q⁴, além da presença de T² e T³. Portanto o LI com ânion [BF₄]⁻ garantiu o melhor resultado para imobilização, pois apresentou mais alta composição T²+T³ (13 %) e também o maior aumento de Q⁴, novamente demonstrando que o LI com ânion [BF₄]⁻ tem maior afinidade com o suporte, aqui ilustrada pela técnica de RMN.

O suporte sintetizado *via* processo sol-gel, ainda sem LI, tem seu espectro de ²⁹Si-CPMAS apresentado na Figura 5.10, na qual verifica-se a presença de ambientes químicos para o Si em -63,58 e -72,38 ppm, referentes a T² e T³ e, em -117,31 ppm atribuído a Q⁴, respectivamente.

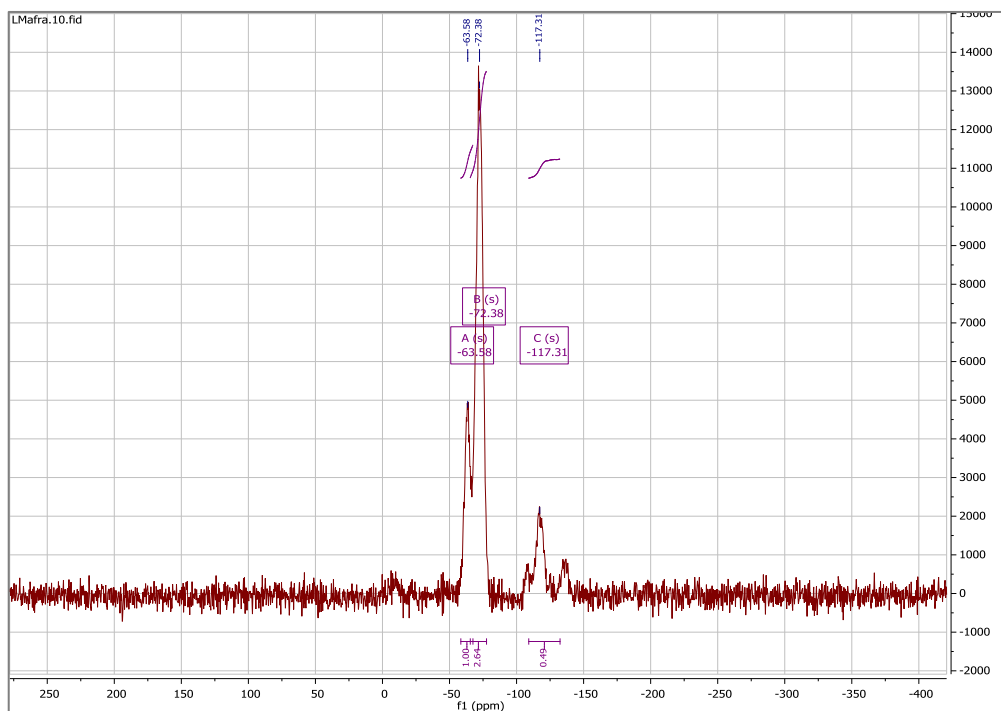


Figura 5.10. Espectro de ²⁹Si-CPMAS para o xerogel sem LI.

As amostras de LIs suportados em xerogel com concentrações de 10 e 40 % têm seus resultados expostos na Tabela 5.4, na qual se pode verificar que nenhuma amostra em xerogel apresenta a forma Q² e, apenas as amostras com o LI formado pelo ânion [Cl]⁻ é que apresentam Q³, a maior composição nas amostras em xerogel é de T², com maior percentual para as amostras com 10 % de LI. Independentemente do ânion, estas amostras apresentaram valores de T² acima dos 80 %, enquanto que, com carga de 40 % de LI o rendimento em T² ficou na faixa dos 70 %.

Tabela 5.4. Resultados de RMN de estado sólido para LIs suportados em xerogel.

Si	XEROGEL			LICLX10			LICLX40			LITF2NX10			LITF2NX40		
	δ (ppm)	Intgr	%	δ (ppm)	Intgr	%	δ (ppm)	Intgr	%	δ (ppm)	Intgr	%	δ (ppm)	Intgr	%
Q2	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
Q3	/	/	/	-101,14	0,02	1,74	-102,28	0,02	1,47	/	/	/	/	/	/
Q4	-117,31	0,49	11,86	-110,21	0,13	11,30	-111,47	0,10	7,35	-110,41	0,13	10,48	-110,56	1,00	14,25
T2	-72,38	2,64	63,92	-66,06	1,00	86,96	-66,68	1,00	73,53	-66,03	1,00	80,65	-65,65	5,09	72,51
T3	-63,58	1,00	24,21	/	/	/	-58,10	0,24	17,65	-56,10	0,11	8,87	-56,49	0,93	13,25

Quando se observa a formação de T^3 , a predominância é maior com 40 % de LI suportado, e assim a soma de T^2+T^3 , com maior imobilização de LI se dá com maior carga de LI, chegando aos 91 %, independente do ânion e da concentração.

Os valores de T^2 e T^3 permitem avaliar a existência de grupos OH livres no suporte ou se estes foram substituídos e o LI encontra-se ligado ao suporte, portanto a técnica de RMN no estado sólido é capaz de mostrar as mudanças no ambiente químico do silício do suporte, porém ainda inconclusiva na quantificação do percentual de LI imobilizado.

Análises em Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) permitiram investigar a morfologia dos suportes e sua cobertura pelos LIs. A Figura 5.11 mostra imagens dos dois suportes estudados, (a) MCM-41 pura comercial não calcinada e (b) matriz xerogel puro base TMOS/MTMS. Verifica-se que o material mesoporoso não apresenta estrutura detectável no microscópio, uma vez que o tamanho da célula unitária é de 4,7 nm, e o tamanho dos poros é de 2,5 a 3 nm, entretanto as esferas de xerogel estão bem definidas na imagem.

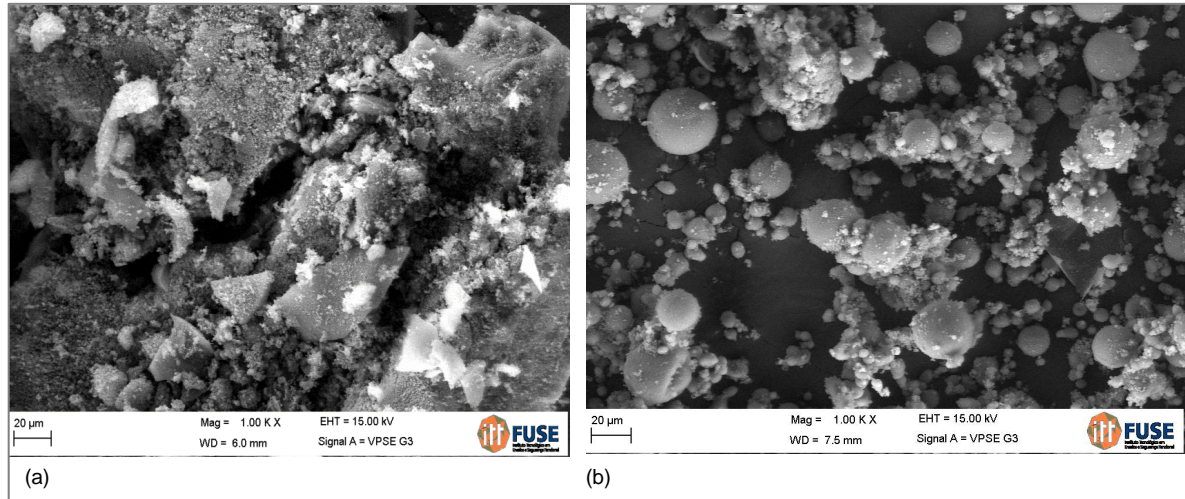


Figura 5.11. Micrografias dos suportes (a) MCM-41 e (b) xerogel.

Quando se analisa as imagens de MEV dos LIs immobilizados nos suportes também não se obtém grandes constatações quanto a estrutura para aqueles immobilizados em material mesoporoso, apenas nota-se que o ânion do LI tem certa influência na morfologia do sólido, como pode ser observado na Figura 5.12.

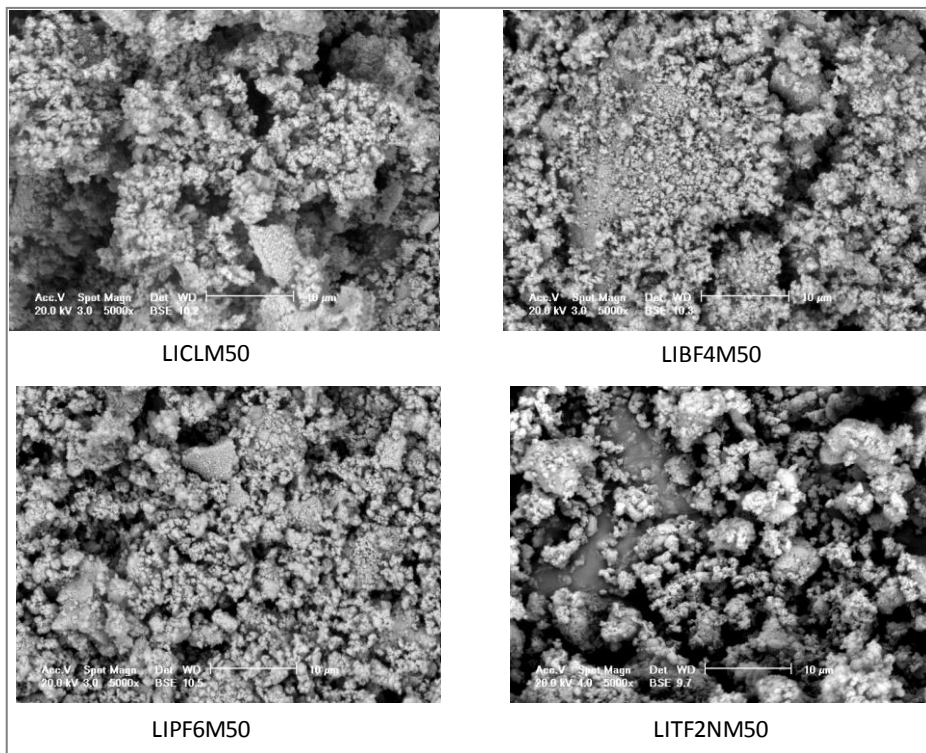


Figura 5.12. Micrografias dos LIs suportados em material mesoporoso MCM-41 na concentração de 50 %, com diferentes ânions, na ampliação de 5000x.

Observa-se na micrografia de LIBF4M50 que esta apresenta partículas maiores, com tamanho médio de 9,8 µm, e mais dispersas em relação aos demais

LIs suportados, e que LITF2NM50 com tamanho médio de 5,0 μm , constitui-se por aglomerados. Não há como definir a presença do LI nestas imagens, porém pode-se concluir que o material mesoporoso teve modificação no tamanho das partículas e na aglomeração com interferência do ânion do LI.

Para confirmação se a estrutura do material mesoporoso MCM-41 manteve-se após a ancoragem do líquido iônico fez-se também análise por Difração de Raios-X, conforme a Figura 5.13 a seguir, que comparada com a imagem de Ciesla e Schüth(1999) mostra que a MCM-41 utilizada neste trabalho apresenta a morfologia descrita na referência citada.

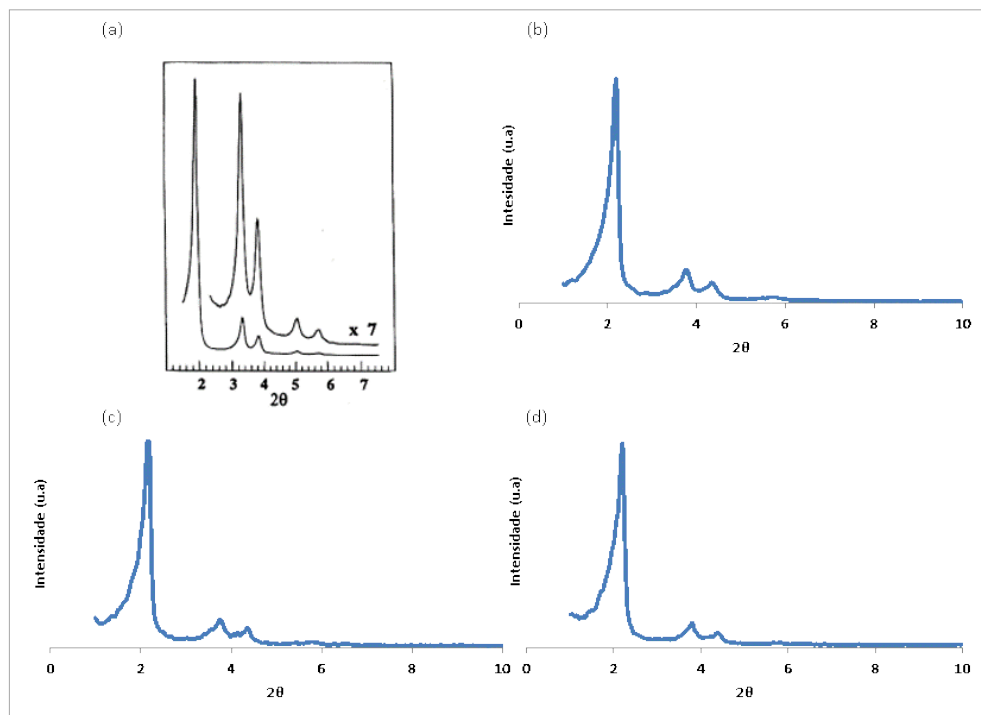


Figura 5.13. Imagens de DRX: (a) MCM-41 (Ciesla e Schüth,1999); (b) MCM-41; (c) LICLM50; (d) LITF2NM50.

Observa-se na figura acima que MCM-41 (b) apresenta uma estrutura ordenada e cristalina. MCM-41 mostra tipicamente de três a cinco reflexões, entre 2θ igual a 2° e 5° , estas reflexões são atribuídas ao arranjo hexagonal ordenado dos tubos paralelos de sílica e pode ser listado assumindo uma célula unitária hexagonal com planos (100), (110), (200), (210) e (300) (Ciesla e Schüth,1999).

A incorporação do líquido iônico não destruiu o suporte mesoporoso, uma vez que a estrutura para as amostras exemplificadas de LICLM50 (c) e de LITF2NM50

(d) não tiveram diferença nos difratogramas, logo a presença do LI neste suporte não muda sua estrutura. As imagens para amostras de LICLM20, LITF2NM20, LIBF4M50 e LIPF6M50, estão em anexo, pois a concentração do LI (20 ou 50 %) não mostrou diferença na estrutura e, com ânion $[\text{BF}_4]^-$ e $[\text{PF}_6]^-$ foi inconclusiva pela integridade das amostras.

Ao verificar as micrografias das amostras de LIs suportados em matriz xerogel, que foram sintetizadas com concentrações diferentes do LI $(\text{MeO})_3\text{SipmimTf}_2\text{N}$, observa-se que quanto maior a concentração de LI, mais as esferas de xerogel se rompem, demonstrando que há uma quantidade ideal de LI que possa ser imobilizada neste tipo de matriz e, seria no máximo até 20 %. A Figura 5.14 ilustra micrografias para LITF2NX com diferentes concentrações do LI usado como precursor na síntese *via* sol-gel.

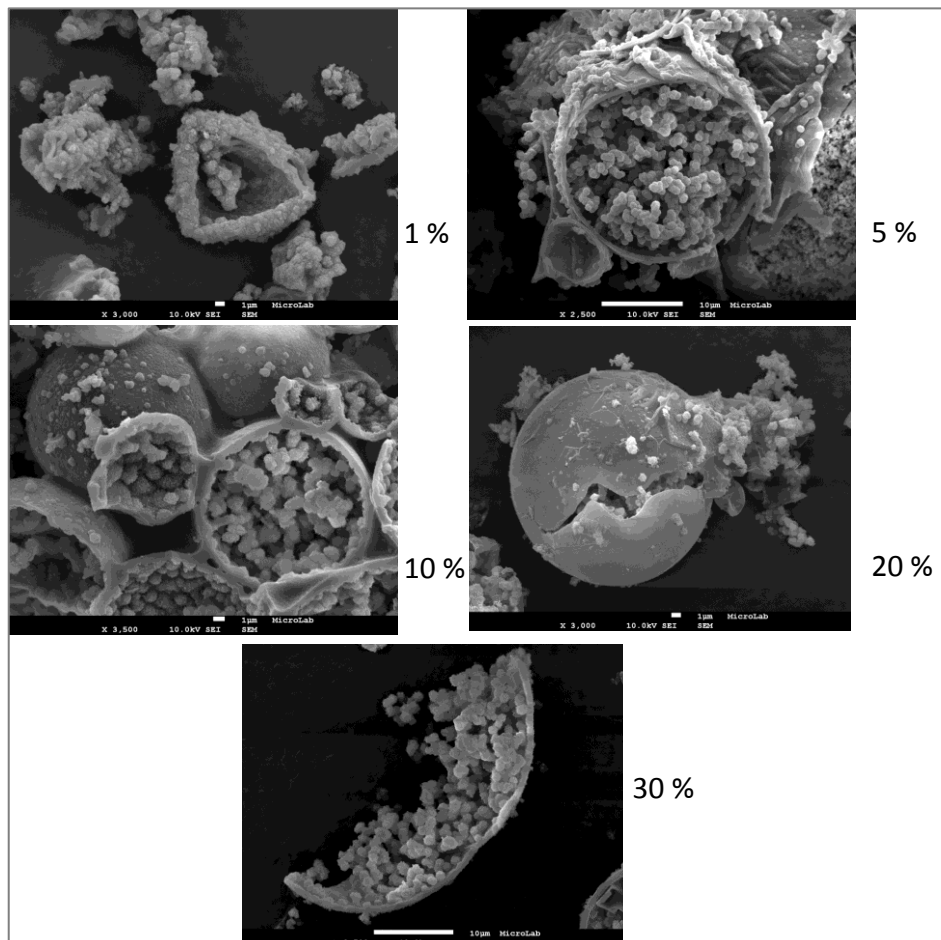


Figura 5.14. Micrografias de LITF2NX suportado em xerogel com diferentes concentrações, na ampliação de 3000x.

A partir das imagens ilustradas na Figura 5.14 se pode constatar que quando se utilizou uma quantidade de 1 % de LI $(\text{MeO})_3\text{SipmimTf}_2\text{N}$ como precursor não foi suficiente para formar as esferas características da matriz xerogel. Porém, à medida que se aumenta a concentração do LI para 5, 10 e 20 % se pode observar uma melhor formação das microesferas de xerogel. Enquanto que, quando a carga de LI é de 30 %, as esferas parecem estourar o que pode significar uma excedente concentração de LI como precursor da síntese.

Estas imagens de microscopia para os LIs suportados em xerogel evidenciam uma característica peculiar dos líquidos iônicos, de serem materiais surfactantes, ou seja, possuem a propensão de se concentrar ou de se adsorver em interfaces e de formar agregados coloidais em concentrações baixas numa solução. Isto ocorre pela formação de micelas, uma vez que possuem estrutura anfifílica, parte hidrofílica chamada comumente de cabeça-polar e parte hidrofóbica (cauda) constituída por cadeias carbônicas ou siloxânicas (Galgano, 2012).

Galgano (2012) estudou as propriedades micelares de líquidos iônicos tensoativos catiônicos, formados por cátion 1,3-dialquilimidazólio e, seus resultados mostraram que ligações de hidrogênio (devido ao H2 ácido do anel imidazólio) e as interações hidrofóbicas são relevantes para a formação de micelas. Neste trabalho, observou-se que os LIs $(\text{MeO})_3\text{SipmimCl}$ e $(\text{MeO})_3\text{SipmimTf}_2\text{N}$ agiram como surfactantes na síntese *via* sol-gel, ocasionando a formação de micelas esféricas, comum para tensoativos iônicos.

Medidas de tamanho das partículas foram realizadas para o entendimento quanto a adsorção de CO_2 nas amostras de LIs suportados, pois uma amostra com tamanho de partícula menor teria melhor capacidade de capturar CO_2 (Pribyl, Weishauptova e Kolar, 2009; Zhu et al. 2010; Lee et al. 2013). A Figura 5.14 apresenta os dados de tamanho médio das partículas.

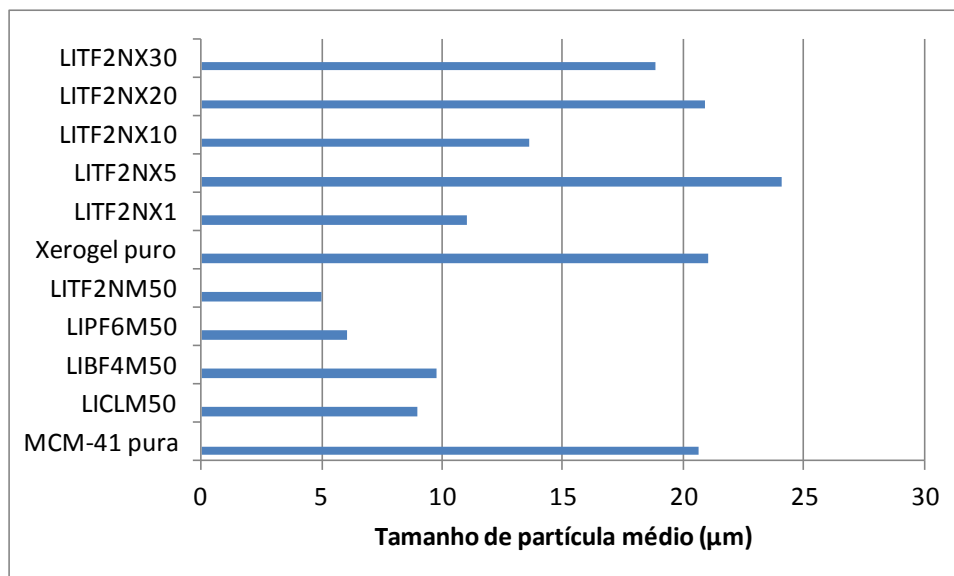


Figura 5.14. Distribuição do tamanho médio das partículas.

Nota-se que o tamanho médio das partículas dos suportes MCM-41 e o xerogel sem LI apresentam tamanho semelhantes, em torno de 20 μm. Todas as amostras de LI suportados em MCM-41 tiveram uma diminuição significativa no tamanho da partícula. Xu e co-autores (2003) que suportaram polietilenoimina (PEI) em MCM-41 também observaram diminuição no tamanho das partículas após a incorporação do polímero nos canais do material mesoporoso, o que na opinião dos autores, pode significar uma dispersão uniforme de PEI na superfície do suporte.

Já para as amostras de xerogel com diferentes concentrações de LI imobilizado (de 1 a 30 %), somente LITF2NX5, com 5 % de LI, é que apresentou maior tamanho de partícula em comparação com a matriz sem LI, as demais amostras também tiveram diminuição no tamanho das partículas como para o suporte mesoporoso. Neste sentido, se espera que os Lis suportados apresentem maior adsorção de CO₂ do que teriam os adsorventes sem LI.

5.2 Adsorção de CO₂ em Líquidos Iônicos Suportados

Após a caracterização dos materiais quanto à verificação se os Lis sintetizados foram devidamente imobilizados nos suportes, fez-se a caracterização das propriedades físicas e, a seguir, a etapa de testes de adsorção de CO₂ e a

utilização destes materiais como catalisadores na síntese do carbonato de propileno *via* CO₂.

A fim de relacionar a influência das propriedades físicas do material, como a área específica e o volume de poros do adsorvente na capacidade de adsorção de CO₂ foram realizadas análises de adsorção física de N₂. Estes dados estão apresentados na Tabela 5.5.

Tabela 5.5. Área específica, volume e tamanho de poro para os LIs immobilizados e os suportes puros.

Amostras	Área Específica - BET (m ² /g)	Volume do poro (cm ³ /g)	Tamanho do poro - BET (Å)
MCM-41	841,76	0,952	45,24
LICLM50	239,51	0,318	53,07
LITF2NM50	233,75	0,249	42,62
LIPF6M50	120,70	0,262	86,81
LIBF4M50	9,39	0,048	204,65
Xerogel	9,08	0,016	71,37
LITF2NX20	4,16	0,008	74,84
LITF2NX40	1,29	0,002	48,73

A partir destes dados pode-se constatar que a área específica da MCM-41 diminui em torno de 70 % com a imobilização de LI (MeO)₃SipmimCl e, quando da troca do ânion, a área diminui ainda mais, chegando aos 9,39 m²/g para LIBF4M50. Isto quer dizer que o LI recobre a superfície do material mesoporoso MCM-41 e também penetra nos poros do material, pois o volume do poro também diminui na mesma ordem (aprox. 66 % quando da incorporação de LICIM50 e, mais de 90 % para LIBF4M50).

Esta mesma diminuição também é observada nos dados para o suporte xerogel, com a imobilização do (MeO)₃SipmimTf₂N, diminuem a área específica e o volume dos poros para as concentrações testadas de 20 e 40 % de LI.

Quanto às isotermas de adsorção de N₂ dos suportes e um exemplo típico para os LIs immobilizados podem ser visualizadas na Figura 5.15.

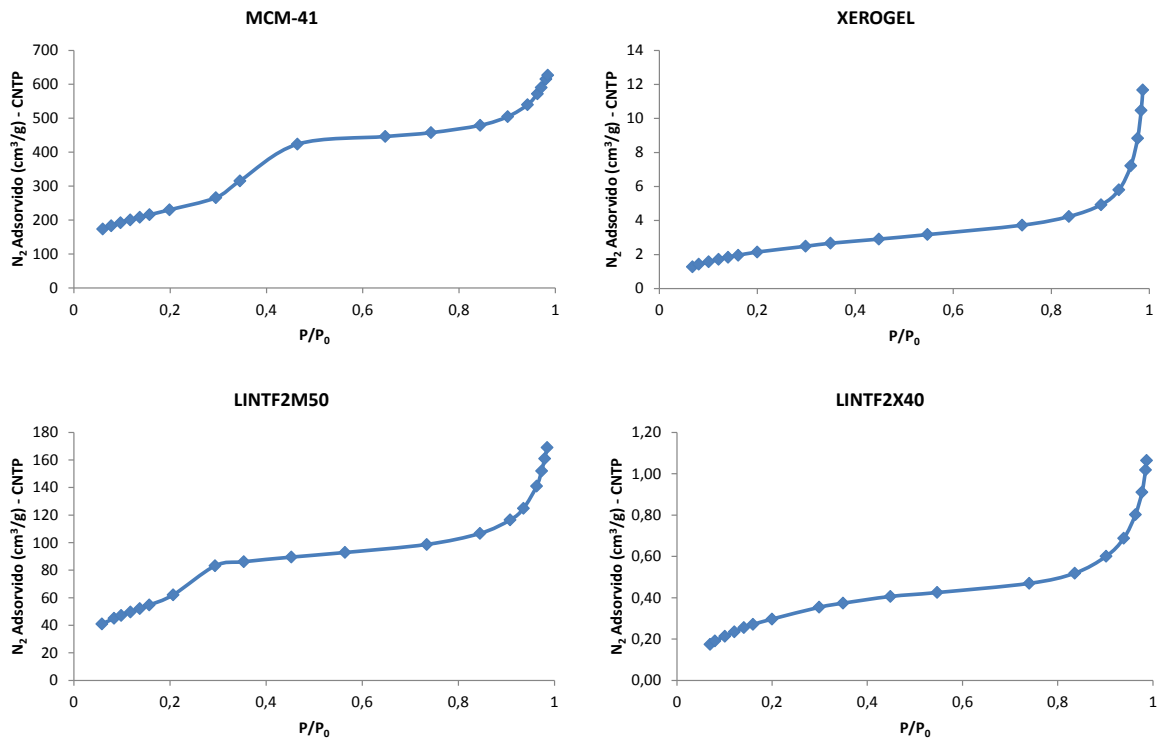


Figura 5.15. Isotermas de adsorção física de Nitrogênio.

A partir dos gráficos acima se pode constatar que para o suporte mesoporoso MCM-41 e para os LIs nele immobilizados as isotermas são do *tipo IV*, correspondente a uma adsorção preferencialmente por condensação capilar, com formação de multicamadas o que conduz a saturação e, para o xerogel e os LIs immobilizados neste as isotermas são do *tipo II*, pois inclui também a condensação capilar e a partir do ponto de inflexão da curva a adsorção se dá em camadas múltiplas.

Os estudos de adsorção de CO_2 foram realizados com os LIs suportados em material mesoporoso com diferentes ânions com concentração teórica de 20 % e 50 %, após seguiu-se com os experimentos com os LIs em xerogel com concentração teórica de 20 e 40 %. Para os cálculos de adsorção em excesso e absoluta a partir dos dados da PTGA, utilizaram-se densidades das amostras realizadas por Picnometria a He, conforme a Tabela 5.6 e, para MCM-41 o valor especificado pelo fabricante ($\rho = 0,34 \text{ g/cm}^3$).

Tabela 5.6. Densidade e volume determinados por Picnometria a He.

Composto	V (cm^3)	ρ (g/cm^3)
LICLM50	0,530	1,924
LIBF4M50	1,260	2,115
LIPF6M50	0,717	1,913

LITF2NM50	0,845	1,493
LICLX20	Não determinado	Não determinado
LITF2NX20	0,054	3,120

Os resultados representados em termos de adsorção em excesso e adsorção absoluta podem ser visualizados nos gráficos pressão vs g CO₂/g adsorvente ilustrados na Figura 5.16.

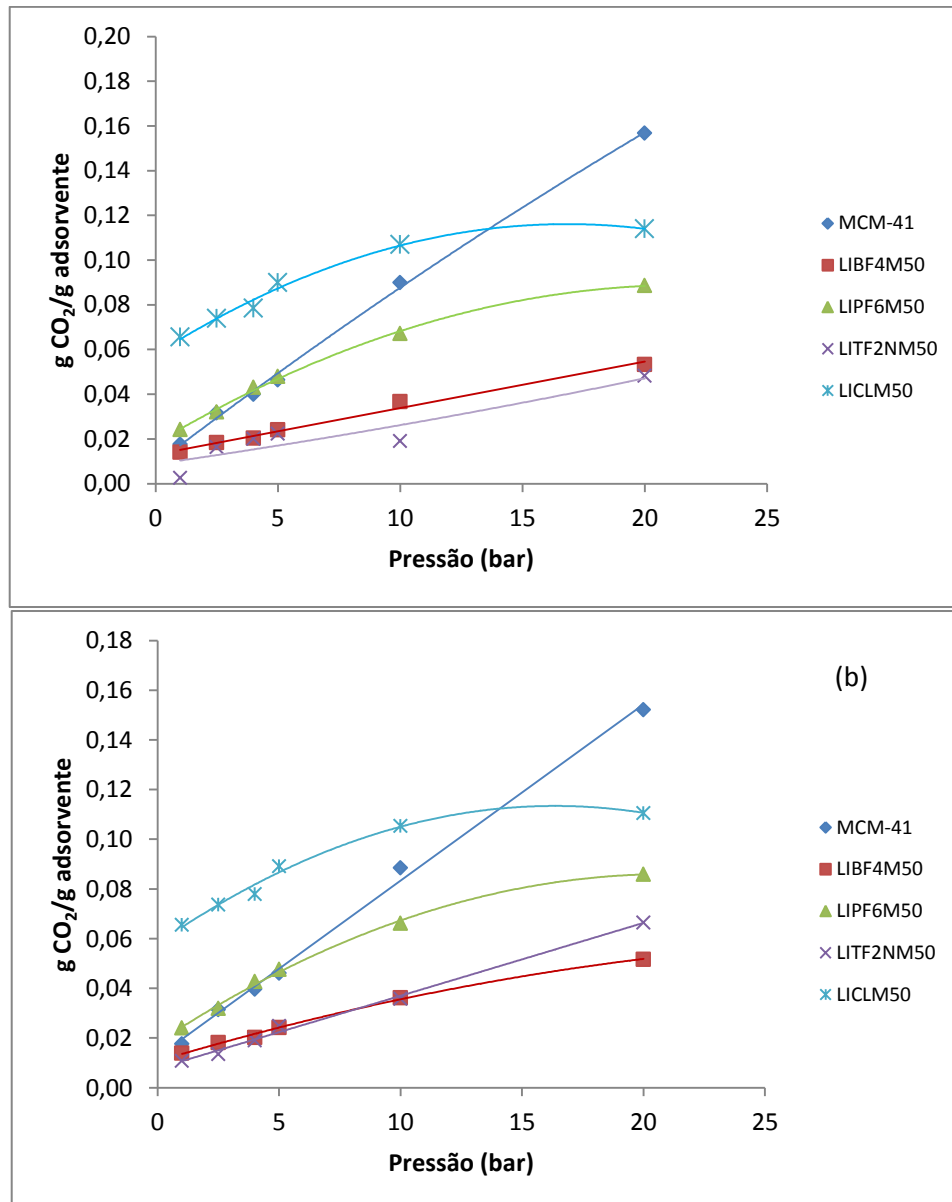


Figura 5.16. Curvas de adsorção de CO₂ para Lis em MCM-41: (a) absoluta e (b) excesso.

Os resultados expressos em adsorção em excesso e absoluta visivelmente não demonstram diferença significativa, contudo quando se representa esta diferença numericamente é possível verificar que há um ligeiro aumento nos valores

de adsorção conforme o aumento da pressão, mas esta diferença é mínima (ver Tabela 5.7); por exemplo, a 1 bar a diferença é de 0,15 % e, a 30 bar é de 4,6 %, independente da amostra. Este percentual de diferença seria mais evidente em condições de pressão mais elevadas e, a informação que se constata a partir destes resultados é que esta diferença é sempre igual numa dada pressão.

Tabela 5.7. Valores de adsorção em excesso e absoluta pela PTGA a 25 °C em LIs em MCM-41.

Pressão (bar)	Diferença entre mCO ₂ excesso e absoluta				% diferença			
	MCM-41	LIBF4M50	LIPF6M50	LITF2NM50	MCM-41	LIBF4M50	LIPF6M50	LITF2NM50
1	1,10E-06	5,46E-07	1,65E-06	1,03E-06	0,15	0,15	0,15	0,15
2,5	4,96E-06	1,79E-06	5,50E-06	3,23E-06	0,37	0,37	0,37	0,37
4	1,01E-05	3,21E-06	1,19E-05	7,37E-06	0,59	0,59	0,59	0,59
5	1,40E-05	ND	1,58E-05	1,14E-05	0,70	ND	0,70	0,70
10	5,49E-05	1,40E-05	4,49E-05	3,37E-05	1,42	1,42	1,42	1,42
20	1,98E-04	4,22E-05	1,23E-04	1,32E-04	2,95	2,95	2,95	2,95
30	4,59E-04	ND	ND	ND	4,61	ND	ND	ND

ND – não determinado.

Através dos gráficos da Figura 5.16 é possível perceber que até 10 bar os resultados para os LIs suportados são semelhantes a MCM-41 pura, sendo o LICLM50 superior aos demais, porém a 20 bar MCM-41 atinge valores maiores de CO₂ adsorvido, verificando-se a influência da área específica na capacidade de adsorção de CO₂.

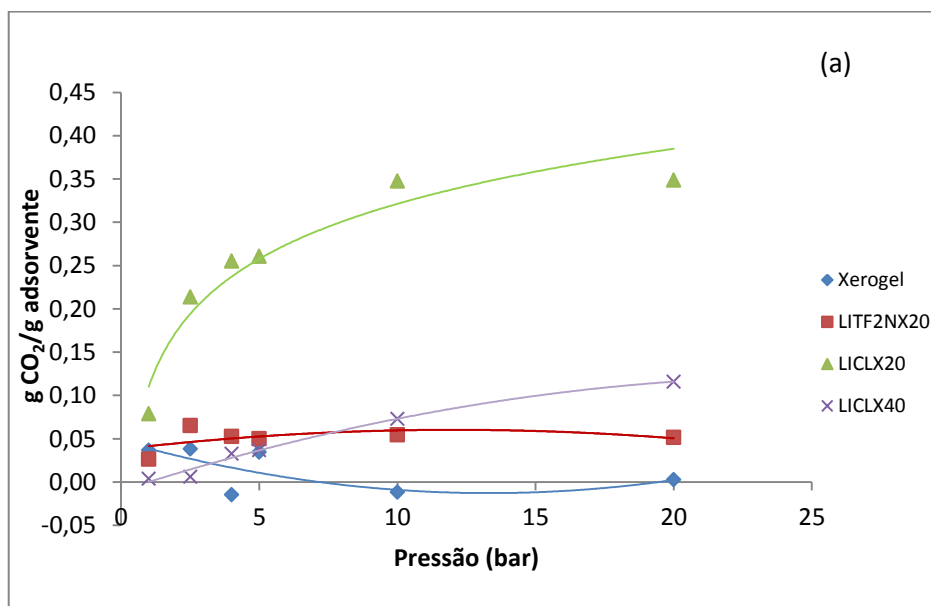
Resultado corroborado quando se observa os valores de adsorção que para os ânions fluorados, [PF₆]⁻ e [Tf₂N]⁻ que são descritos em trabalhos anteriores como ânions que apresentam ótimos resultados para captura de CO₂, sem estarem suportados. Entretanto a amostra com maior valor de adsorção possui o ânion [Cl]⁻, este resultado pode ser explicado pelo tamanho do ânion, que por ser menor que os fluorados, não diminuiu tanto a superfície do suporte. Os dados da Tabela 5.5 mostram que a área específica para LICLM50 é a maior depois de MCM-41 puro, com valor de 239, 5 m²/g enquanto que LIBF4M50 apresentou uma área de 9,39 m²/g e conseqüentemente demonstrou a menor capacidade de adsorver o CO₂.

Outro ponto a destacar é que o percentual de LI no suporte é teoricamente de 50 %, pois foi imobilizado para que agisse como solvente físico contribuindo na ação adsorvente do material mesoporoso. Por isso era esperada uma atuação benéfica

do LI, uma vez que sozinho tem potencial para solubilizar o CO_2 . Porém o que se pode observar é que ocorreu uma diminuição no volume dos poros do material mesoporoso MCM-41 pelo LI comprometendo sua função adsorvente.

Com base nos dados de volume de poros da Tabela 5.5 vemos novamente que LICLM50 apresenta o maior volume de poros depois de MCM-41, $0,318 \text{ cm}^3/\text{g}$ que é amostra com melhor resultado para captura de CO_2 , enquanto o pior resultado é atribuído a amostra de LIBF4M50 com volume de poro igual a $0,048 \text{ cm}^3/\text{g}$.

As curvas de adsorção de CO_2 em amostras de LIs suportados em xerogel também são bastante semelhantes para adsorção absoluta e em excesso, portanto cabe discutir apenas em termos da adsorção absoluta (Figura 5.17).



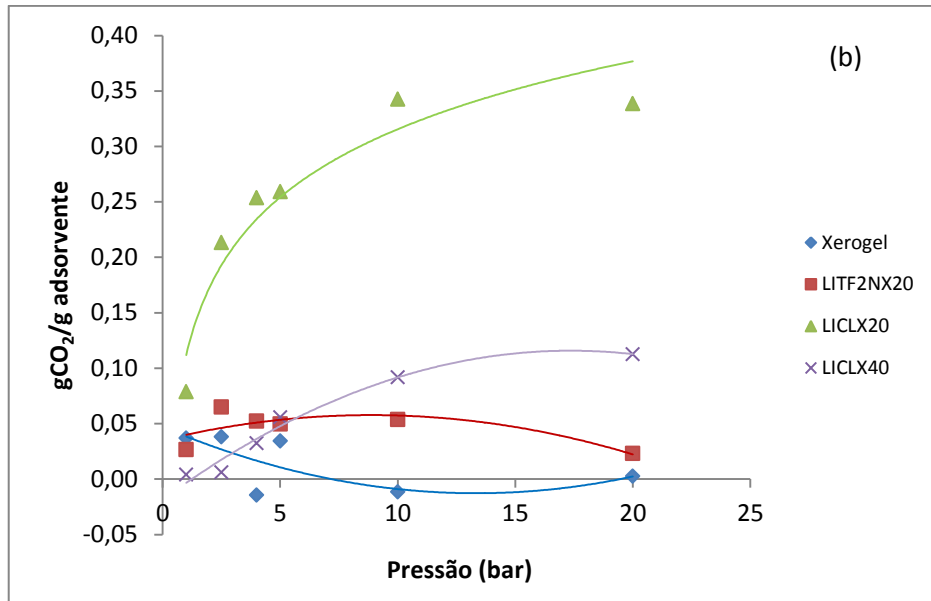


Figura 5.17. Curvas de adsorção de CO₂ para LIs em xerogel (a) absoluta e (b) excesso.

Pode-se verificar que a amostra de LICLX20 apresenta maior capacidade de adsorver o CO₂, atingindo um valor de 0,35 g CO₂/ g adsorvente em 10 bar. A amostra com o mesmo LI, porém com maior concentração imobilizada, LICLX40, teve um quinto do desempenho com valor de 0,07 g CO₂/ g adsorvente na mesma pressão, o que indica que aumentar a quantidade de LI imobilizada no suporte dificulta a capacidade de adsorção, pois pode causar tanto um entupimento de poros do sólido quanto deixar o LI preso e sem mobilidade ou volume livre para adsorver o CO₂.

Zhi-Lin *et al.* (2013) observaram o mesmo efeito ao realizarem a ancoragem de amina e polietilenoimina em MCM-41 com concentrações de 10 %, 20 %, 40 % e 50 %. Os maiores valores para adsorção de CO₂ nestes materiais foram com concentração de 40 % de material imobilizado, pois a capacidade de adsorção de CO₂ sobre MCM-41 modificada com amina é proporcional ao número de grupos amina acessíveis nos poros ou na superfície antes de atingir um valor máximo. Quando a superfície interna é totalmente ocupada, o excesso de moléculas de amina será adsorvido no exterior da superfície de MCM-41. Como resultado, a difusão de CO₂ para os poros é impedida devido ao impedimento estérico (Zhi-Lin *et al.*, 2013).

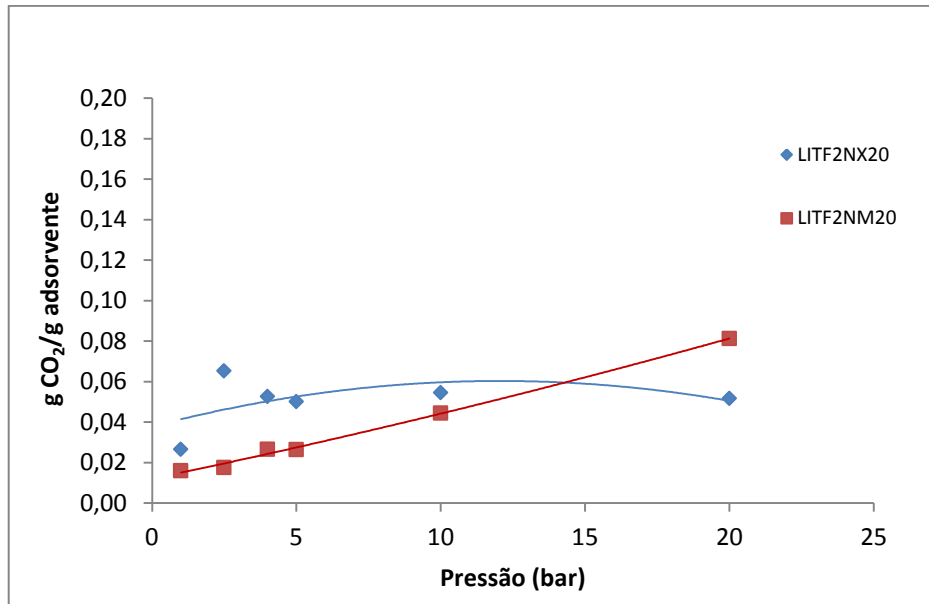


Figura 5.18. Efeito do suporte na adsorção de CO₂ com 20 % de LI em MCM-41 e xerogel.

Ao se comparar o efeito do suporte (Figura 5.18) na adsorção de CO₂ com amostras com mesmo LI em igual concentração, nota-se que a amostra em xerogel apresentou maiores valores de massa de CO₂ adsorvida 0,05 g CO₂/ g adsorvente para LITF2NX20 e 0,04 g CO₂/ g adsorvente para LITF2NM20 a 10 bar, porém a amostra em MCM-41 teve um comportamento linear e a medida em que pressão aumenta se vê uma tendência de um melhor desempenho, dobrando de valor e alcançando 0,08 g CO₂/ g adsorvente a 20 bar, enquanto que a amostra em xerogel manteve-se com 0,05 g CO₂/ g adsorvente.

Quando se analisa o gráfico de adsorção absoluta de Lis em MCM-41 na Figura 5.16 com o da Figura 5.17 de Lis em xerogel, verifica-se que o tipo de suporte parece não influenciar na capacidade de adsorção, pois apresentam valores semelhantes em torno de no máximo 0,10 g CO₂/ g adsorvente, com exceção da amostra de LICLX20 que atinge os 0,35 g CO₂/ g adsorvente, na qual destaca-se a influência do LI que está suportado pois admite-se que o ânion [Cl⁻] por ser menor e a baixa concentração deste de 20 %, não obstruem os poros do suporte causando assim melhor capacidade de adsorção. Portanto não se vê efeito do suporte, mas somente do LI que ali se encontra.

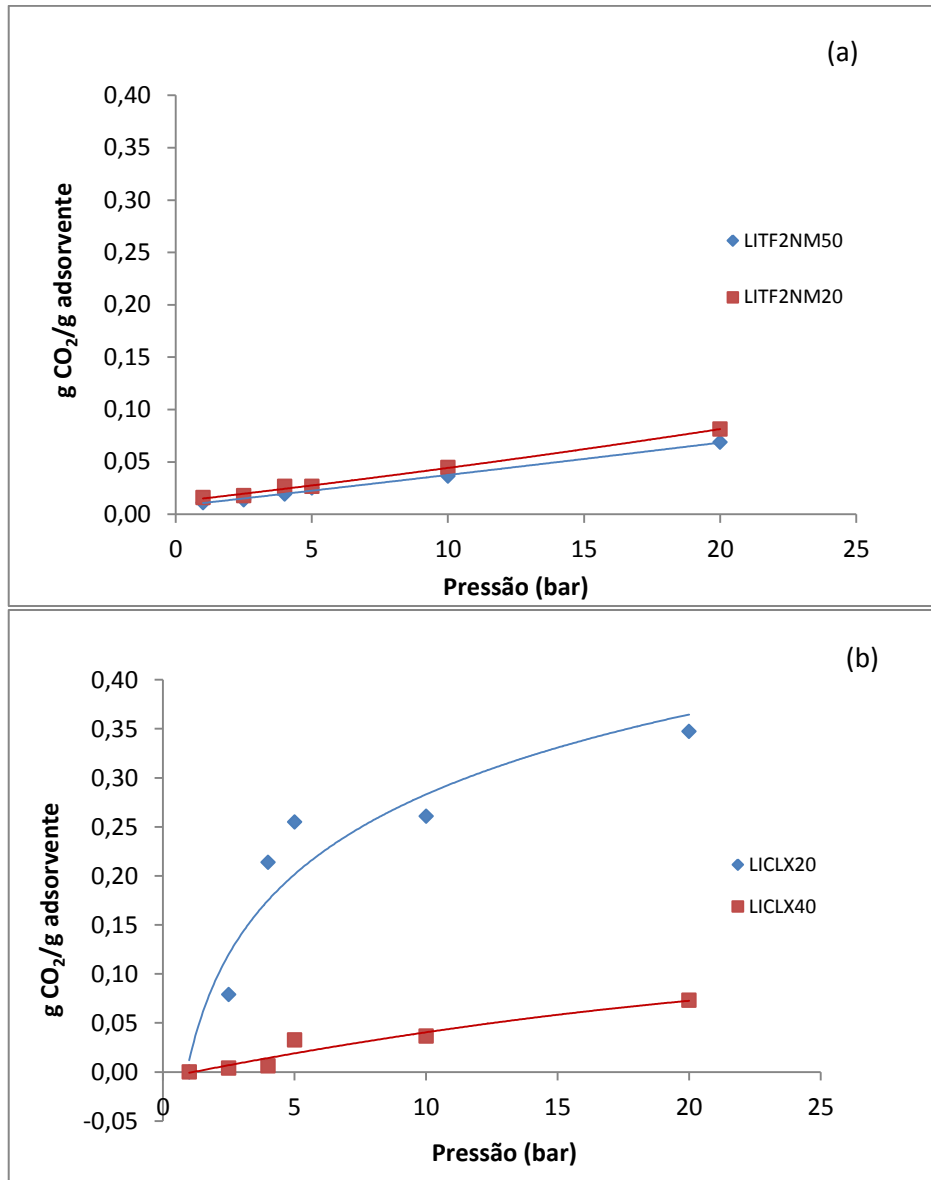


Figura 5.19. Comparação das diferentes concentrações de LI em (a) MCM-41 e (b) xerogel.

A concentração de LI imobilizado no suporte como já mencionado anteriormente apresenta um leve efeito desfavorável à adsorção, pois quanto maior a concentração de LI no suporte, menor é a massa adsorvida de CO₂ (Figura 5.19). Mas esse efeito não chega a causar grandes discrepâncias entre as amostras, apenas com exceção a LICLX20 que se destaca pela curva de adsorção ascendente.

Comportamento similar foi observado com a incorporação de aminas em zeólitas. Xu e colaboradores (2009) estudaram a adsorção de CO₂ em β -zeólita carregada com monoetanolamina (MEA) e verificaram que quanto maior a

concentração de MEA (de 5 a 60 %) incorporada na zeólita menor foram os valores de área específica e de volume dos poros (Figura 5.20).

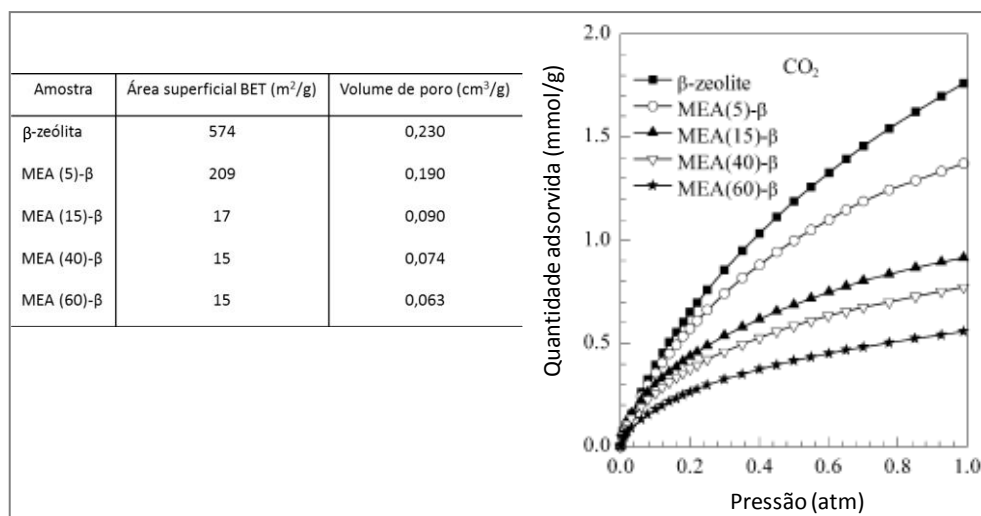


Figura 5.20. Estudo da incorporação de MEA em β-zeólita para adsorção de CO₂ (Xu et al., 2009).

Ao comparar os valores de adsorção de CO₂ da literatura para zeólitas e material mesoporoso carregados com amina ou polímero com os resultados deste trabalho, verifica-se que as publicações de Jadhav (2007) e Xu (2009) obtiveram valores de adsorção menores quando da incorporação da amina na zeólita, como são apresentados na Tabela 5.8.

Tabela 5.8. Comparação com a literatura dos valores de adsorção de CO₂ a 1 bar.

Amostra	g CO ₂ / g adsorvente	Temperatura	Referência
zeólita 13x	0,0550	30 °C	Jadhav, 2007
zeólita 13x (MEA 50 %)	0,0344	30 °C	Jadhav, 2007
β-zeólita	0,0770	30 °C	Xu, 2009
β-zeólita (MEA 40 %)	0,0308	30 °C	Xu, 2009
β-zeólita (MEA 60 %)	0,0220	30 °C	Xu, 2009
MCM-41	0,0273	25 °C	Xu, 2003
MCM-41 (PEI 50 %)	0,0329	25 °C	Xu, 2003
MCM-41	0,0176	25 °C	este trabalho
LIBF4M50	0,0140	25 °C	este trabalho
LIPF6M50	0,0241	25 °C	este trabalho
LITF2NM50	0,0109	25 °C	este trabalho
LICLM50	0,0655	25 °C	este trabalho
Xerogel	0,0369	25 °C	este trabalho
LICLX20	0,0789	25 °C	este trabalho
LICLX40	0,0040	25 °C	este trabalho
LITF2NX20	0,0265	25 °C	este trabalho

Para condições de pressão de 1 bar e temperatura de 25 °C, observa-se que líquidos iônicos ancorados em MCM-41 apresentam resultados diferentes mediante o ânion do LI, todos com a concentração de 50 % no material mesoporoso. A amostra de LICLM50 apresentou a maior capacidade de adsorção em relação a MCM-41 pura e LITF2NM50 tem valor ligeiramente abaixo.

O resultado para LITF2NM50, com ânion $[Tf_2N]^-$, muito relatado com preferencial afinidade com o CO_2 apresentou baixo desempenho, o que pode ser explicado pelo tamanho e natureza do ânion, que apresenta uma estrutura e volume grandes além de um caráter hidrofóbico, que dificultaria sua interação com o suporte, não penetrando nos poros, mas sim cobrindo sua superfície (Wei et al., 2009).

Para comparação dos valores encontrados neste trabalho para os LIs imobilizados em MCM-41 e xerogel, a 1 bar, veja a Tabela 5.9 a seguir.

Tabela 5.9. Comparação de valores de adsorção de CO_2 a 1 bar.

Amostra	g CO_2/ g adsorvente
MCM-41	0,018
LIBF4M50	0,014
LIPF6M50	0,024
LITF2NM20	0,016
LITF2NM50	0,011
LICLM50	0,066
Xerogel	0,037
LICLX20	0,079
LICLX40	0,004
LITF2NX20	0,027

Os melhores resultados de adsorção de CO_2 a 1 bar são para as amostras de LICLM50 (0,066 g) em MCM-41 e para LICLX20 (0,079 g) em xerogel, estes resultados podem ser explicados pelo tamanho do ânion, já que $[Tf_2N]^-$ é um ânion maior que $[Cl]^-$, o que pode explicar uma possível obstrução de poros. Novamente destaca-se que a amostra de LICLM50 teve também a maior área específica e volume de poros, o que agregou em melhor capacidade de adsorver CO_2 .

Os resultados de adsorção de CO₂ com líquidos iônicos suportados apontam para um papel diferente do ânion, quando comparados aos valores de adsorção obtidos para líquidos iônicos não suportados. Para os materiais suportados, o impedimento estérico parece ter um efeito importante, causando decréscimo nos valores de adsorção para ânions mais volumosos em relação ao ânion [Cl]⁻. Uma comparação de valores de sorção de CO₂ (25 °C, 1 bar) para LIs não suportados e os deste trabalho é proposta na Figura 5.21.

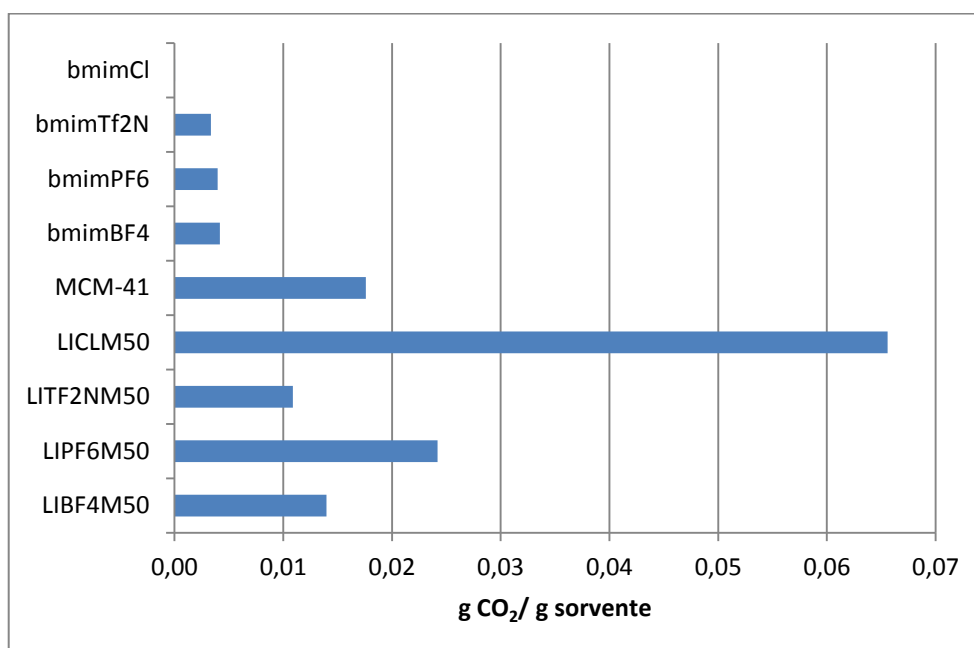


Figura 5.21. Valores de sorção de CO₂ (25 °C, 1 bar) para comparação entre LIs suportados ou não.

Verifica-se que a capacidade de sorção de CO₂ em líquidos iônicos suportados é maior em relação aos LIs não imobilizados, sendo que apresentam 50 % de LI incorporado ao sólido. Observa-se também que os LIs imobilizados em MCM-41 tiveram resultado superior ao do suporte mesoporoso puro. Acredita-se em um efeito sinérgico, visto que o LI puro tem a capacidade de absorção como solvente físico e o sólido MCM-41 tem a capacidade de adsorção como adsorvente físico, ou seja, imobilizar líquidos iônicos com capacidade para captura beneficiou de maneira significativa a sorção de CO₂.

5.3 Conversão de CO₂ com Catalisada por Líquidos Iônicos Suportados

As reações de cicloadição tiveram testadas as condições de temperatura, tempo e pressão de CO₂. Também foram testados o uso de co-catalisador metálico, o efeito da concentração e do ânion do LI suportado na atividade catódica.

Fez-se a caracterização por espectroscopia de infravermelho das amostras de carbonato de propileno obtidas das reações, onde podem ser vistos exemplos na Figura 5.22.

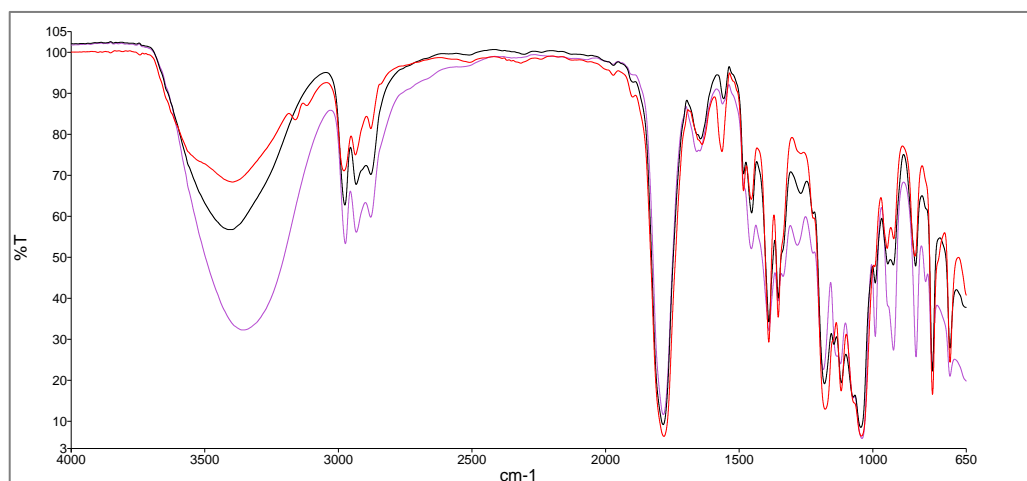


Figura 5.22. Espectro de IV de carbonato de propileno para entrada 2 (lilás), entrada 3 (preto) e entrada 4 (vermelho) da Tabela 5.10.

As bandas características do carbonato de propileno (conforme espectro padrão na Figura 5.23) estão bem evidentes em 1800, na região de 1400, também na região entre 1200 a 1000 e em torno de 800 cm⁻¹ nos três espectros tomados como exemplos, porém para entrada 4 (vermelho) está melhor resolvido.

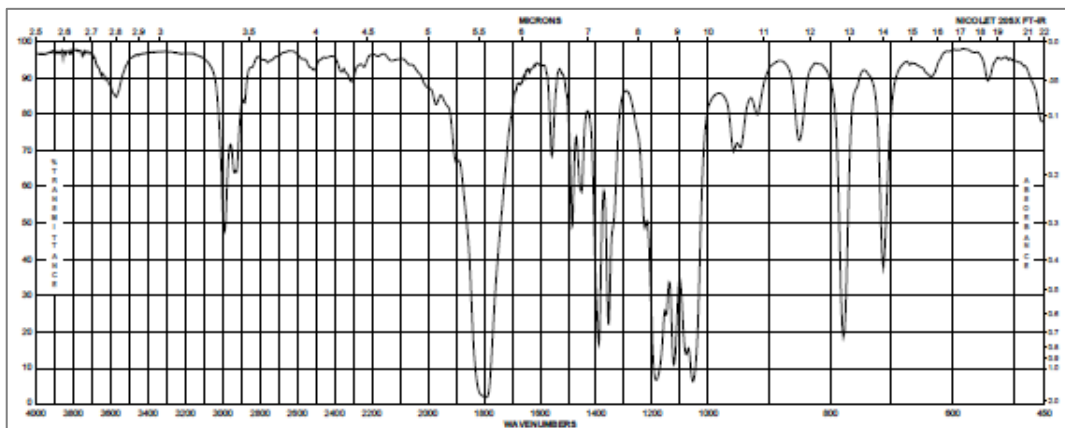


Figura 5.23. Espectro de IV padrão para carbonato de propileno obtido de Sigma-Aldrich.

A seletividade do carbonato de propileno foi avaliada através da cromatografia gasosa e um cromatograma típico é apresentado na Figura 5.24.

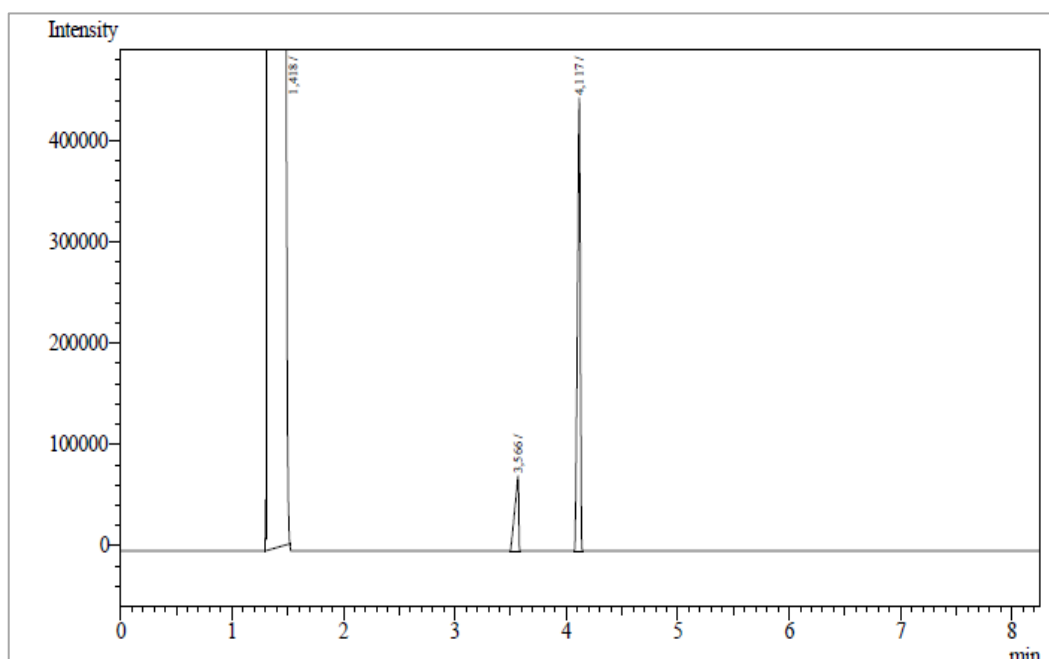


Figura 5.24. Cromatograma para carbonato de propileno.

Os tempos de retenção observados correspondem ao éter etílico (solvente utilizado como eluente) em 1,4 min, ao padrão interno de acetofenona em 4,1 min e, por último o pico de carbonato de propileno em 3,5 min. A partir dos dados de seletividade da Tabela 5.10 é possível constatar que foi mais seletiva a entrada 4, com 75 % para carbonato de propileno, portanto as condições reacionais da entrada 4 de 110 °C, 6h, 40 bar e com 2,5 % mmol de catalisador foram designadas como padrão para comparação com os demais testes.

Tabela 5.10. Resultados cicloadição para entradas de 1 a 4.

Entrada	Catalisador	m cat	m cocat	T (° C)	P CO ₂ (bar)	t (h)	Conversão (%)	Seletividade (%)	TON	TOF/h ⁻¹
1	MCM-41 puro	0,42	/	110	40	6	0,0	0,0	0,0	0,0
2	(MeO) ₃ SipmimCl	0,42	/	110	40	6	79,7	16,0	53,1	8,9
3	LiCLM50	0,42	/	110	40	6	39,3	96,0	39,3	6,5
4	LiCLM50	0,42	0,14	110	40	6	67,0	75,0	44,6	7,4

Primeiramente, se fez a reação catalítica somente com MCM-41, visando verificar seu comportamento nesta reação. Devido ser um aluminossilicato mesoporoso, não possui em sua estrutura nenhum elemento nucleófilo capaz de promover esta reação, além da acidez do material; se pode verificar na entrada 1 da Tabela 5.10 que a reação não ocorreu. Em seguida, a reação com o LI puro cloreto de 1-(trimetoxissilil)-propil-3-metilimidazólio foi feita com o intuito de, avaliar se o LI sozinho atua como um bom catalisador. A entrada 2 mostra que o LI apresentou uma atividade catalítica favorável com conversão de 79,7 % em comparação com os LIs suportados testados, entretanto a seletividade foi de apenas 16 %.

A adição de co-catalisador brometo de zinco (ZnBr₂) impulsionou significativamente a conversão de carbonato de propileno que aumentou de 39 % na entrada 3, sem o ZnBr₂, para 67 % na entrada 4 nas mesmas condições reacionais, porém a seletividade diminuiu de 96 % para 75 %, considerando a ação do co-catalisador na entrada 4. Estes resultados confirmam a atuação do brometo de zinco na abertura ácida do epóxido, facilitando o ataque nucleofílico no mecanismo ácido/base de Lewis da cicloadição.

Em relação à temperatura, testes em 110, 120 e 130, entradas 3, 5 e 6, respectivamente, mostraram resultados semelhantes na conversão em carbonato de propileno. Logo, o aumento na temperatura para a conversão não demonstrou grande efeito, visto que os valores ficaram entre 38 e 42 % com um aumento de 20 °C entre a temperatura final e a inicial, conforme a Tabela 5.11.

Tabela 5.11. Resultados cicloadição para variação da temperatura.

Entrada	Catalisador	m cat	m cocat	T (° C)	P CO ₂ (bar)	t (h)	Conversão (%)	Seletividade (%)	TON	TOF/h ⁻¹
3	LiCLM50	0,42	/	110	40	6	39,3	96,0	39,3	6,5
5	LiCLM50	0,42	/	120	40	6	38,6	52,7	15,4	2,6
6	LiCLM50	0,42	/	130	40	6	41,9	38,5	16,8	2,8

Com aumentos graduais de 10 °C na temperatura, entre as entradas de 3 a 6, a seletividade diminuiu de 96 % na entrada 3 (110 °C) para 38,5 % na entrada 6 (130 °C); portanto o aumento da temperatura foi prejudicial a formação do carbonato de propileno puro.

Além disso, foram avaliadas variações de pressão de CO₂, 40 bar, 25 bar e 30 bar, entradas 7, 8 e 9, respectivamente, na qual se verifica que com uma diminuição de 15 bar (entrada 8 em relação a entrada 7) a conversão decai de 61 % para 57 %, porém ao diminuir a pressão em 10 bar (entrada 9), a conversão aumenta, passando de 61 % a 40 bar para 64 % a 30 bar, chegando-se a um valor ideal de pressão de CO₂ para o favorecimento do produto, de maneira a reduzir a quantidade de gás, conforme a Tabela 5.12.

Tabela 5.12. Resultados cicloadição para variação da pressão inicial de CO₂.

Entrada	Catalisador	m cat	m cocat	T (° C)	P CO ₂ (bar)	t (h)	Conversão (%)	Seletividade (%)	TON	TOF/h ⁻¹
7	LiCLM50	0,42	0,14	130	40	6	61,0	77,0	40,7	6,8
8	LiCLM50	0,42	0,14	130	25	6	56,7	77,0	37,8	6,3
9	LiCLM50	0,42	0,14	130	30	6	64,2	82,0	42,8	7,1

As variações de pressão de CO₂ de 40 bar, 25 bar e 30 bar, entradas 7, 8 e 9, respectivamente, não foram tão significativas nos resultados de seletividade, os valores para as entradas 7 e 8 foram de 77 % e para entrada 9 de 82 %, respectivamente, ou seja, uma alteração de 15 bar na pressão não influenciou na seletividade porém um aumento de 5 bar aumentou levemente o resultado de seletividade.

O tempo foi avaliado em três condições: 8 h, 6 h e 4 h, nas entradas 11, 09 e 10, respectivamente, e se observa que com 6 h de reação o resultado é superior, com conversão de 64,2 % e seletividade de 82 %, conforme a Tabela 5.13.

Tabela 5.13. Resultados cicloadição para variação do tempo.

Entrada	Catalisador	m cat	m cocat	T (° C)	P CO ₂ (bar)	t (h)	Conversão (%)	Seletividade (%)	TON	TOF/h ⁻¹
9	LiCLM50	0,42	0,14	130	30	6	64,2	82,0	42,8	7,1
10	LiCLM50	0,42	0,14	130	30	4	59,7	61,0	39,8	9,9
11	LiCLM50	0,42	0,14	130	30	8	38,8	68,0	25,9	3,2

Grande parte das publicações que descrevem reações de cicloadição com epóxidos e CO₂ relata um tempo de 6 h como ideal, por exemplo, para Peng Deng (2001) utilizando bmimBF₄ como catalisador obtém uma conversão de 100 % em condições reacionais de 110 °C, 6 h e 25 bar. He et al. (2007) para reação a 115 °C, 6 h e 50 bar apresenta uma conversão de 99,1 % empregando polianilina/HI como catalisador; ambos sem auxílio de co-catalisador metálico.

Quanto ao efeito do ânion dos líquidos iônicos imobilizados em MCM-41 com quatro ânions diferentes: [Cl]⁻, [BF₄]⁻, [PF₆]⁻ e [Tf₂N]⁻, verifica-se que o LI com ânion [Cl]⁻ (entrada 4) apresentou o melhor resultado de conversão 67 %, seguido por LIBF4M50 (entrada 15), LIPF6M50 (entrada 16) e LITF2NM50 (entrada 13), em ordem decrescente para valores de conversão. A seletividade foi maior para amostra de LIPF6M50 com 79 %, seguida por LICLM50, LIBF4M50 e LITF2NM50, conforme os valores na Tabela 5.14.

Tabela 5.14. Resultados cicloadição para variação do ânion do LI.

Entrada	Catalisador	m cat	m cocat	T (° C)	P CO ₂ (bar)	t (h)	Conversão (%)	Seletividade (%)	TON	TOF/h ⁻¹
4	LICLM50	0,42	0,14	110	40	6	67,0	75,0	44,6	7,4
13	LITF2NM50	0,42	0,14	110	40	6	14,6	38,0	18,2	3,0
15	LIBF4M50	0,42	0,14	110	40	6	62,2	65,0	41,5	6,9
16	LIPF6M50	0,42	0,14	110	40	6	41,9	79,0	27,9	4,7

Avaliaram-se as concentrações de 20 e 50 % de LI suportados em MCM-41 para os pares de amostras: LICLM20 (entrada 12) e LICLM50 (entrada 4); LITF2NM20 (entrada 14) e LITF2NM50 (entrada 13). Observa-se que a conversão em carbonato de propileno foi mais eficaz com uma concentração maior de LI imobilizado, tanto para Lis com ânion [Cl]⁻ quanto para [Tf₂N]⁻, veja Tabela 5.15.

Tabela 5.15. Resultados cicloadição para variação da concentração do LI.

Entrada	Catalisador	m cat	m cocat	T (° C)	P CO ₂ (bar)	t (h)	Conversão (%)	Seletividade (%)	TON	TOF/h ⁻¹
4	LICLM50	0,42	0,14	110	40	6	67,0	75,0	44,6	7,4
12	LICLM20	0,42	0,14	110	40	6	41,3	47,0	51,6	8,6
13	LITF2NM50	0,42	0,14	110	40	6	14,6	38,0	18,2	3,0
14	LITF2NM20	0,42	0,14	110	40	6	7,9	0,0	9,8	1,6

Por último, testaram-se as amostras de LI imobilizados em xerogel, porém para estas amostras a massa de catalisador e co-catalisador foi um terço a menos

do que às testadas com LIs em MCM-41 devido a pouca quantidade disponível para os ensaios, e os resultados não foram satisfatórios, conforme a Tabela 5.16.

Tabela 5.16. Resultados cicloadição para LIs imobilizados em xerogel.

Entrada	Catalisador	m cat	m cocat	T (° C)	P CO ₂ (bar)	t (h)	Conversão (%)	Seletividade (%)	TON	TOF/h ⁻¹
17	LITF2NX20	0,16	0,06	110	40	6	19,8	40,0	24,8	4,1
18	LITF2NX40	0,17	0,07	110	40	6	traços	0,0	0,0	0,0

Frequentemente as publicações expressam os resultados das reações catalíticas em termos de TON (do inglês *turnover number*, n° de mols de substrato convertido/ mols de catalisador) e TOF (do inglês *turnover frequency*, corresponde ao TON por unidade de tempo); os resultados destes parâmetros para as reações de cicloadição estão expressos na Tabela 5.17. Os melhores resultados de TON e TOF correspondem às entradas 4, 9 e 15, onde valores ficaram em média de 43 para TON e 7,2 para TOF.

Tabela 5.17. Resultados cicloadição para valores de TON e TOF.

Entrada	Catalisador	m cat	m cocat	T (° C)	P CO ₂ (bar)	t (h)	Conversão (%)	Seletividade (%)	TON	TOF/h ⁻¹
4	LI CLM50	0,42	0,14	110	40	6	67,0	75,0	44,6	7,4
9	LI CLM50	0,42	0,14	130	30	6	64,2	82,0	42,8	7,1
15	LI BF4M50	0,42	0,14	110	40	6	62,2	65,0	41,5	6,9

Propõem-se dois mecanismos de cicloadição: um quando somente LI suportado é utilizado como catalisador, o ânion do LI comporta-se como um nucleófilo e atua na abertura do epóxido formando uma espécie oxi-aniônica; primeiro o carbono menos impedido é atacado pelo ânion e, em seguida o alcóxido resultante é protonado, ver Figura 5.25 (a) (Comin, 2010). E outro, quando o co-catalisador ZnBr₂ é empregado na síntese, o epóxido é atacado pelo nucleófilo no carbono mais impedido e um efeito sinérgico entre LI/ácido de Lewis para a abertura do anel epóxido resulta da nucleofilicidade do ânion do LI e da eletrofilicidade do ZnBr₂, conforme o esquema (b) (Zhang *et al.*, 2013).

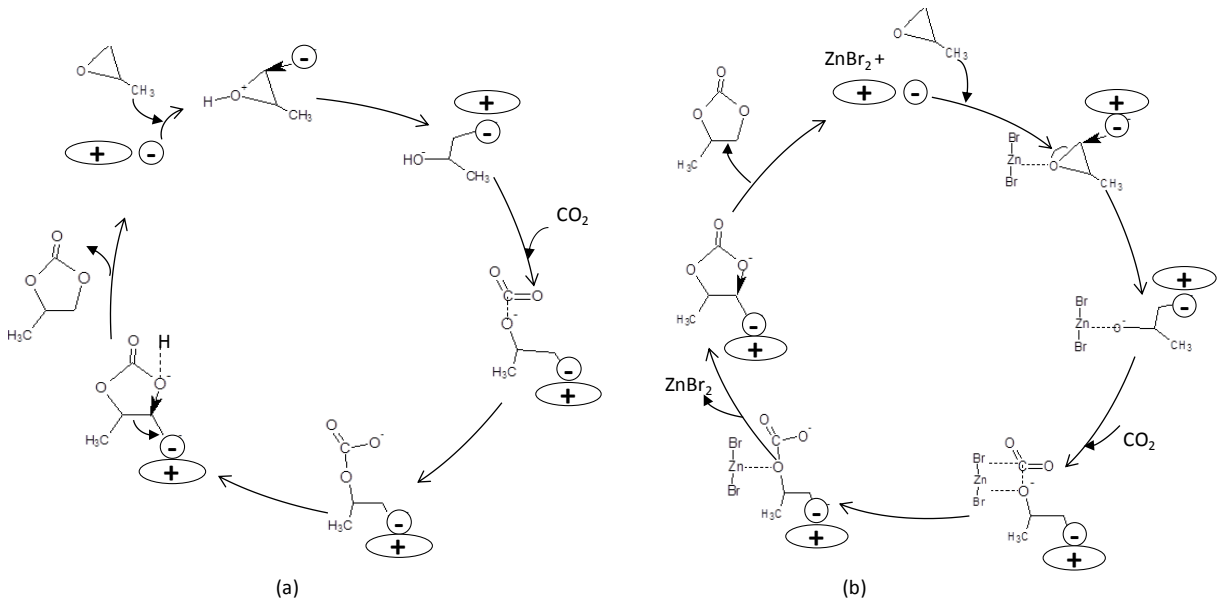


Figura 5.25. Mecanismos de cicloadição para: (a) LI suportado; (b) LI suportado + ZnBr_2 .

Também foi avaliado o reciclo dos catalisadores heterogêneos de Lis suportados, a exemplo de LICLM50, o resultado pode ser visualizado no gráfico da Figura 5.26, onde zero (0) representa a primeira reação de síntese e um (1) o primeiro reciclo.

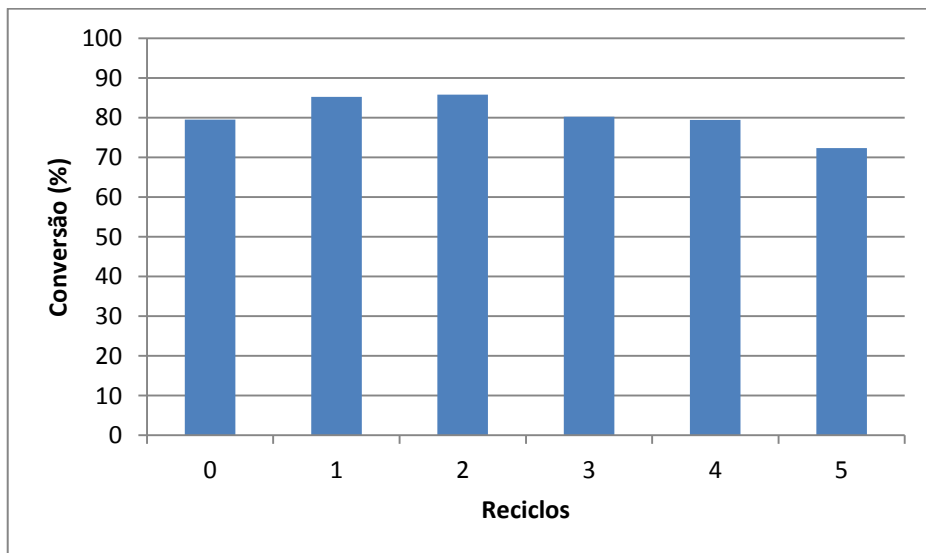


Figura 5.26. Reciclos para LICLM50.

O desempenho do catalisador ao longo dos quatro primeiros ciclos manteve-se satisfatório, em torno de 80 %, somente no quinto reciclo acarretou uma diminuição de 10 % na conversão. A condição testada foi 110 °C, 6 h e 40 bar de

pressão inicial de CO₂, sem a reposição do catalisador e co-catalisador ZnBr₂ durante os testes.

Uma das vantagens do uso dos LIs suportados como catalisadores está na separação do carbonato de propileno, que ocorre através de uma filtração simples, enquanto que quando se utiliza LIs sem o suporte, em catálise homogênea, o produto final deve ser destilado a temperatura de 280 °C, o que pode causar degradação do LI e conseqüente diminuição da atividade.

Ao comparar a conversão e a seletividade dos LIs imobilizados com outros catalisadores heterogêneos da literatura (Tabela 3.3; Capítulo 3.6) Zhang *et al.* (2011) relatam conversão de 90 % e seletividade de 100 %. Neste trabalho com LIs suportados a conversão foi 67 % e a seletividade 82 %. Porém, não foi relatado em suas publicações quanto ao reuso dos catalisadores heterogêneos, e para os catalisadores aqui apresentados, o reciclo foi bastante eficiente, chegando a quatro ciclos sem perda na conversão.

6. CONCLUSÕES

Caracterização

- A caracterização dos líquidos iônicos imobilizados confirmaram as estruturas dos materiais sintetizados e mostraram que os líquidos iônicos estão presentes nos suportes testados.
- RMN no estado sólido demonstrou que a identificação das formas Q^n e T^n nos LIs suportados confirmam a ligação dos LIs aos suportes. Em MCM-41 a amostra LIBF4M50 apresentou melhor resultado para imobilização, com 13 % das formas T^2+T^3 , e em xerogel a formação de T^2+T^3 alcançou 91 %, pois o LI atuou como precursor na formação da matriz polimérica.
- TGA permitiu verificar a estabilidade dos LIs e dos suportes, identificar a presença do LI nas amostras de LIs suportados, bem como calcular aproximadamente o percentual de LI imobilizado. A técnica foi mais eficaz para MCM-41 (suporte inorgânico) com os valores teórico e experimentais em concordância; para xerogel (suporte polimérico) os dados foram inconsistentes uma vez que o LI degrada na mesma faixa que o polímero xerogel.
- A caracterização morfológica através do MEV mostrou que os LIs ancorados em MCM-41 tem a tamanho de partícula modificado pela natureza do ânion do LI. Em xerogel, os LIs formam esferas bem definidas e pequena quantidade de LI é suficiente para boa formação das esferas.
- A incorporação do líquido iônico não destruiu o suporte mesoporoso, uma vez que a estrutura das amostras não tiveram diferença nos difratogramas, logo a presença do LI em MCM-41 não muda sua estrutura.

Adsorção de CO_2

- Até 10 bar os resultados para os LIs suportados são semelhantes a MCM-41 sem LI, a 20 bar MCM-41 atinge maior valor. Entre os imobilizados, LICLM50

apresenta melhor resultado, por exemplo, a 10 bar, 0,11 g CO₂/g adsorvente enquanto MCM-41 puro é de 0,09 g CO₂/g adsorvente.

- As amostras de LIs suportados em xerogel tiveram melhor capacidade de adsorção de CO₂ do que o suporte xerogel puro. O melhor resultado foi para a amostra de LICLX20 a 10 bar, 0,35 g CO₂/g adsorvente.
- Se observa uma influência do suporte LIs imobilizados, MCM-41 tem melhor resultado que xerogel pois apresenta uma tendência linear na curva de adsorção.
- O efeito da concentração do LI ficou mais evidente para as amostras de LIs em xerogel, pois necessita de pouca quantidade de LI como precursor para se ter a formação das esferas, quando a concentração é excedida prejudica a formação da matriz polimérica. Já na MCM-41, como a morfologia não é afetada, a concentração não tem efeito.
- As diferenças nas capacidades de adsorção podem estar ligadas às propriedades físicas, pois a diminuição da área específica e do volume dos poros provocou decréscimo na adsorção de CO₂.
- A amostra com maior área específica e volume de poro, 239,5 m²/g e 0,31 cm³/g, respectivamente, foi LICLM50, também aquela com melhor resultado para captura de CO₂, 0,11 g CO₂/g adsorvente a 10 bar. Esta também foi a amostra com os melhores resultados de conversão em carbonato de propileno concluídos a seguir.

Conversão de CO₂

- O uso de co-catalisador metálico, brometo de zinco (ZnBr₂) aumentou a conversão da reação de cicloadição, de 36 % para 67 %, sem dúvidas beneficiando a substituição nucleofílica.
- O aumento da temperatura foi favorável à conversão mas prejudicial à seletividade. A melhor temperatura testada foi 110 °C.
- A diminuição da pressão aumenta a conversão, e a pressão de trabalho ideal é de 30 bar.
- Entre os tempos reacionais testados, a duração de 6 h foi a mais favorecida.

- Sobre o efeito do ânion do LI, a amostra de LICLM50 apresentou melhor conversão (67 %), porém a amostra de LIPF6M50 teve melhor seletividade (79 %).
- Com relação a concentração do LI se observou que quanto maior a concentração de LI suportado melhor é o resultado de conversão na cicloadição.

Com base nestes resultados alcançados, constata-se que a imobilização de líquidos iônicos é uma técnica vantajosa que diminui custos no uso dos LIs, pois podem ser utilizados em menor quantidade. Outra vantagem do uso de produtos imobilizados é a fácil separação do produto e catalisador, além da possibilidade de maior reuso. Quando aplicados como adsorventes em captura, apresentaram boa capacidade em adsorver CO_2 até pressão de 10 bar e, quando utilizados como catalisadores em reações de cicloadição com uso do CO_2 , também se portam favoráveis ao emprego em catálise, pois apresentaram boa conversão e seletividade em carbonato de propileno, com valores de 67 % e 82 % para conversão e seletividade, respectivamente, para a amostra de LICLM50.

Ressalta-se que neste trabalho a amostra LICLM50 foi a que apresentou os melhores resultados para as duas aplicações sugeridas, captura e conversão de CO_2 , podendo mais facilmente ser empregada em uma planta industrial onde, simultaneamente, se possa separar o CO_2 de uma corrente gasosa e diretamente utilizar este CO_2 enriquecido para síntese de carbonato de propileno, já que o LI imobilizado atua como adsorvente e o catalisador, ainda podendo ser reutilizado.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AMINI, R.; Rouhollahi, A.; Adibi, M.; Mehdinia, A. A novel reusable ionic liquid chemically bonded fused-silica fiber for headspace solid-phase microextraction/gas chromatography-flame ionization detection of methyl tert-butyl ether in a gasoline sample. **Journal of Chromatography A**, v. 1218, p. 130-136, 2011.

ANASTAS, P.; Eghbali, N. Green Chemistry: Principles and Practice. **Chemical Society Reviews**, v. 39, p. 301-312, 2010.

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

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

ARAKAWA, H.; Aresta, M.; Armor, J.N.; Barteau, M.A.; Beckman, E.J.; Bell, A.T.; Bercaw, J.E.; Creutz, C.; Dinjus, E.; Dixon, D.A.; Domen, K.; Dubois, D.L.; Eckert, J.; Fujita, E.; Gibson, D.H.; Goddard, W.A.; Goodman, D.W.; Keller, J.; Kubas, J.; Kung, H.H.; Lyons, J.E.; Manzer, L.E.; Marks, T.J.; Morokuma, K.; Nicholas, K.M.; Periana, R.; Que, L.; Rostrup-Nielsen, J.; Sachtler, W.M.H.; Schmidt, L.D.; Sen, A.; Somorjai, G.A.; Stair, P.C.; Stults, B.R.; Tumas, W. Catalysis Research of Relevance to Carbon Management: Progress, Challenges and Opportunities. **Chemical Reviews of American Chemistry Society**, v.101, p. 953-996, 2001.

ATKINS, P.W. Físico-química: volume 2/ Peter Atkins, Julio de Paula; tradução e revisão técnica Edilson Clemente da Silva, Márcio José Estillac de Mello Cardoso, Oswaldo Esteves Barcia. Rio de Janeiro: LTC, 2012.

BACCILE, N.; Babonneau, B.T.; Coradin, T. Introducing ecodesign in silica sol-gel materials. **Journal of Materials Chemistry**. v. 19, p. 8537-8559, 2009.

BARA, J.E.; Carlisle, T. K.; Gabriel, C. J.; Camper, D.; Finotello, A.; Gin, D. L.; Noble, R. D. Guide to CO Separations in Imidazolium-Based Room-Temperature Ionic Liquids. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 48, n. 6, p. 2739-2751, 2009.

BARRERA, E.G.; Stedile, F.C.; Souza, M.O.; Miranda, M.S.L.; Souza, R.F.; Bernardo-Gusmão, K. Ethylene polymerization using metallocene catalyst supported on hybrid indenyl silica produced by sol-gel process. **Applied Catalysis A: General**, v. 462-463, p. 1-7, 2013.

BELMABKHOUT, Y.; Frère, M.; Dewireld, G. High-pressure adsorption measurements. A comparative study of the volumetric and gravimetric methods. **Measurement Science and Technology**. v. 15, p. 848-858, 2004.

BELMABKHOUT, Y.; Serna-Guerrero, R.; Sayari, A. Adsorption of CO₂ from dry gases on MCM-41 silica at ambient temperature and high pressure. 1: Pure CO₂ adsorption. **Chemical Engineering Science**. v.64, p. 3721-3728, 2009.

BIDEAU, J.L.; Viau, L.; Vioux A. Ionogels, ionic liquid based hybrid materials. **Chemical Society Reviews**. v. 40, p. 907-925, 2011.

BRAGA, P.R.S; Costa, A.A; Macedo, J.L.; Ghesti, G.F.; Souza, M.P.; Dias, J.A.; Dias, S.C.L. Liquid phase calorimetric-adsorption analysis of Si-MCM-41: Evidence of strong hydrogen-bonding sites. **Microporous and Mesoporous Materials**. v.139, p. 74-80, 2011.

BRANCO, L.C.; Rosa, J.N.; Moura Ramos, J.J.; Afonso, C.A.M. Preparation and Characterization of New Room Temperature Ionic Liquids. **Chemistry - A European Journal**. v. 8, p. 3671-3677, 2002.

CADENA, C.; Anthony, J. L. Shah, J. K.; Morrow, T. I.; Brennecke, J. F.; Maginn, E. J. Why Is CO₂ So Soluble in Imidazolium-Based Ionic Liquids? **Journal of American Chemistry Society**, v.126, p. 5300-5308, 2004.

CAVENATI, S.; Grande, C.A.; Rodrigues, A.E. Adsorption Equilibrium of Methane Carbon Dioxide and Nitrogen on Zeolita 13X. **Journal of Chemical Engineering Data**, v. 49, p. 1095-1101, 2004.

CIESLA, U.; Schüth, F. Ordered mesoporous materials – Review. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 27, p.131-149, 1999.

CHIARO, S.S.X. Atividade hydrogenante de Pd, Pt e Rh em catalisadores contendo líquido iônico imobilizado. Tese de Doutorado em Química. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011.

CLARK, J.; Macquarrie, D. Handbook of Green Chemistry & Technology. Blackwell Science Ltd, 2002, 541 p.

COMIN, E. Emprego de zeólitas contendo líquidos iônicos na fixação química de CO₂ em carbonato cíclicos. Dissertação de Mestrado em Ciências dos Materiais. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010.

CORRIU, R. Organosilicon chemistry and nanoscience. **Journal of Organometallic Chemistry**. v. 686, p. 32-41, 2003.

DAI, S.; Ju, Y. H.; Gao, H. J.; Lin, J. S.; Pennycook, S. J.; Barnes, C. E. Preparation of silica aerogel using ionic liquids as solvents. **Chemical Communication**. p. 243-244, 2000.

DANTAS, T.L.P. Separação de dióxido de carbono por adsorção a partir de misturas sintéticas do tipo gás de exaustão. Tese de Doutorado em Engenharia Química. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2009.

DÍAZ, E.; Muñoz, E.; Vega, A.; Ordóñez, S. Enhancement of the CO₂ retention capacity of X zeolites by Na and Cs treatments: effect of adsorption temperature and water treatment. **Industrial & Engineering Chemistry Research**. v. 47, p. 412-418, 2008.

DONATO, R. K.; Migliorini, M. V.; Benvegno, M. A.; Stracke, M. P.; Gelesky, M. A.; Pavan, F. A.; Schrekker, C. M. L.; Benvenuti, E. V.; Dupont, J.; Schrekker, H. S. Synthesis of silica xerogels with highly distinct morphologies in the presence of imidazolium ionic liquids. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**. v.49, p.71-77, 2009.

DREISBACH, F.; Staudt, R.; Keller, J.U. High Pressure Adsorption Data of Methane, Nitrogen, Carbon Dioxide and their Binary and Ternary Mixtures on Activated Carbon. **Adsorption**. v.5, 215-227, 1999.

DREISBACH, F.; Lösch, H.W. Highest Pressure Adsorption Equilibria Data: Measurement with Magnetic Suspension Balance and Analysis with a New Adsorbent/Adsorbate-Volume. **Adsorption**. v. 8, p. 95-109, 2002.

GALGANO, P. D., Líquidos Iônicos Tensoativos: Correlação entre Estrutura Molecular e Propriedades Micelares de Cloretos de 1,3-dialquilimidazólio. 2012. 225p. Tese - Programa de Pós-Graduação em Química Fundamental. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

GREGG, S.J.; Sing, K.S.W. Adsorption, surface area and porosity. London: Academic Press, US - United States of America, 303 p., 1982.

HASIB-UR-RAHMAN, M.; Siaj, M.; Larachi, F.; Ionic liquids for CO₂ capture- Development and progress. **Chemical Engineering and Processing**. v. 49, p. 313-322, 2010.

HE, J. L.; Wu, T. B.; Zhang, Z. F.; Ding, K. L.; Han, B. X.; Xie, Y.; Jiang, T.; Liu, Z. M. Cycloaddition of CO₂ to Epoxides Catalyzed by Polyaniline Salts. **Chemistry - A European Journal**. v.13, p. 6992–6997, 2007.

IPCC - PAINEL INTERGOVERNAMENTAL SOBRE MUDANÇA DO CLIMA. Mudança do Clima 2013 a Base das Ciências Físicas: Sumário para os Formuladores de Políticas - Contribuição do Grupo de Trabalho I para o Quarto **Relatório de Avaliação do Painel Intergovernamental sobre Mudança do Clima**. Suíça, 25 p., 2013.

JADHAV, P.D.; Chatti, R.V.; Biniwale, R.B.; Labhsetwar, N.K.; Devotta, S.; Rayalu, S.S. Monoethanol Amine Modified Zeolite 13X for CO₂ Adsorption at Different Temperatures. **Energy & Fuels**. v. 21, p. 3555–3559, 2007.

KARADAS, F.; Atilhan, M.; Aparício, S. Review on the Use of Ionic Liquids (ILs) as Alternative Fluids for CO₂ Capture and Natural Gas Sweetening. **Energy & Fuels**. v. 24, p. 5817-5828, 2010.

KARIMI, B.; Enders, D. New N-Heterocyclic Carbene Palladium Complex/Ionic Liquid Matrix Immobilized on Silica: Application as Recoverable Catalyst for the Heck Reaction. **Organic Letters**. v. 8, n° 6, 1237-1240, 2006.

KHESHGI, H.; Coninck, H.; Kessels, J. Carbon dioxide capture and storage: Seven years after the IPCC special report. In: *Mitig Adapt Strateg Glob Change*. 17, p. 563-567, 2012.

KIM, J.E.; Lim, J.S.; Kang, J.W. Measurement and correlation of solubility of carbon dioxide in 1-alkyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate ionic liquids. **Fluid Phase Equilibria**. v. 306, p. 251-255, 2011.

KROON, M.C.; Shariati, A.; Costantini, M.; Spronsen, J.V.; Witkamp, G.J.; Sheldon, R.A.; Peters, C.J. High-Pressure Phase Behavior of Systems with Ionic Liquids: part

v. the binary system carbon dioxide +1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate. **Journal of Chemical Engineering**. v. 50, p. 173-176, 2005.

KUMĘŁAN, J.; Tuma, D.; Maurer, G. Simultaneous solubility of carbon dioxide and hydrogen in the ionic liquid [hmim][Tf₂N]: Experimental results and correlation. **Fluid Phase Equilibria**. v. 311, p. 9-16, 2011.

LEE, S.C.; Hsieh, C.C.; Chen, C.H.; Chen, Y.S. CO₂ Adsorption by Y-type zeolite impregnated with amines in indoor air. **Aerosol and Air Quality Research**. v.13, p. 360-366, 2013.

LELLI, M.; Gajan, D.; Lesage, A.; Caporini, M.A.; Vitzthum, V.; Mieville, P.; Heroguel, F.; Rascon, F.; Roussey, A.; Thieuleux, C.; Boualleg, M.; Veyre, L.; Bodenhausen, G.; Coperet, C.; Emsley, L. Fast Characterization of Functionalized Silica Materials by Silicon-29 Surface-Enhanced NMR Spectroscopy Using Dynamic Nuclear Polarization. **Journal of the American Chemical Society**. v. 133, p. 2104-2107, 2011.

LESNIEWSKI, A.; Niedziolka, J.; Palys, B.; Rizzi, C.; Gaillon, L.; Opallo, M. Electrode modified with ionic liquid covalently bonded to silicate matrix for accumulation of electroactive anions. **Electrochemistry Communications**, v. 9, p. 2580-2584, 2007.

LESNIEWSKI, A.; Niedziolka, M.J.; Niedziolka, J.; Rizzi, C.; Gaillon, L.; Opallo, M. The Effect of Ionic Liquid Covalent Bonding to Sol-Gel Processed Film on Ion Accumulation and Transfer. **Electroanalysis**. v. 21, n° 6, p.701-706, 2009.

LI, F.; Xiao, L.; Xia, C.; Hu, B. Chemical fixation of CO₂ with highly efficient ZnCl₂/[BMIm]Br catalyst system. **Tetrahedron Letters**. v. 45, p. 8307-8310, 2004.

LITSCHAUER, M.; Neouze, M.A. Nanoparticles connected through an ionic liquid-like network. **Journal of Materials Chemistry**. v. 18, p. 640-646, 2008.

MAHURIN, S.M.; Hillesheim, P.C.; Yeary, J.S.; Jiang, D.; Dai, S. High CO₂ solubility, permeability and selectivity in ionic liquids with the tetracyanoborate anion. **RSC Advances**. v. 2, p.11813-11819, 2012.

MARAFON, E. Material carbono cerâmico condutor SiO₂/ZrO₂/C-grafite: síntese, caracterização e aplicações. Tese de Doutorado em Ciências. Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2008.

MEHNERT, C.P. Supported Ionic Liquid Catalysis. **Chemistry – A European Journal**. v. 11, p. 50-56, 2005.

MOGANTY, S.S.; Srivastava, S.; Lu, Y.; Schaefer, J.L.; Rizvi, S.A.; Archer, L.A. Ionic Liquid-Tethered Nanoparticle Suspensions: A Novel Class of Ionogels. **Chemistry of Materials**. v. 24, p. 1386-1392, 2012.

MULDOON, M. J. Aki, S. N. V. K. ; Anderson, J. L. Dixon, J. K. Brennecke, J. F. Improving Carbon Dioxide Solubility in Ionic Liquids. **Journal Physical Chemistry B**. v. 111, p. 9001-9009, 2007.

MURATA, K.; Katsumi, K. The General Equation of Supercritical Gas Adsorption Isotherm. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 105, n° 36, p. 8498-8503, 2001.

NEVES, S. B.; Medeiros, A. C. G.; Mustafá, G. S. Captura de CO₂: Tecnologias para a Separação de CO₂ de Correntes Industriais Gasosas. In: **Seminário Brasileiro sobre Seqüestro de Carbono e Mudanças Climáticas**: 2007, Natal.

NOAA – National Organic & Atmospheric Administration. Trends in Atmospheric carbon Dioxide – Mauna Loa. Disponível em: <http://www.esrl.noaa.gov/gmd>, acessado em 09/06/2014.

OLIVIER-BOURBIGOU, H.; Magna, L.; Morvan, D. Ionic Liquids and catalysis: Recent progress from knowledge to applications. **Applied Catalysis A: General**. v. 373, p. 1-56, 2010.

PAUN, C.; Stere, C.; Coman, S.M.; Parvulescu, V.I.; Goodrich, P.; Hardacre, C. Acylation of sulfonamines using silica grafted 1-butyl-3-(3-triethoxysilylpropyl)-4,5-dihydroimidazolium ionic liquids as catalysts. **Catalysis Today**. v.131, p. 98-103, 2008.

PENG, J.; Deng, Y. Cycloaddition of carbon dioxide to propylene oxide catalyzed by ionic liquids. **New Journal of Chemistry**. v.25, p. 639-941, 2001.

PERA-TITUS, M. Porous Inorganic Membranes for CO₂ Capture: Present and Prospects. **Chemical Reviews**. v.114, p.1413-1492, 2014.

PIETSCHMANN, B.; Weib, M.A.; Selvam, T.; Sextl, G. Immobilization of ionic liquids within micro-and mesoporous materials. Zeolites and Related Materials: Trends, Targets and Challenges. In: **Proceedings of 4th International FEZA Conference**, 2008.

PRIBYL, O.; Weishauptova, Z.; Kolar, F. Factors influencing the amount of CO₂ sorbed on coal. **Geolines**. v. 22, p. 52-57, 2009.

RABOCKAI, T. Físico-Química de Superfícies. Instituto de Química da Universidade de São Paulo, São Paulo, Brasil, 1979, 128 p.

RAHMAN, I.A.; Padavettan, V. Synthesis of Silica Nanoparticles by Sol-Gel: Size-Dependent Properties, Surface Modification and Applications in Silica- Polymer Nanocomposites-A Review. **Journal of Nanomaterials**. 15 p. 2012.

RODRÍGUEZ-PÉREZ, L.; Coppel, Y.; Favier, I.; Teuma, E.; Serp, P.; Gómez, M. Imidazolium-based ionic liquids immobilized on solid supports: effect on the structure and thermostability. **Dalton Transactions**. v. 39, p. 7565-7568, 2010.

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

SAKAKURA, T.; Choi, J.; Yasuda, H. Transformation of Carbon Dioxide. **Chemical Reviews of American Chemistry Society**. v.107, p. 2365-2387, 2007.

SANTANA, M.F.S.; Gasparetto, C.A. Microestrutura da fibra alimentar do albedo de laranja: um estudo por técnicas físicas e análise de imagens. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 29, p. 124-134, 2009.

SCOVAZZO, P.; Havard, D.; Mcshea, M.; Mixon, S.; Morgan, D. Long-term, Continuous Mixed-gas Dry Fed CO₂/CH₄ and CO₂/N₂ Separation Performance and Selectivities for Room Temperature Ionic Liquid Membranes. **Journal of Membrane Science**. v. 327, p. 41–48, 2009.

SHELL, J.; Casas, N.; Blom, R.; Spjelkavik, A.I.; Andersen, A.; Cavka, J.H.; Mazzotti, M. MCM-41, MOF and UiO-67/MCM-41 adsorbents for pre-combustion CO₂ capture by PSA: adsorption equilibria. **Adsorption**. v.18, p. 213-227, 2012.

SIRCAR, S. Measurement of Gibbsian Surface Excess. American Institute of Chemical Engineers - **AIChE Journal**. v. 47, n° 5, p. 1169-1176, 2001.

SUN, J.; Fujita, S.; Arai, M. Development in the green synthesis of cyclic carbonate from carbon dioxide using ionic liquids. **Journal of Organometallic Chemistry**. v. 690, p. 3490-3497, 2005.

SUN, J.; Zhang, S.; Cheng, W.; Ren, J. Hydroxyl-functionalized ionic liquid: a novel efficient catalyst for chemical fixation of CO₂ to cyclic carbonate. **Tetrahedron Letters**. v. 49, p.3588-3591, 2008.

SUN, J.; Liu, R.; Fujita, S.; Arai, M. Ionic Liquids in Green Carbonate Synthesis in: Ionic Liquids – classes and properties. Rijeka: Intech Open Access Publisher-Scott T. Handy, ed.1: 2011, p. 273-310.

TREBOSC, J.; Wiench, J.W.; Huh, S.; Lin, V.S.Y.; Pruski, M. Solid-State NMR Study of MCM-41-type Mesoporous Silica Nanoparticles. **Journal of American Chemical Society**. v. 127, p. 3057-3068, 2005.

VALKENBERG, M.H.; Castro, C.; Hölderich, W.F. Immobilisation of ionic liquids on solid supports. **Green Chemistry**. v. 4, p. 88-93, 2001.

VAN DOORSLAER, C.; Wahlen, J.; Mertens, P.; Binnemans, K.; De Vos, D. Immobilization of molecular catalysts in supported ionic liquid phases. **Dalton Transactions**. v. 39, p. 8377-8390, 2010.

VIAU, L.; Néouze, M.A; Biolley, C.; Volland, S.; Brevet, D.; Gaveau, P.; Dieudonné, P.; Galarneau, A.; Vioux, A. Ionic Liquid Mediated Sol-Gel Synthesis in the Presence of Water or Formic Acid: Which Synthesis for Which Material? **Chemistry of Materials**. v. 24, p. 3128-3134, 2012.

VIDINHA, P.; Augusto, V.; Almeida, M.; Fonseca, I.; Fidalgo, A.; Ilharco, L.M.; Cabral, J.M.S.; Barreiros, S. Sol-gel encapsulation: An efficient and versatile immobilization technique for cutinase in non-aqueous media. **Journal of Biotechnology**. v. 121, p. 23-33, 2006.

VIDINHA, P.; Barreiros, S.; Cabral, J.M.S.; Nunes, T.G.; Fidalgo, A.; Ilharco, L.M. Enhanced Biocatalytic Activity of ORMOSIL-Encapsulated Cutinase: The Matrix Structural Perspective. **Journal Physical Chemistry C**. v. 112, p. 2008-2015, 2008.

VIOUX, A.; Viau, L.; Volland, S.; Bideau, J.L. Use of ionic liquids in sol-gel; ionogels and applications. **Comptes Rendus – Chimie**. v. 13, p. 242-255, 2010.

WALTON, K.S.; Abney, M.B.; Le Van, M.D. CO₂ Adsorption in Y and X Zeolites Modified by Alkali Metal Cation Exchange. **Microporous and Mesoporous Materials**. v. 91, p. 78-84, 2006.

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

XU, X.; Song, C.; Andrésen, J.M.; Miller, B.G.; Scaroni, A.W. Preparation and characterization of novel CO₂ “molecular basket” adsorbents based on polymer-

modified mesoporous molecular sieve MCM-41. **Microporous and Mesoporous Materials**. v. 62, p. 29-45, 2003.

XU, X., Zhao, X., Sun, L., Liu, X. Adsorption separation of carbon dioxide, methane and nitrogen on monoethanol amine modified β -zeolite. **Journal of Natural Gas Chemistry**. v. 18 p. 167–172, 2009.

ZHANG, J.; Singh, R.; Webley, P.A. Alkali and Alkaline-Earth Cation Exchange Chabazite Zeolites for Adsorption based CO₂ Capture. **Microporous and Mesoporous Materials**. v. 111, p. 478-487, 2008.

ZHANG, X.; Wang, D.; Zhao, N.; Al-Arifi, A.S.N.; Aouak, T.; Al-Othman, Z.A.; Wei, W.; Sun, Y. Grafted ionic liquid: Catalyst for solventless cycloaddition of carbon dioxide and propylene oxide. **Catalysis Communications**. v. 11, p. 43-46, 2009.

ZHANG, J.; Sun, J.; Zhang, X.; Zhao, Y.; Zhang, S. The recent development of CO₂ fixation and conversion by ionic liquid. **Greenhouse Gases Science and Technology**. p. 142-159, 2011.

ZHANG, S.; Sun, J.; Zhang, X.; Xin, J.; Miao, Q.; Wang, J. Ionic liquid-based green processes for energy production. **The Journal of the Royal Chemical Society**. p. 1-32, 2013.

ZHAO, X.S.; Lu, G.Q.; Whittaker, A.K.; Millar, G.J.; Zhu, H.Y. Comprehensive Study of Surface Chemistry of MCM-41 Using ²⁹Si CP/MAS NMR, FTIR, Pyridine-TPD, and TGA. **The Journal of Physical Chemistry B**. v. 101, p. 6525-6531, 1997.

ZHIN-LIN, L.; Yang, T.; Kai, Z.; Yan, C.; Wei-Ping, P. CO₂ adsorption properties and thermal stability of different amine-impregnated MCM-41 materials. **Journal of Fuel Chemistry and Technology**. v. 41, p. 469-476, 2013.

ZHU, T.; Yang, S.; Choi, D.K.; Row, K.H. Adsorption of carbon dioxide using polyethyleneimine modified silica gel. **Korean Journal of Chemical Engineering**. v. 27, p. 1910-1915, 2010.

8. ANEXOS

8.1 Análises de Infravermelho

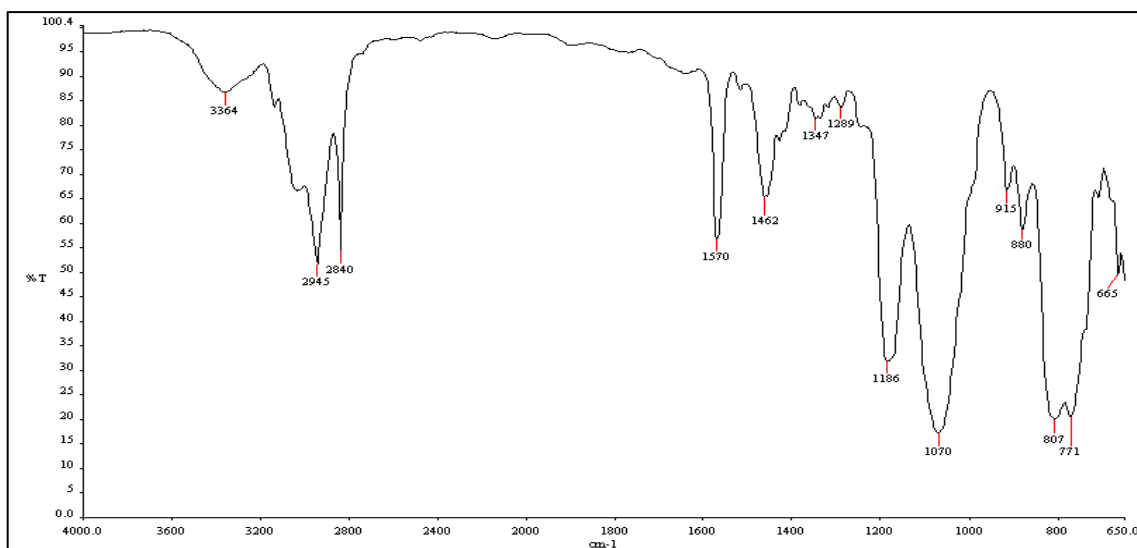


Figura 8.1. IV (MeO)₃SipmimCl ancorado MCM-41 50% (LICLM50).

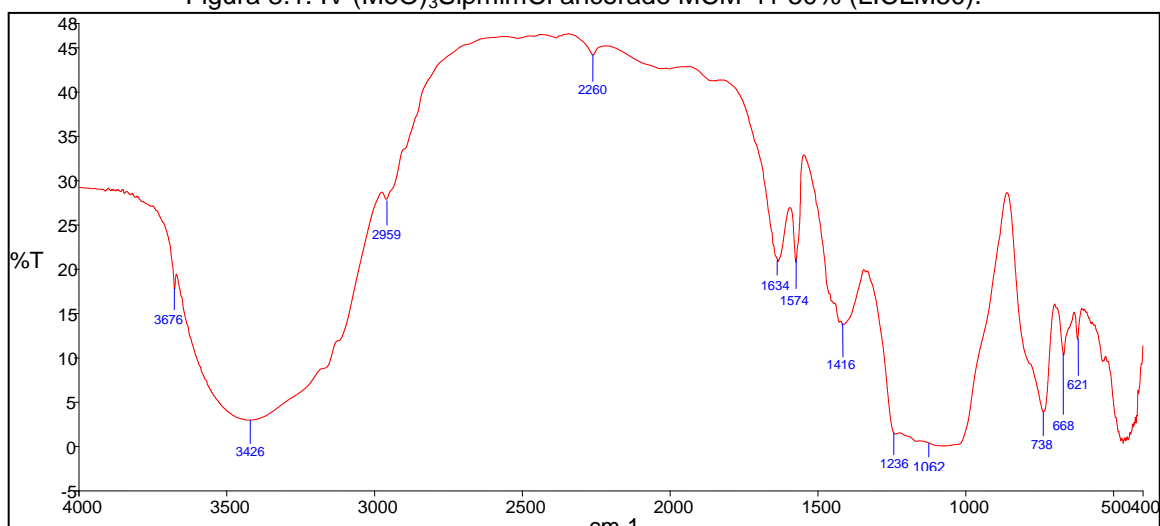


Figura 8.2. IV (MeO)₃SipmimBF₄ ancorado MCM-41 50% (LIBF4M50).

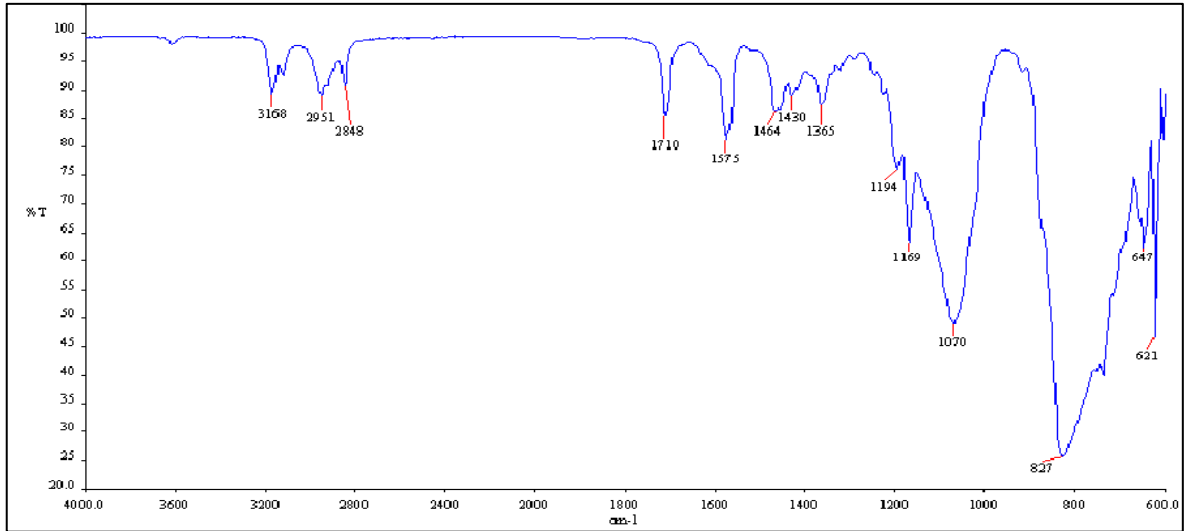


Figura 8.3. IV $(\text{MeO})_3\text{SipmimPF}_6$ ancorado MCM-41 50% (LIPF6M50).

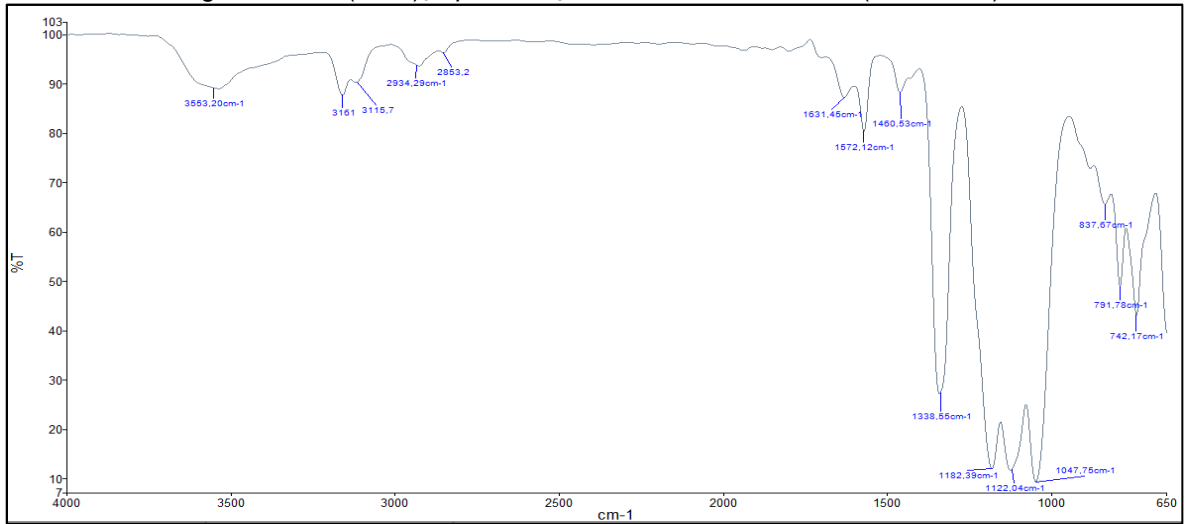


Figura 8.4. IV $(\text{MeO})_3\text{SipmimTf}_2\text{N}$ ancorado MCM-41 50% (LITF2NM50).

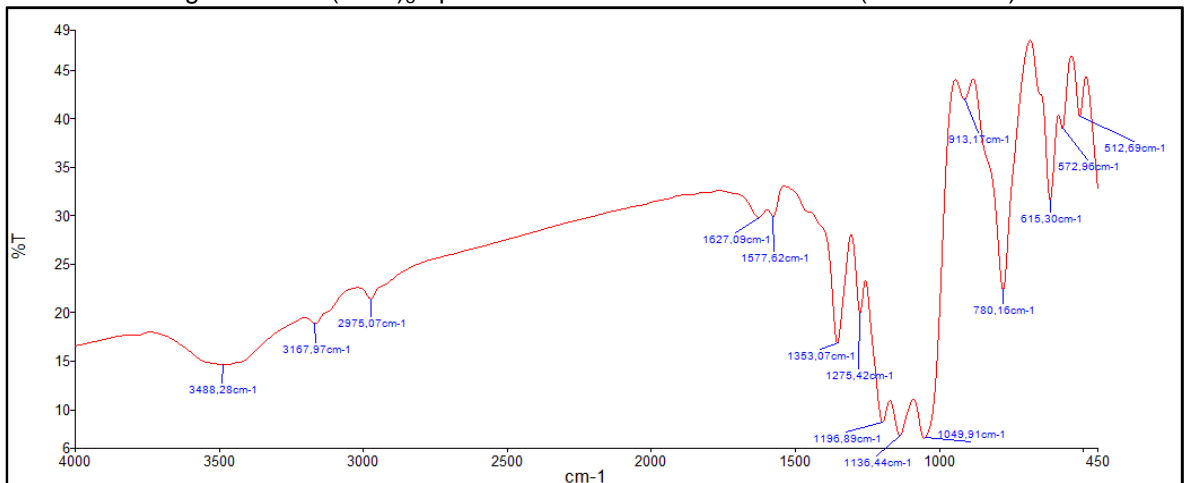


Figura 8.5. IV $(\text{MeO})_3\text{SipmimTf}_2\text{N}$ em xerogel 20% (LITF2NX20).

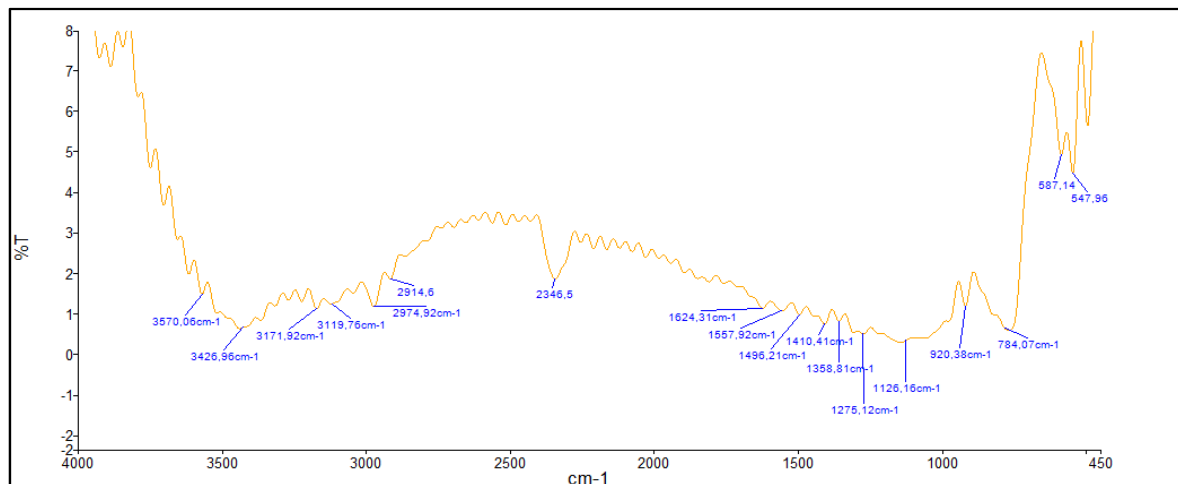


Figura 8.6. IV (MeO)₃SipmimCl em xerogel 20% (LICLX20).

8.2 Análise de RMN

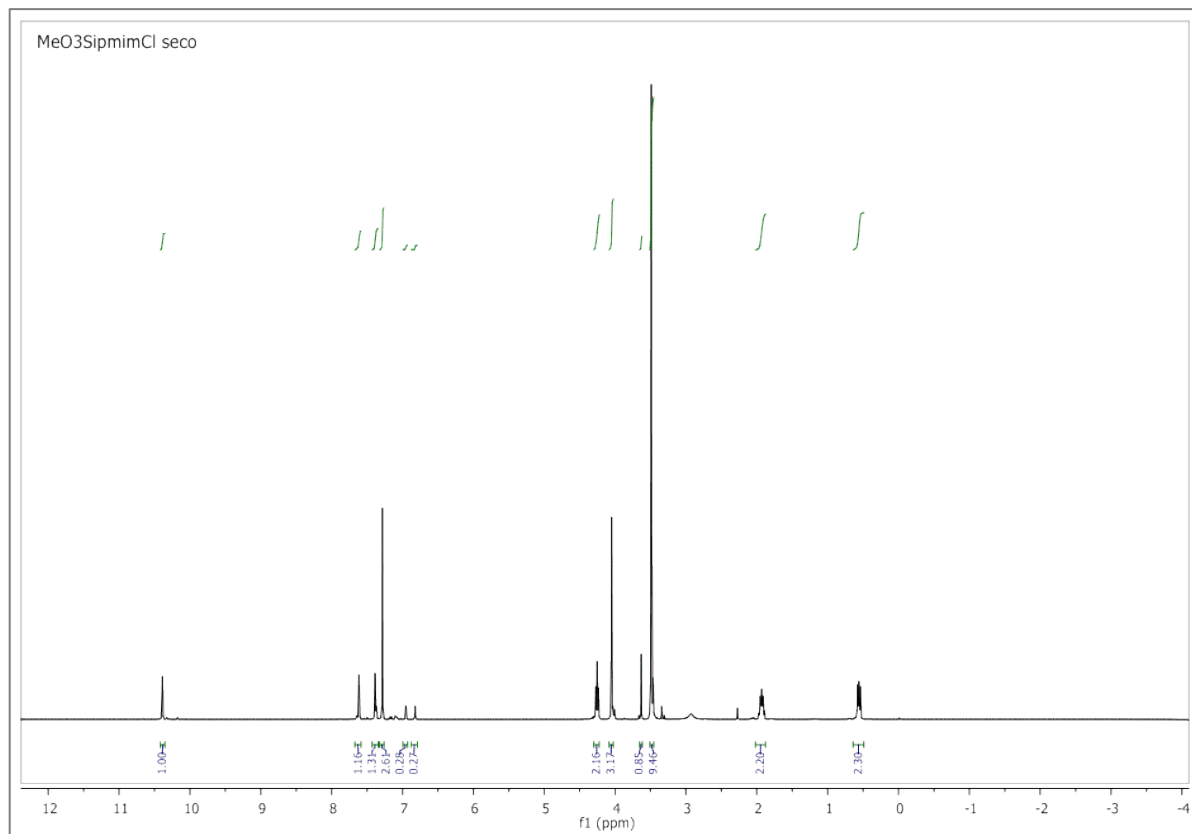


Figura 8.7. ¹H-RMN (MeO)₃SipmimCl puro.

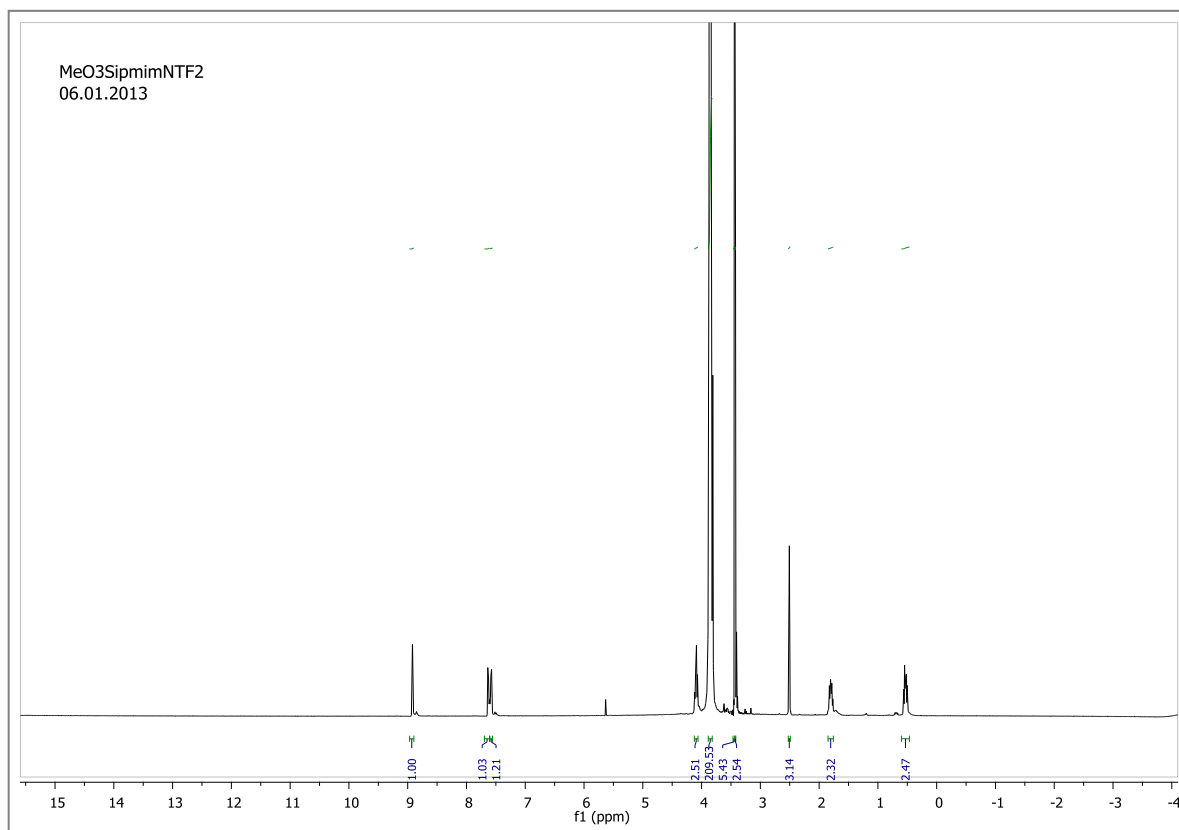


Figura 8.8. ^1H -RMN $(\text{MeO})_3\text{SipmimTf}_2\text{N}$ puro.

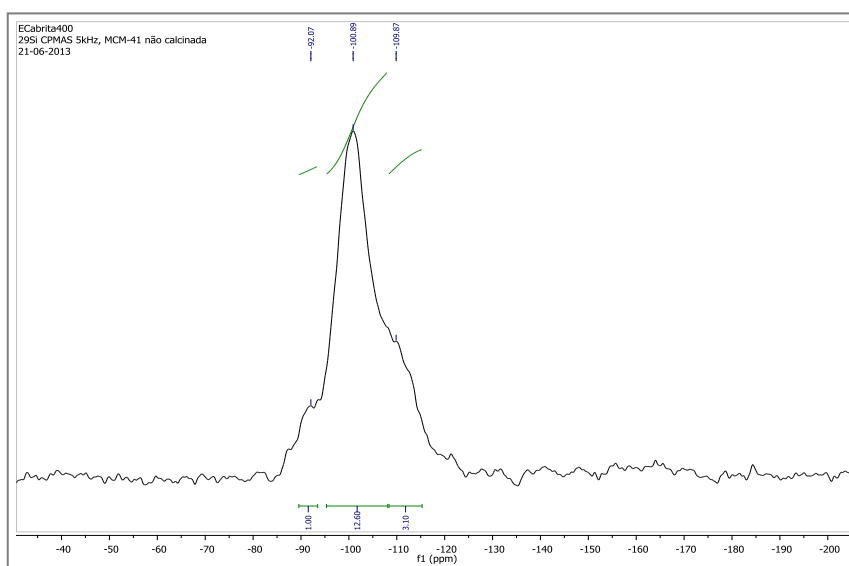


Figura 8.9. ^{29}Si -RMN MCM-41 puro.

MCM-41

Si	δ (ppm)	Intgr	%
Q2	-92.07	1.00	5.99
Q3	-100.89	12.60	75.45
Q4	-109.87	3.10	18.56
T2	/		
T3	/		

100%

16.70

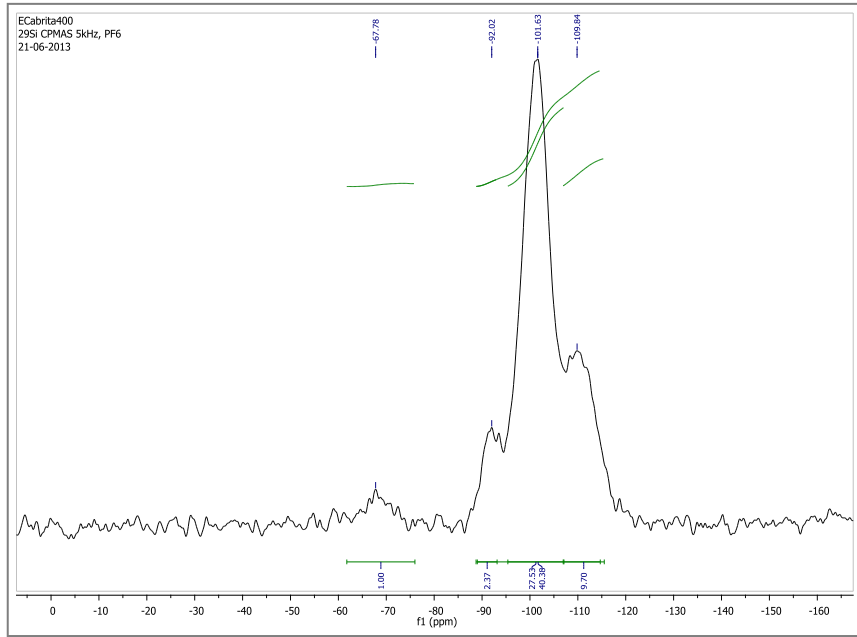


Figura 8.10. ²⁹Si-RMN LIPF6M50.

LIPF6M50 LI 50% + zeólita

Si	δ (ppm)	Intgr	%
Q2	-92.02	2.37	5.84
Q3	-101.63	27.53	67.81
Q4	-109.84	9.70	23.89
T2	-67.78	1.00	2.46
T3	/		

100%
40.60
T2+T3
2.46

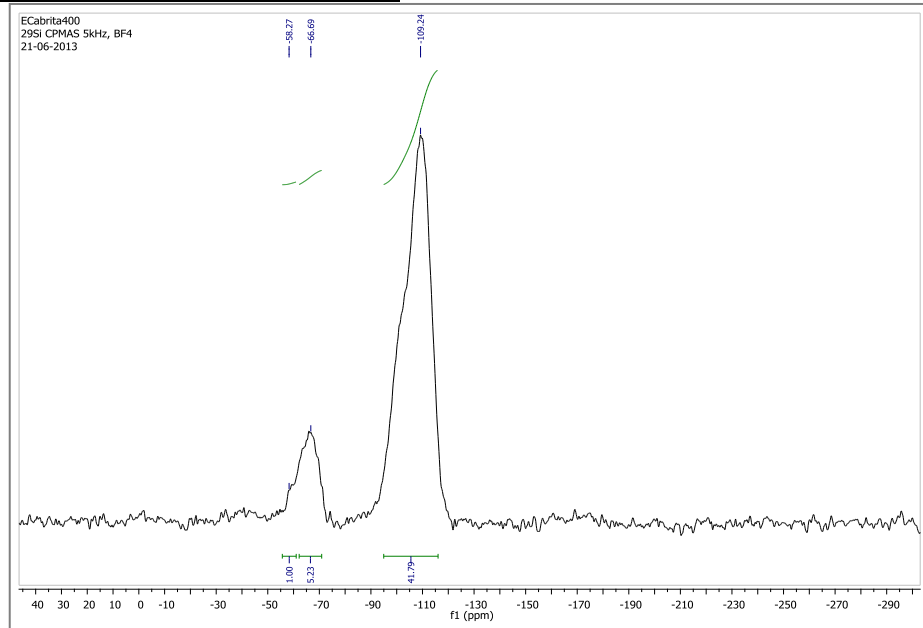


Figura 8.11. ²⁹Si-RMN LIBF4M50.

LIBF4M50 LI 50% + zeólita

Si	δ (ppm)	Intgr	%
Q2	/		

100%
48.02

Q3	/			
Q4	-109.24	41.79	87.03	
T2	-66.69	5.23	10.89	T2+T3
T3	-58.27	1.00	2.08	12.97

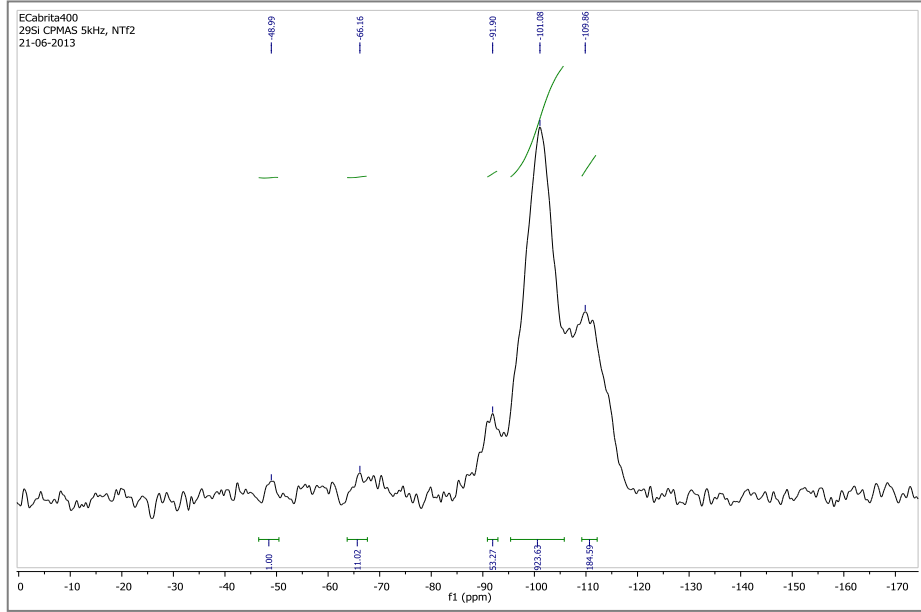


Figura 8.12. ²⁹Si-RMN LIPNTF2M50.

LIPNTF2M50 LI 50% + zeólita

Si	δ (ppm)	Intgr	%	
Q2	-91.9	53.27	4.54	100%
Q3	-101.08	923.63	78.71	1173.51
Q4	-109.86	184.59	15.73	
T2	-66.16	11.02	0.94	T2+T3
T3	-48.99	1.00	0.09	1.02

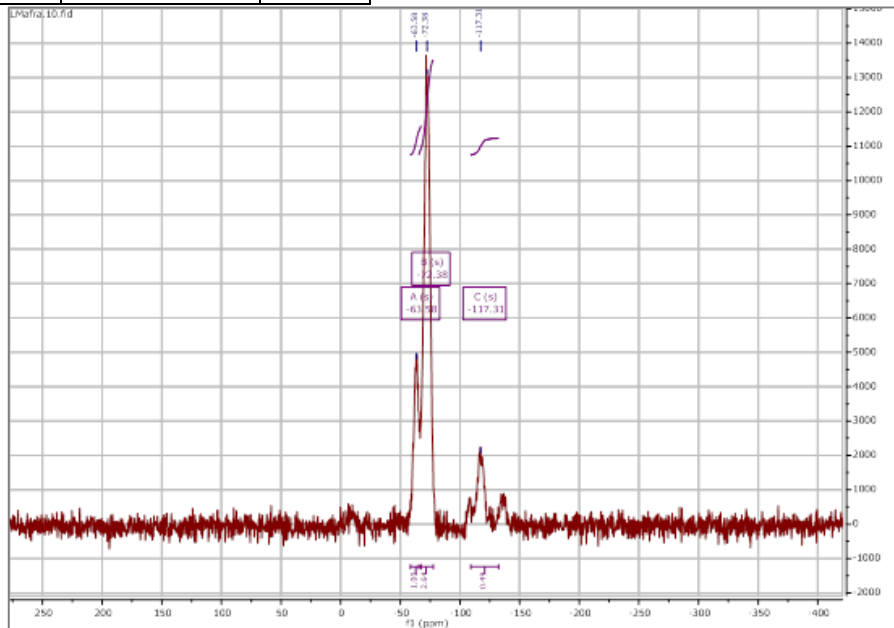


Figura 8.13. ²⁹Si-RMN xerogel.

SOLGEL PURO				
Si	δ (ppm)	Intgr	%	
				100%
Q2	/	/	/	4,13
Q3	/	/	/	
Q4	-117,31	0,49	11,86	
T2	-72,38	2,64	63,92	
T3	-63,58	1,00	24,21	
		T2+T3	88,14	

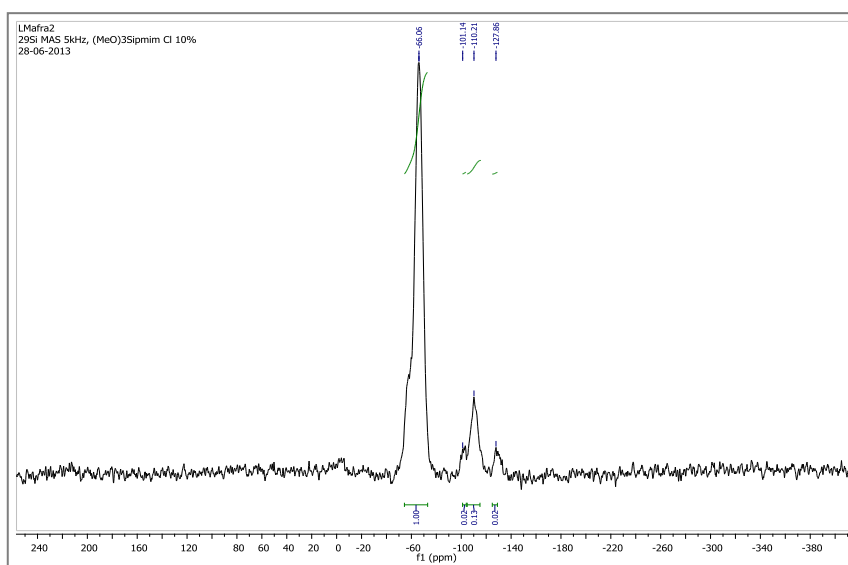
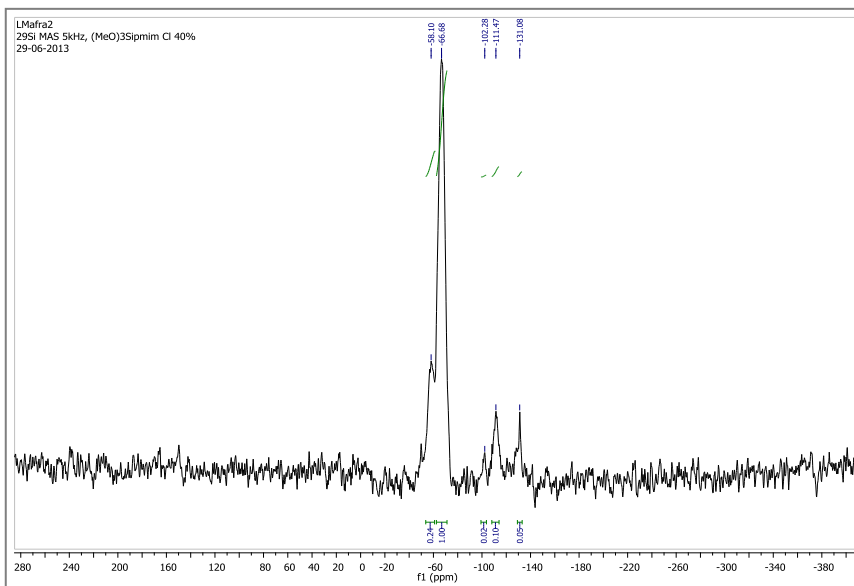


Figura 8.14. ^{29}Si -RMN L1CLX10.

L1CLSG10 LI 10% + sol-gel

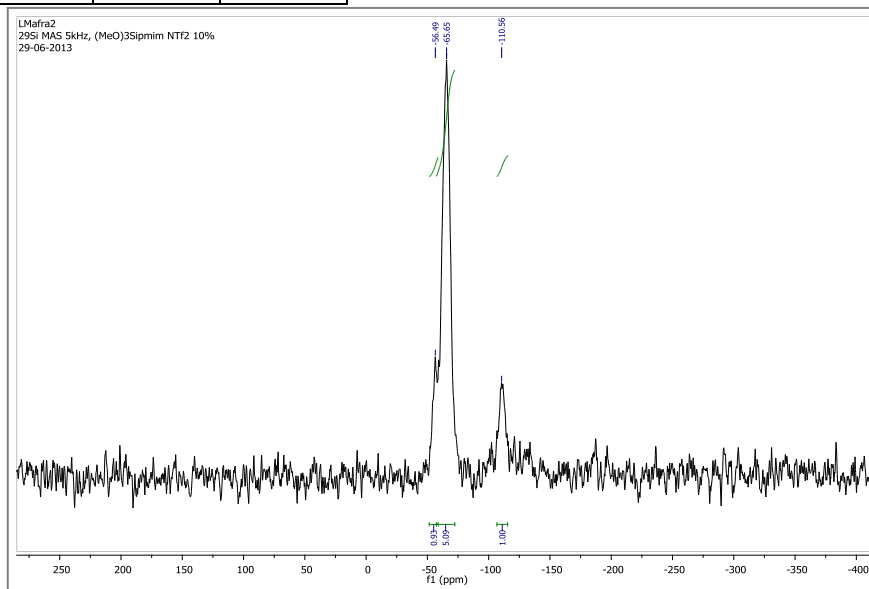
Si	δ (ppm)	Intgr	%	
				100%
Q2	/			1.15
Q3	-101.14	0.02	1.74	
Q4	-110.21	0.13	11.30	
T2	-66.06	1.00	86.96	T2+T3
T3	/			86.96

Figura 8.15. ^{29}Si -RMN L1CLX40.

L1CLSG40 LI 40% + sol-gel

Si	δ (ppm)	Intgr	%
Q2	/		
Q3	-102.28	0.02	1.47
Q4	-111.47	0.10	7.35
T2	-66.68	1.00	73.53
T3	-58.10	0.24	17.65

100%
1.36
T2+T3
91.18

Figura 8.16. ^{29}Si -RMN L1TF2NX10.

L1TF2SG10 LI 10% + sol-gel

Si	δ (ppm)	Intgr	%
Q2	/		
Q3	/		
Q4	-110.41	0.13	10.48

100%
1.24

T2	-66.03	1.00	80.65	T2+T3
T3	-56.10	0.11	8.87	89.52

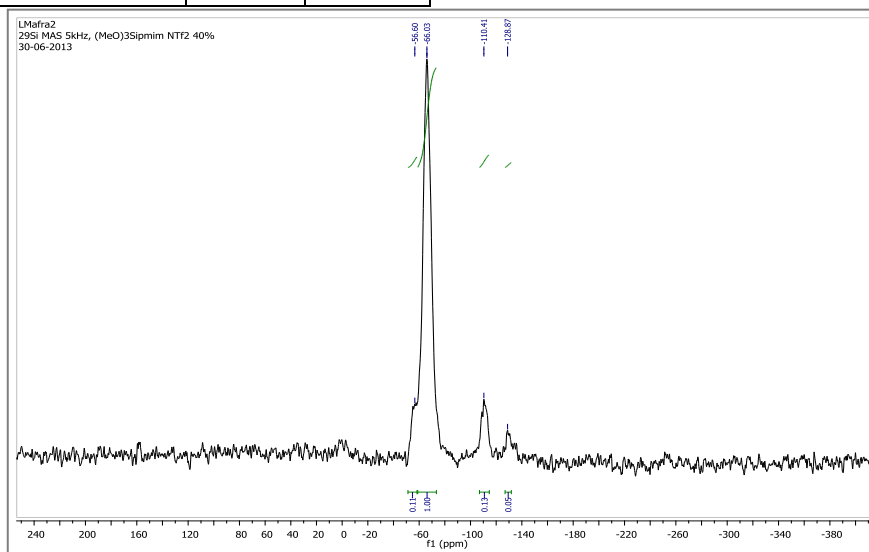


Figura 8.17. ^{29}Si -RMN LITF2NX40.

LINTF2SG40 LI 40% + sol-gel

Si	δ (ppm)	Intgr	%	
Q2	/		100%	
Q3	/		7.02	
Q4	-110.56	1.00	14.25	
T2	-65.65	5.09	72.51	T2+T3
T3	-56.49	0.93	13.25	85.75

8.3 Análises Termogravimétricas

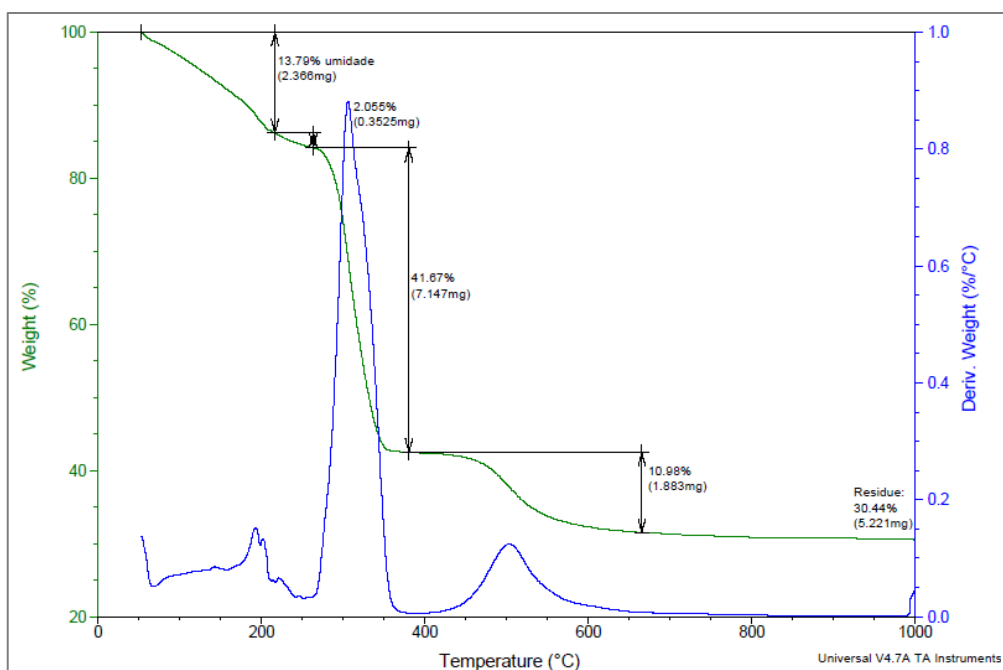


Figura 8.18. TGA $(\text{MeO})_3\text{SipmimCl}$ puro.

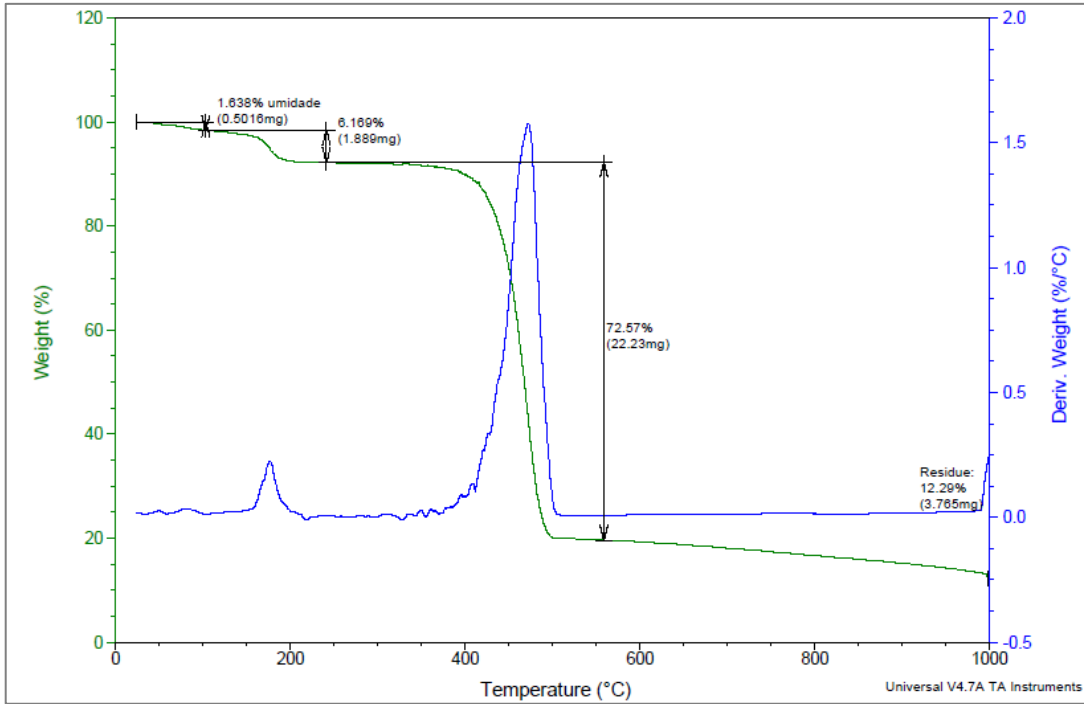


Figura 8.19. TGA $(\text{MeO})_3\text{SipmimTf}_2\text{N}$ puro.

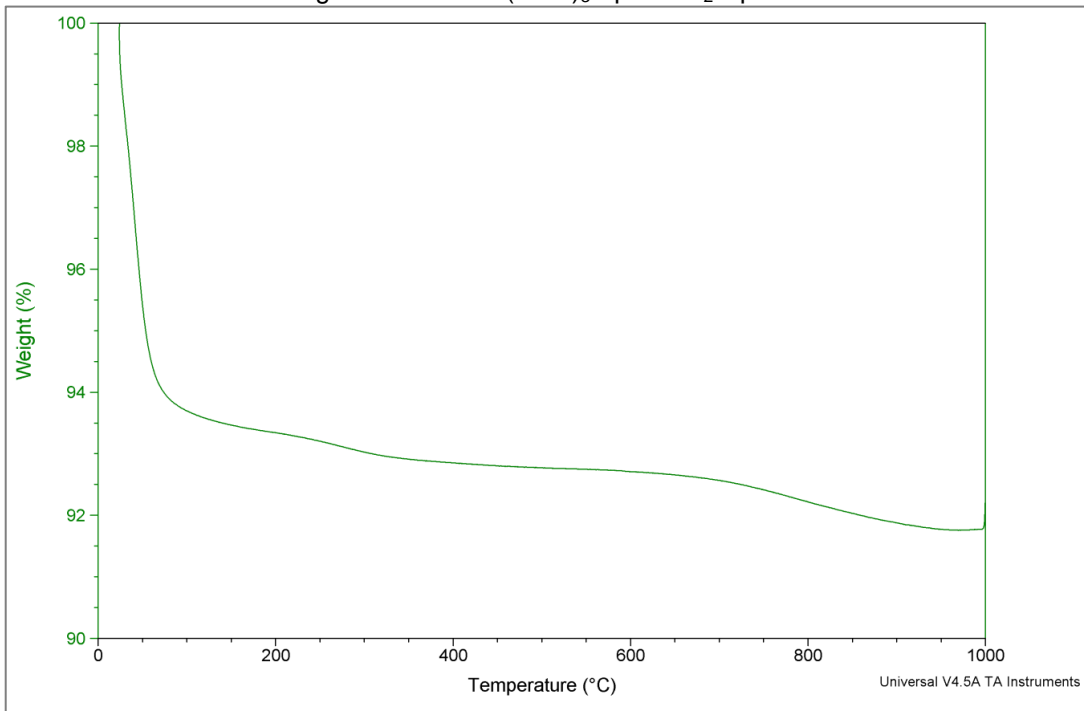


Figura 8.20. TGA MCM-41 puro.

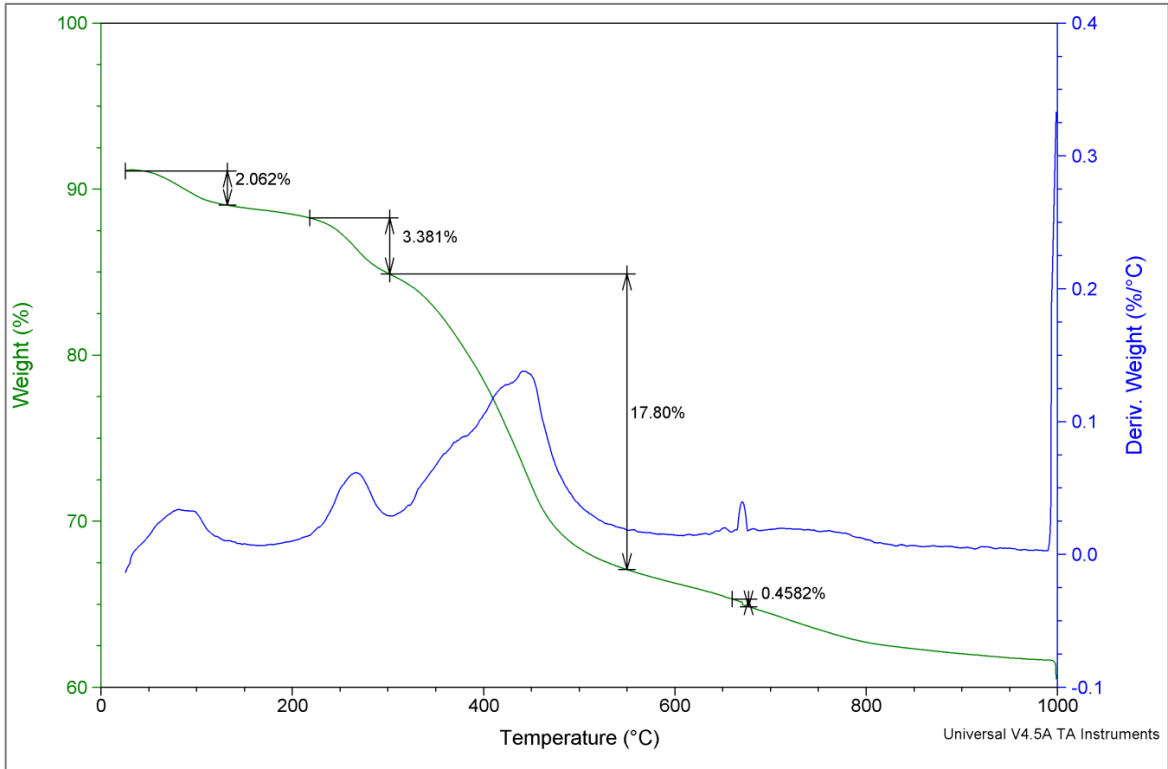


Figura 8.21. TGA LIBF4M50.

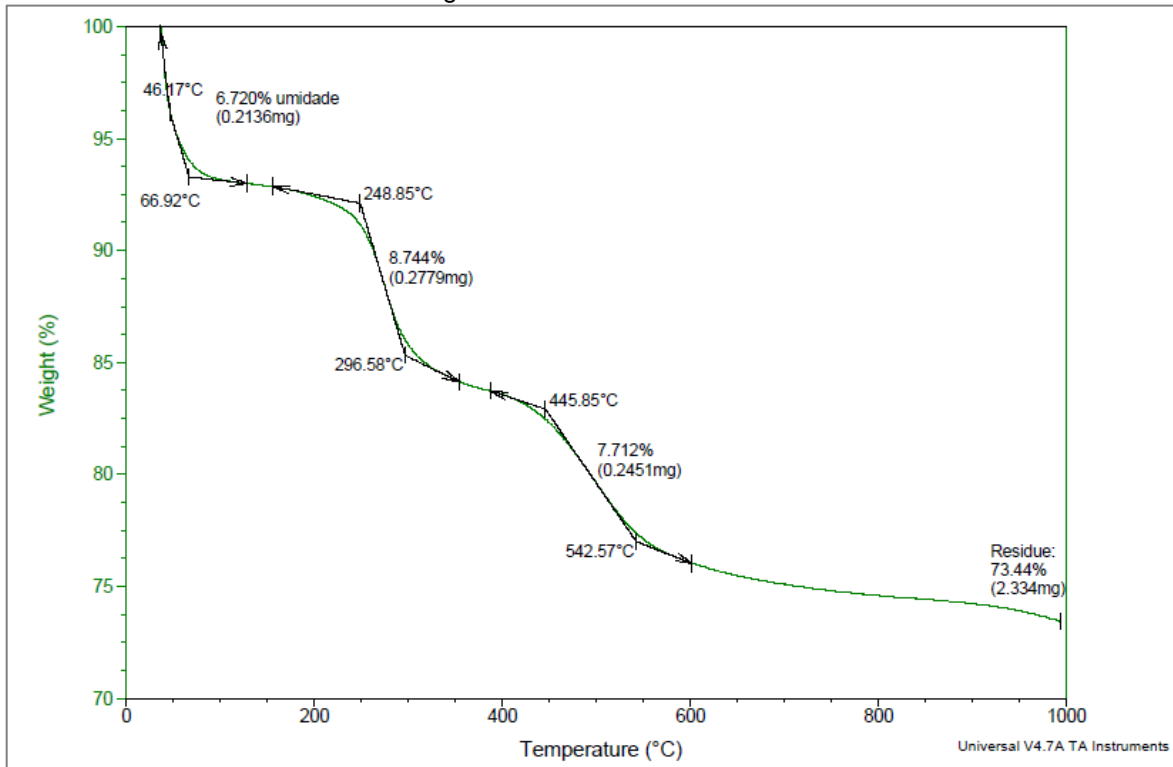


Figura 8.22. TGA LILCM50.

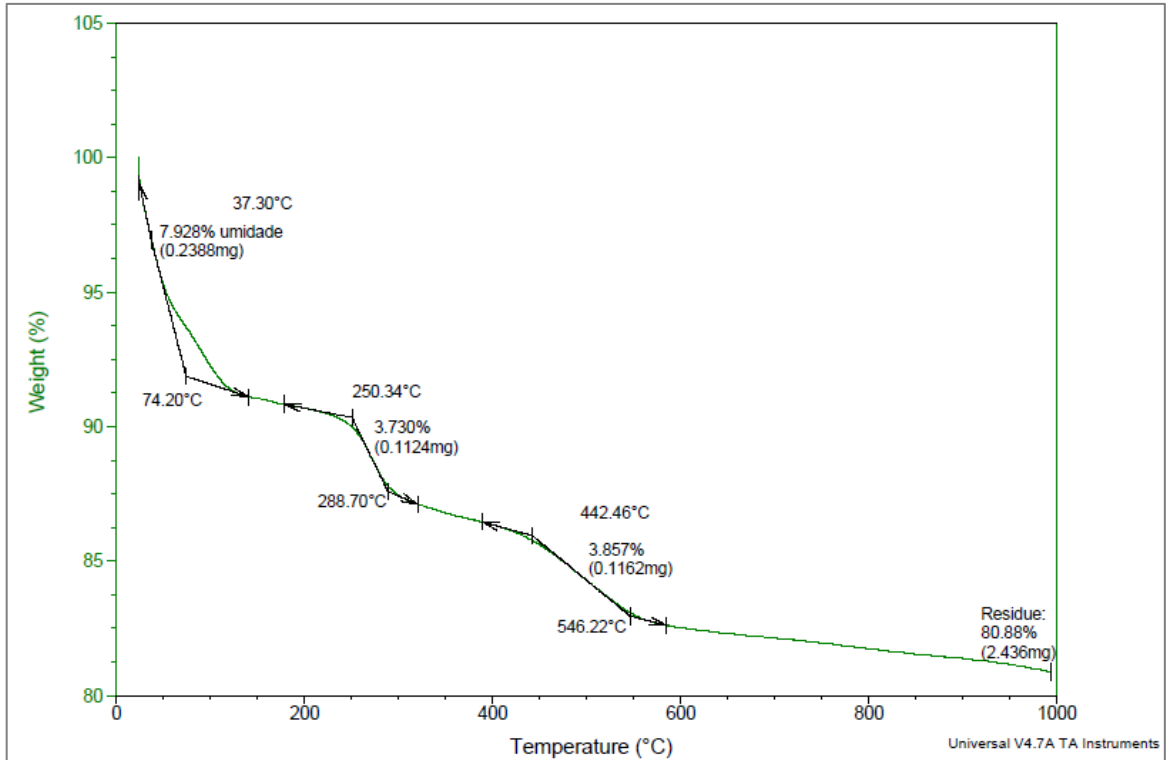


Figura 8.23. TGA LICLM20.

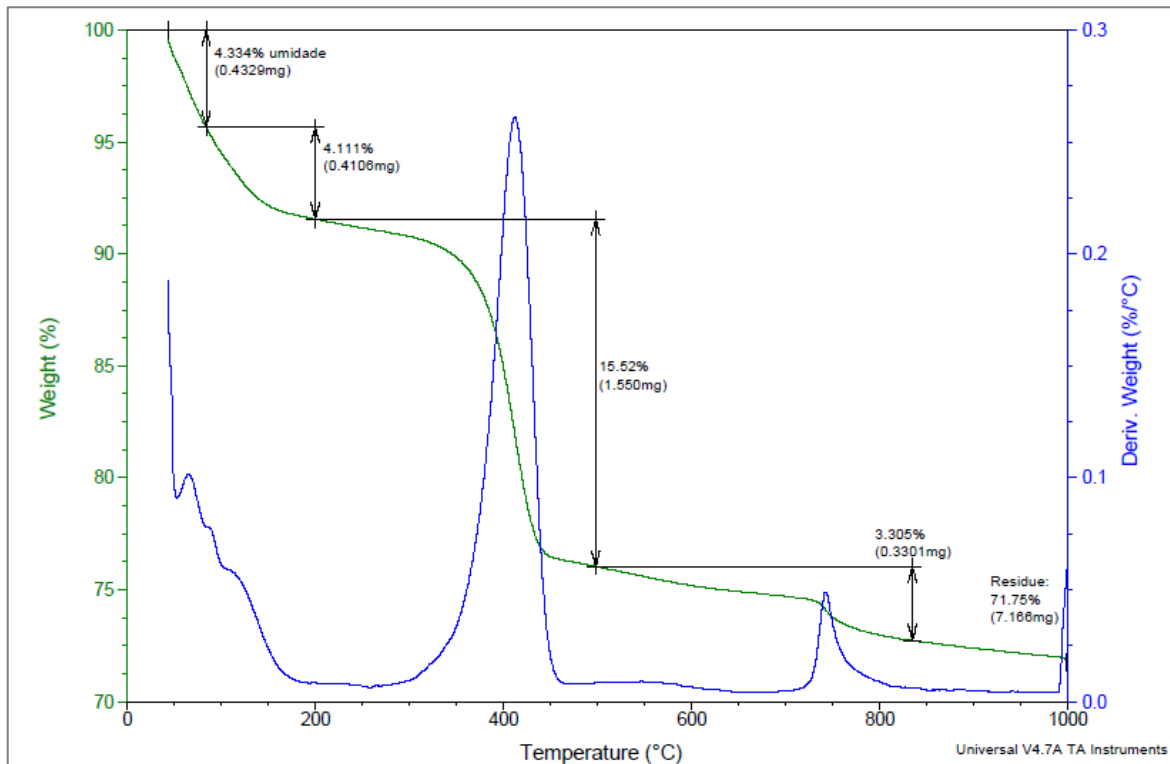


Figura 8.24. TGA LITF2NM50.

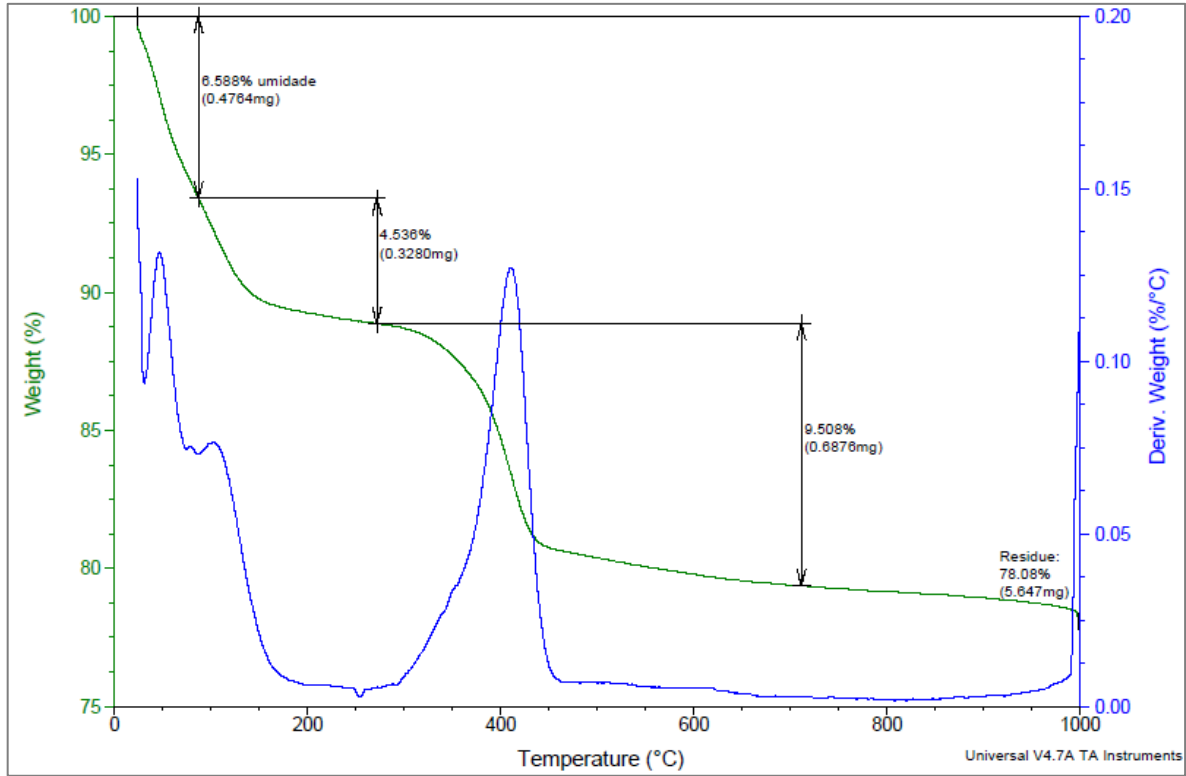


Figura 8.25. TGA LITF2NM20.

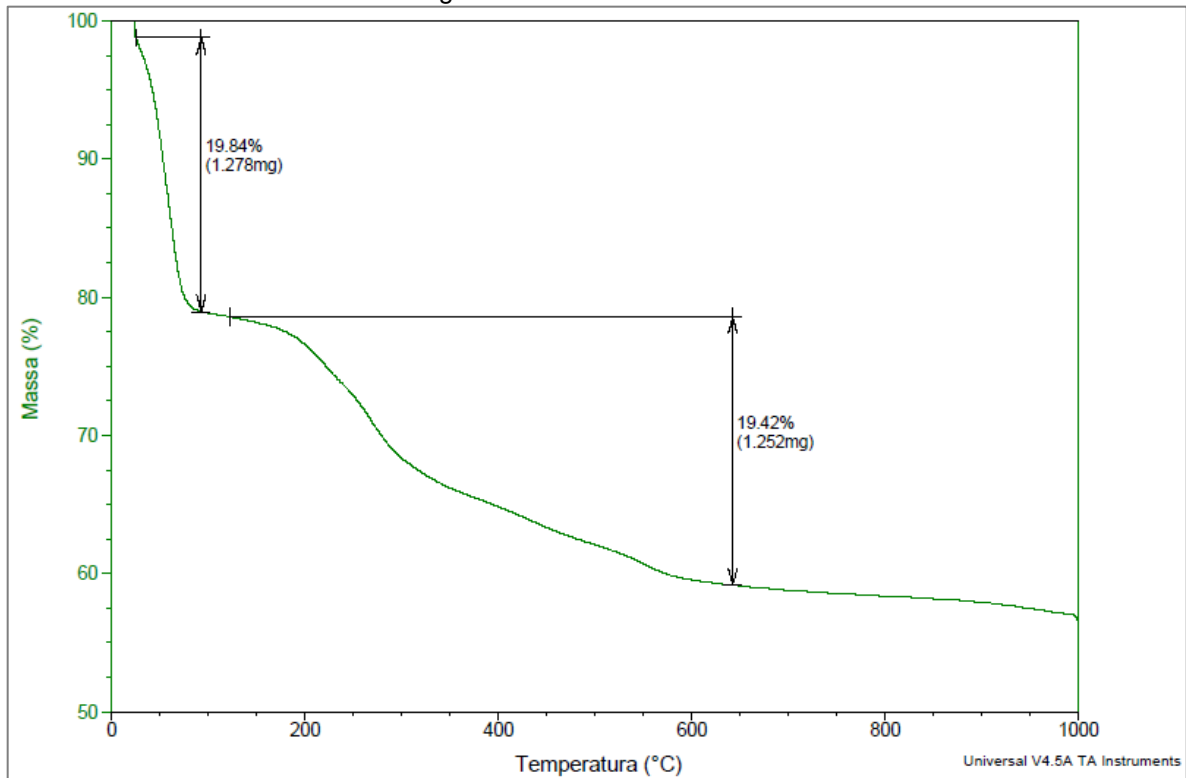


Figura 8.26. TGA LIPF6M50.

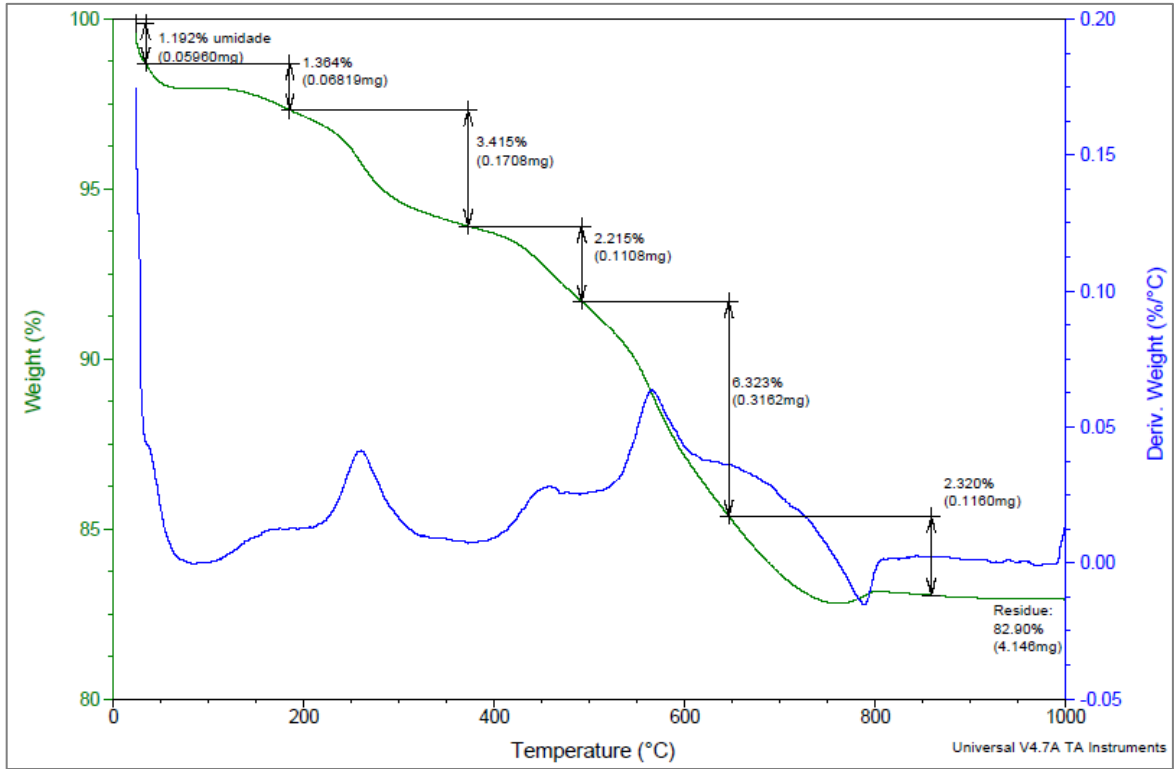


Figura 8.27. TGA xerogel puro.

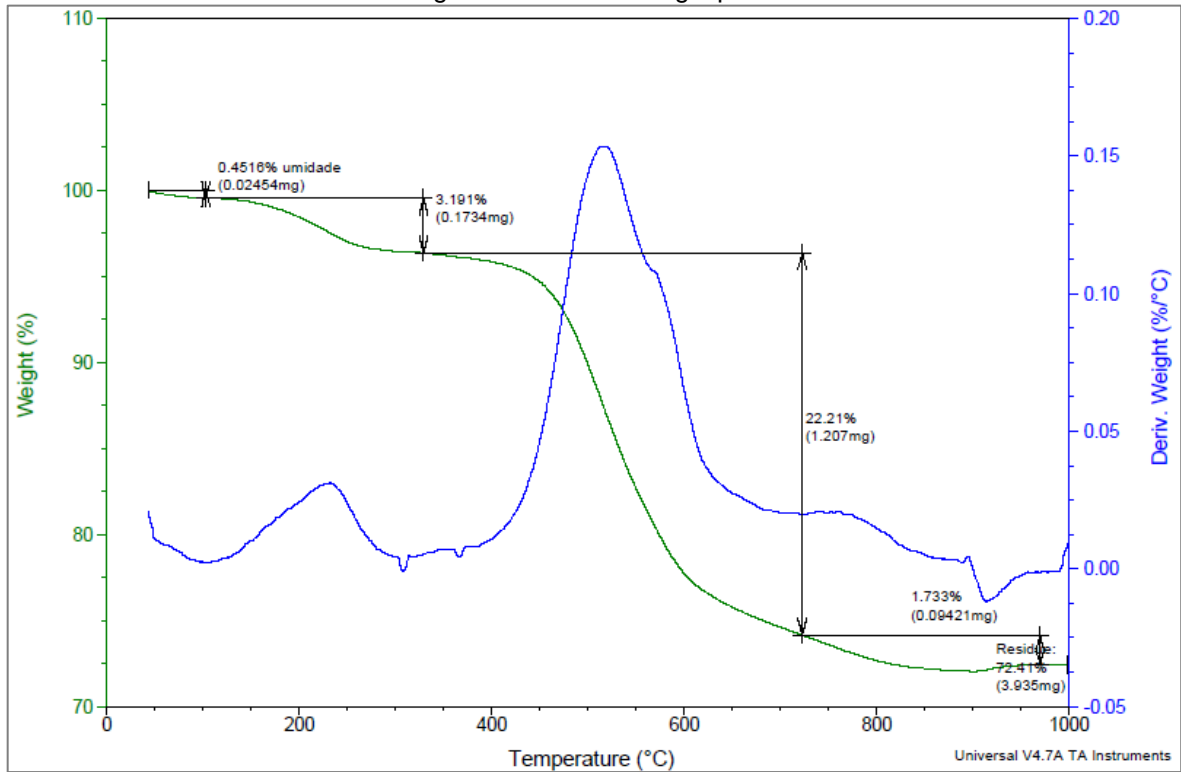


Figura 8.28. TGA LICLX20.

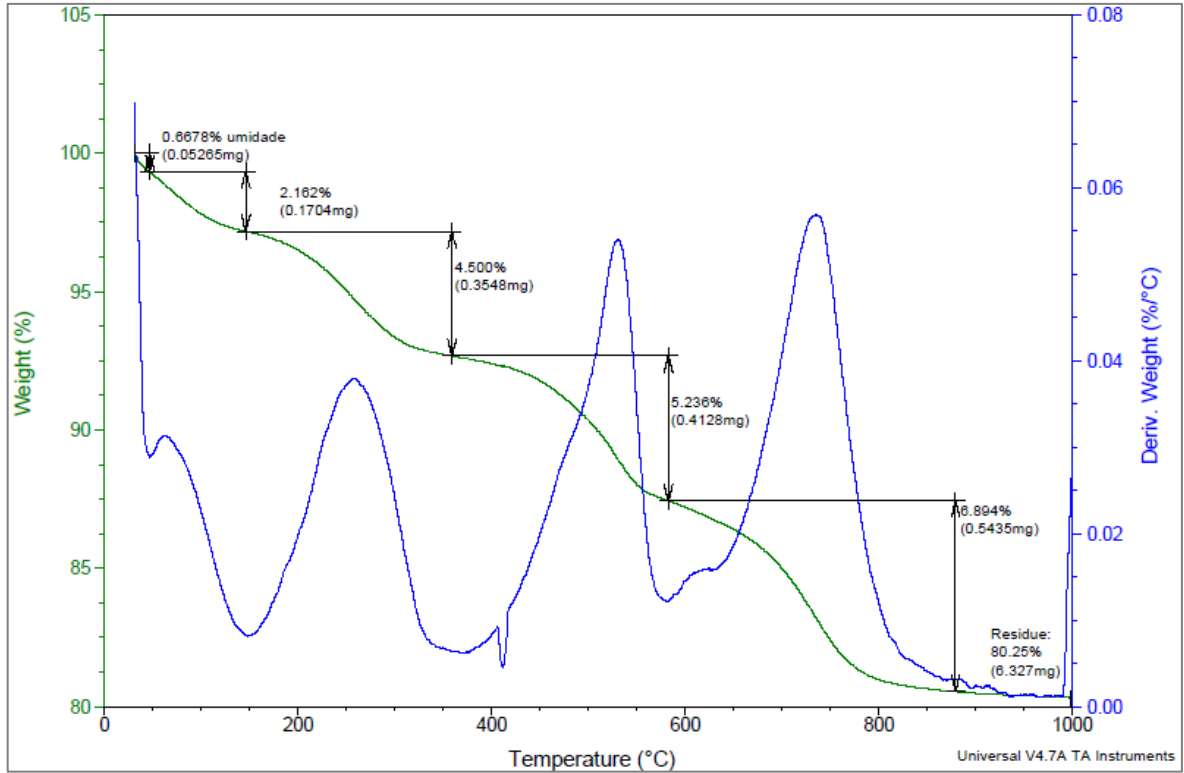


Figura 8.29. TGA LICLX40.

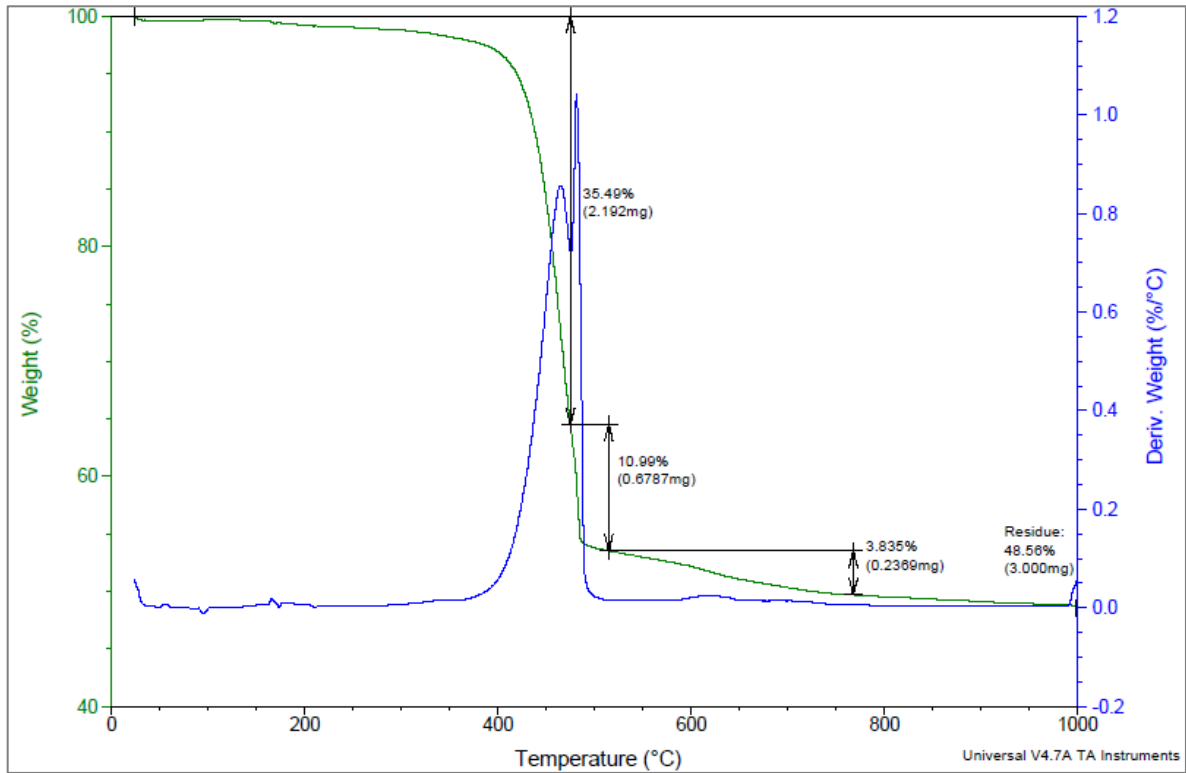


Figura 8.30. TGA LITF2NX20.

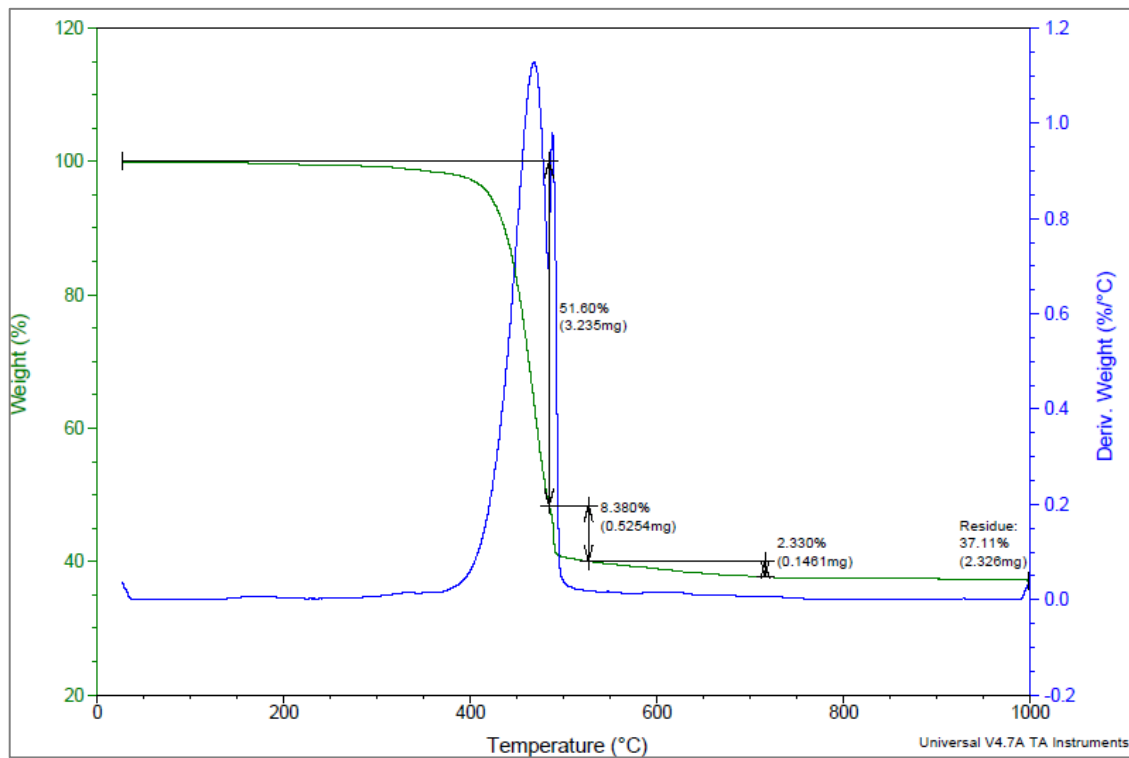


Figura 8.31. TGA LITF2NX40.

8.4 Medidas de Tamanho Partículas por Microscopia Eletrônica de Varredura



Figura 8.32. MEV MCM-41 puro.

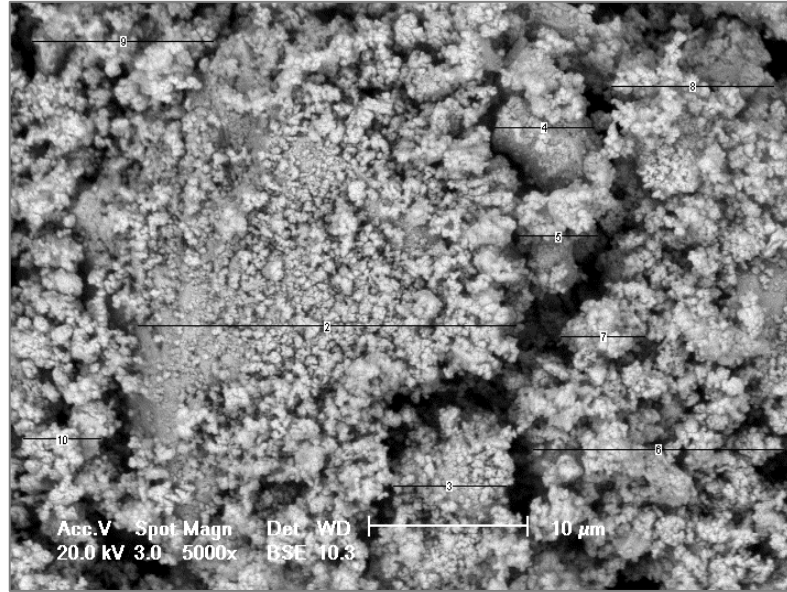


Figura 8.33. MEV LIBF4M50.

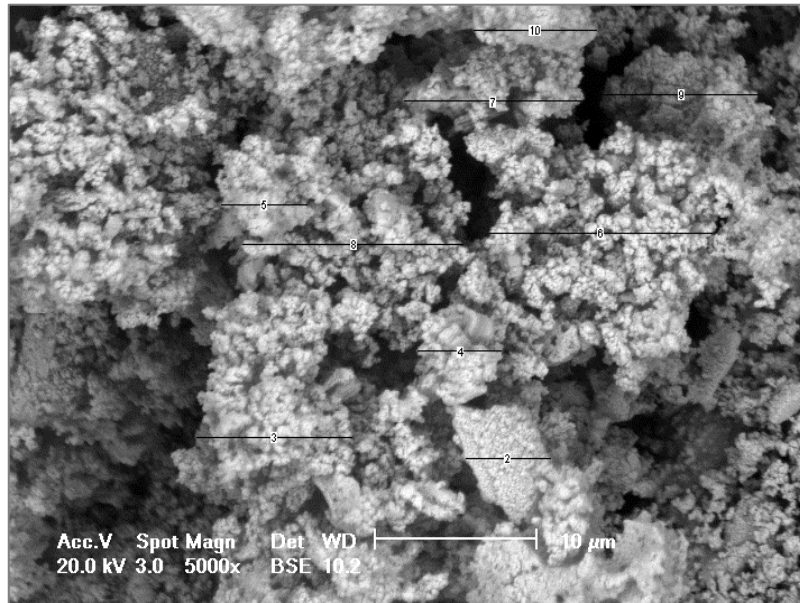


Figura 8.34. MEV LICLM50.

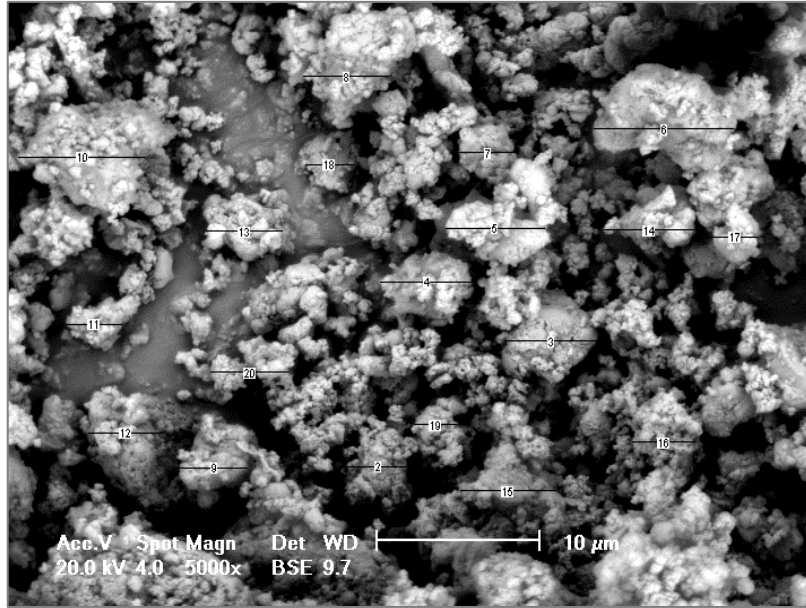


Figura 8.35. MEV LITF2NM50.

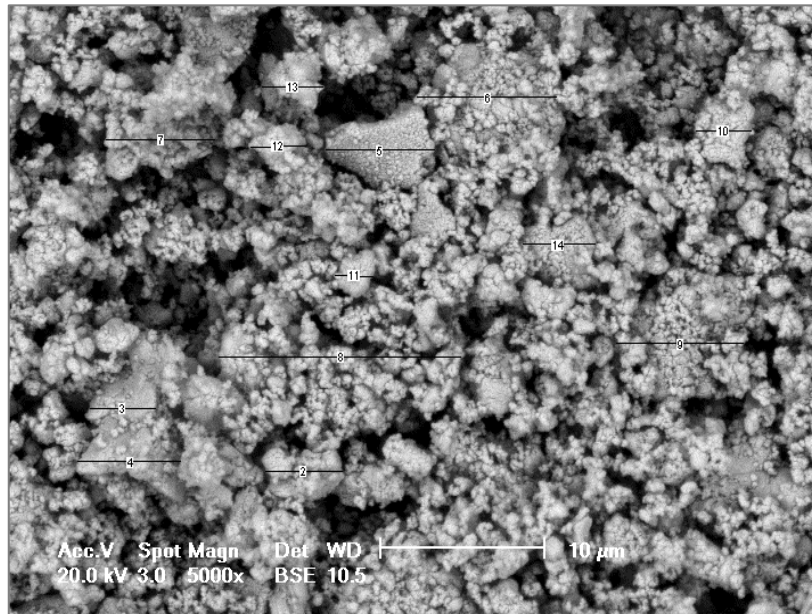


Figura 8.36. MEV LIPF6M50.

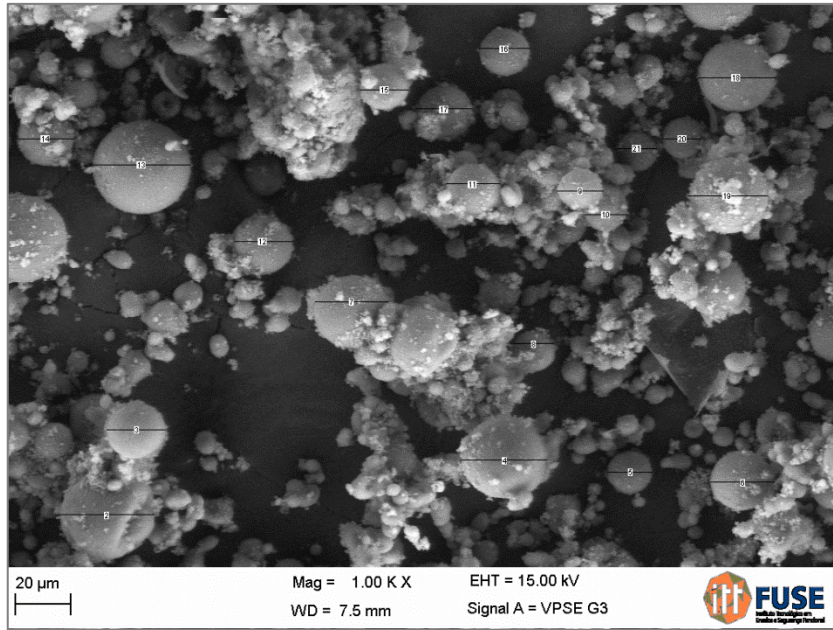


Figura 8.37. MEV xerogel puro.

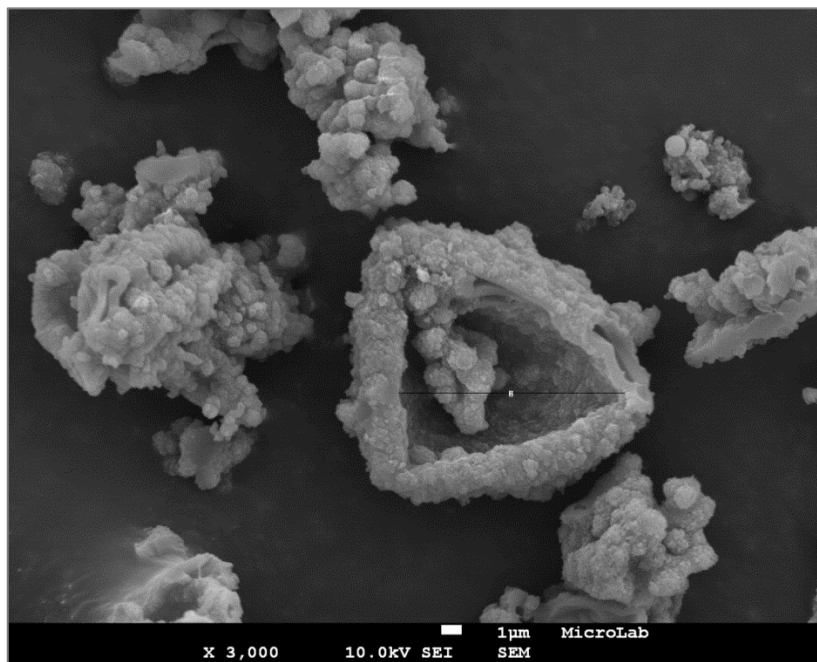


Figura 8.38. MEV LITF2NX1.

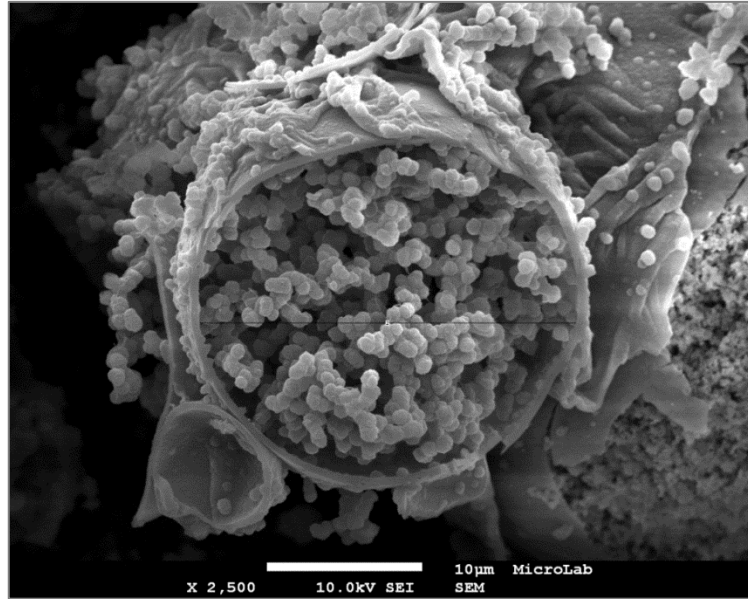


Figura 8.39. MEV LITF2NX5.

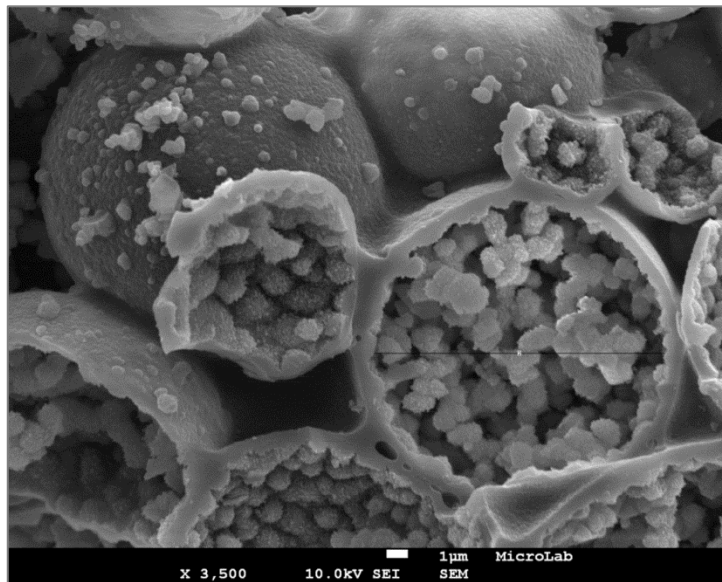


Figura 8.40. MEV LITF2NX10.

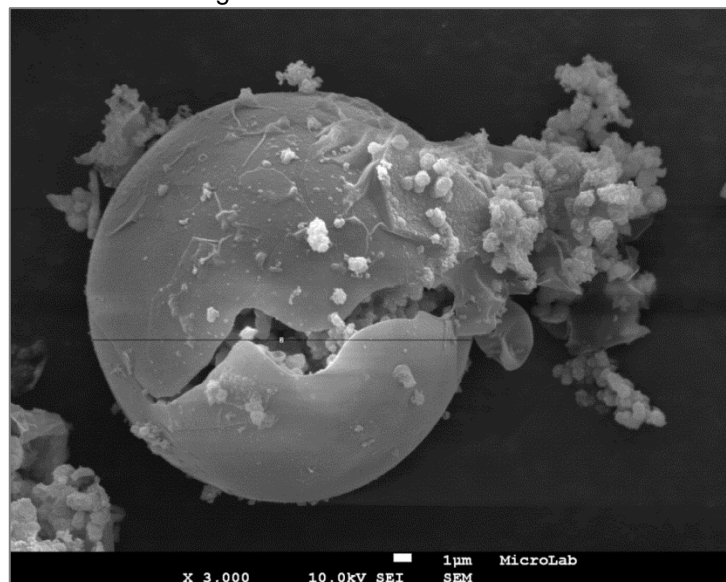


Figura 8.41. MEV LITF2NX20.

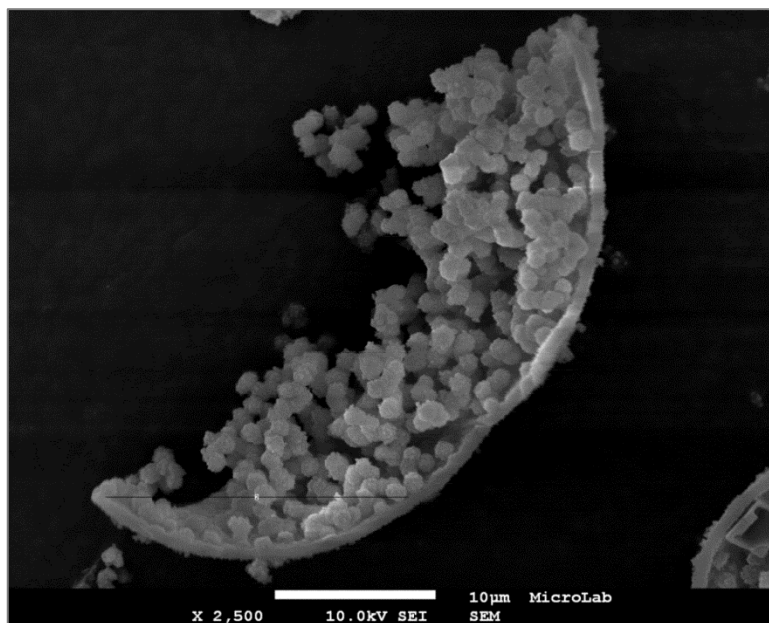


Figura 8.42. MEV LITF2NX30.

8.5 Análises por Difração de Raio-X

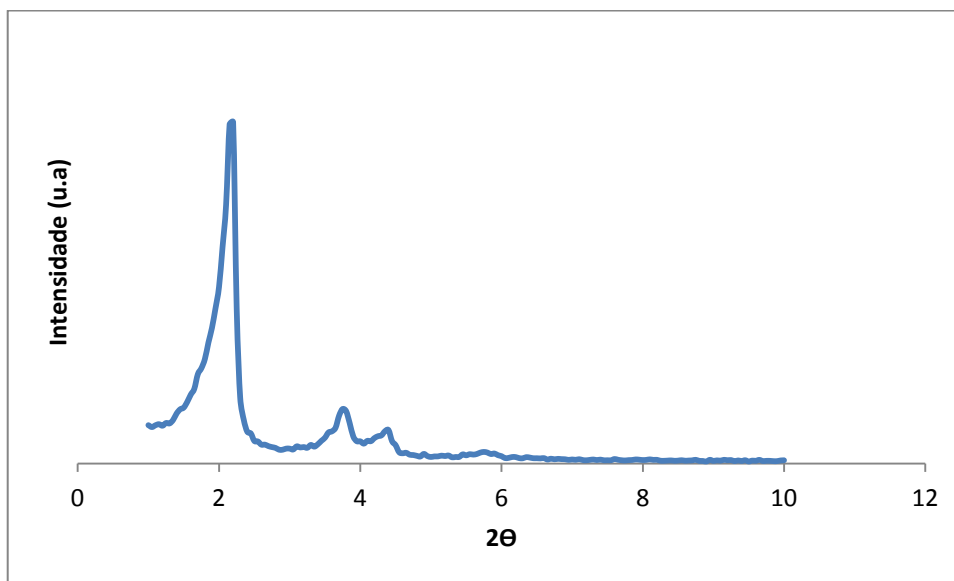


Figura 8.43. DRX LICLM20.

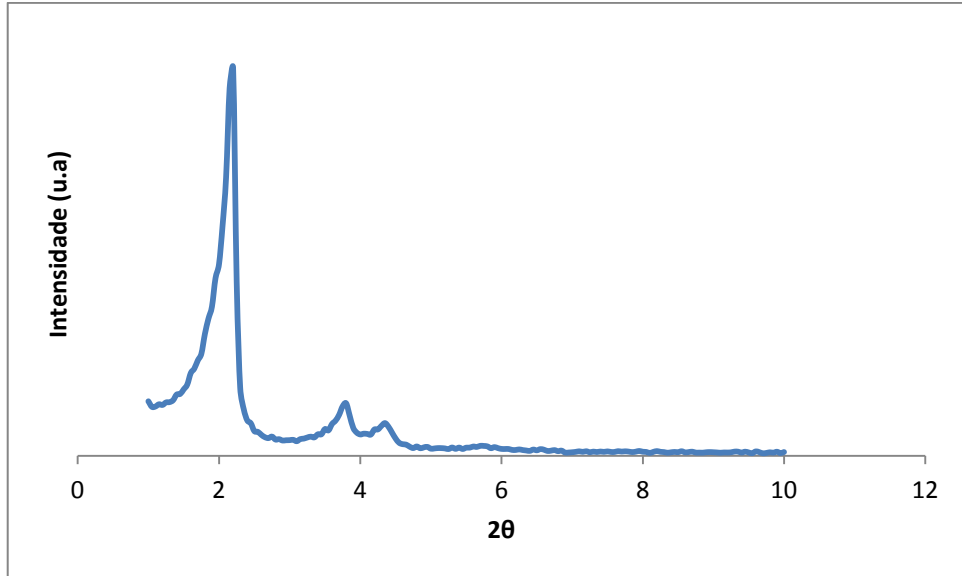


Figura 8.44. DRX LITF2NM20.

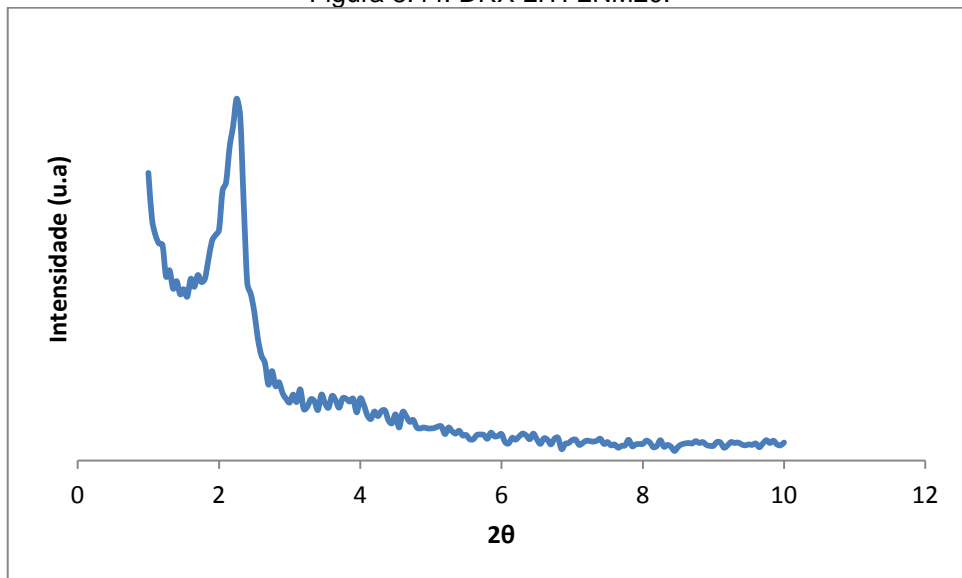


Figura 8.45. DRX LIPF6M50.

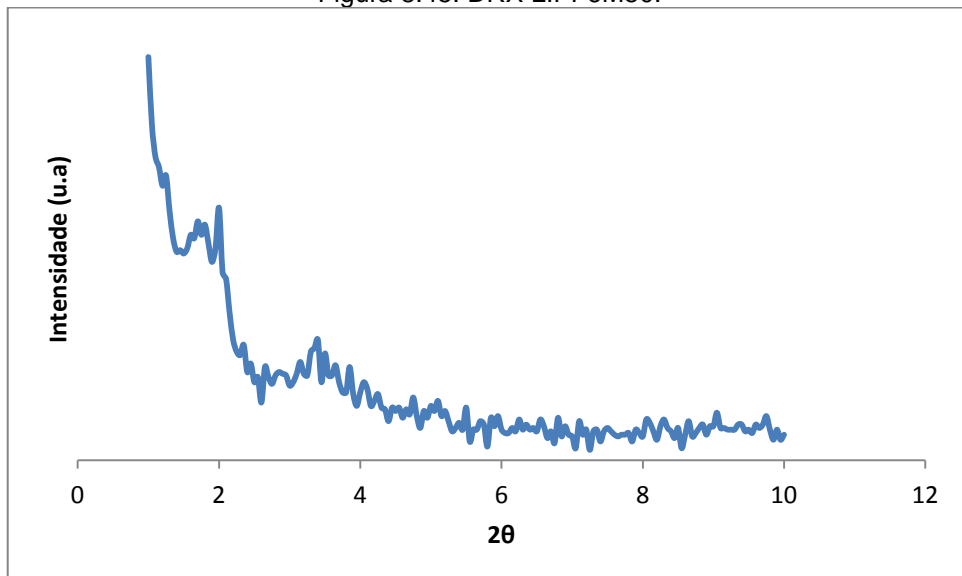


Figura 8.46. DRX LIBF4M50.

8.6 Cromatografia Gasosa do carbonato de propileno

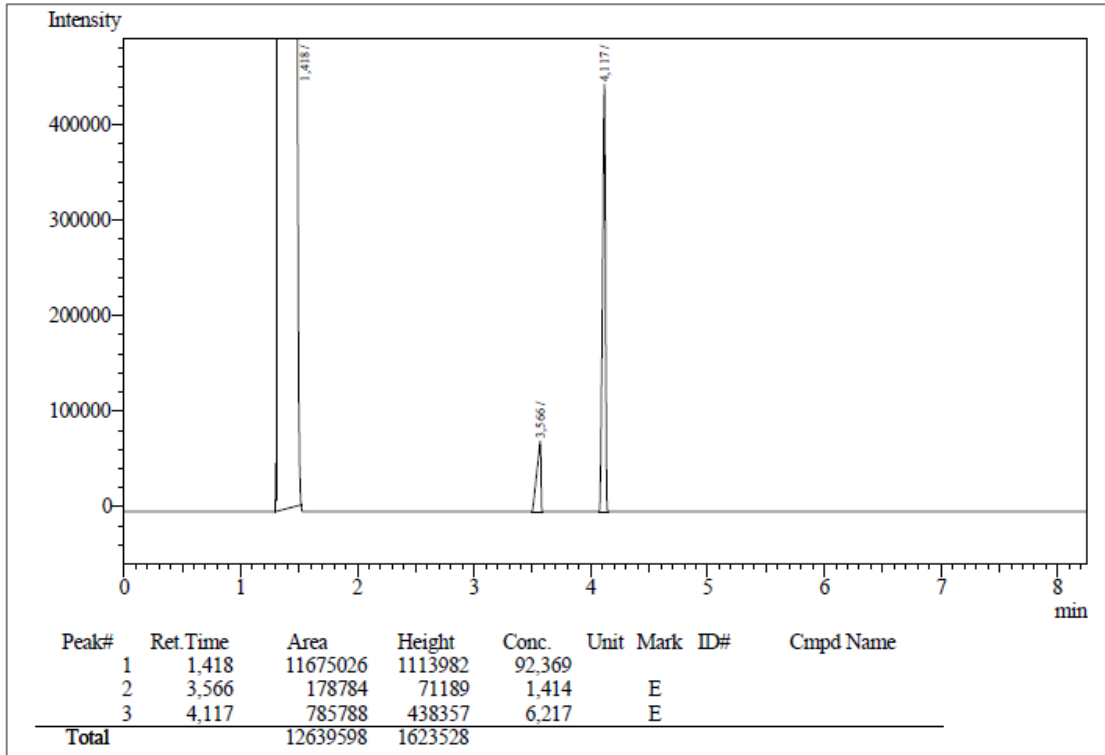


Figura 8.47. CG entrada 15 LIBF4M50.

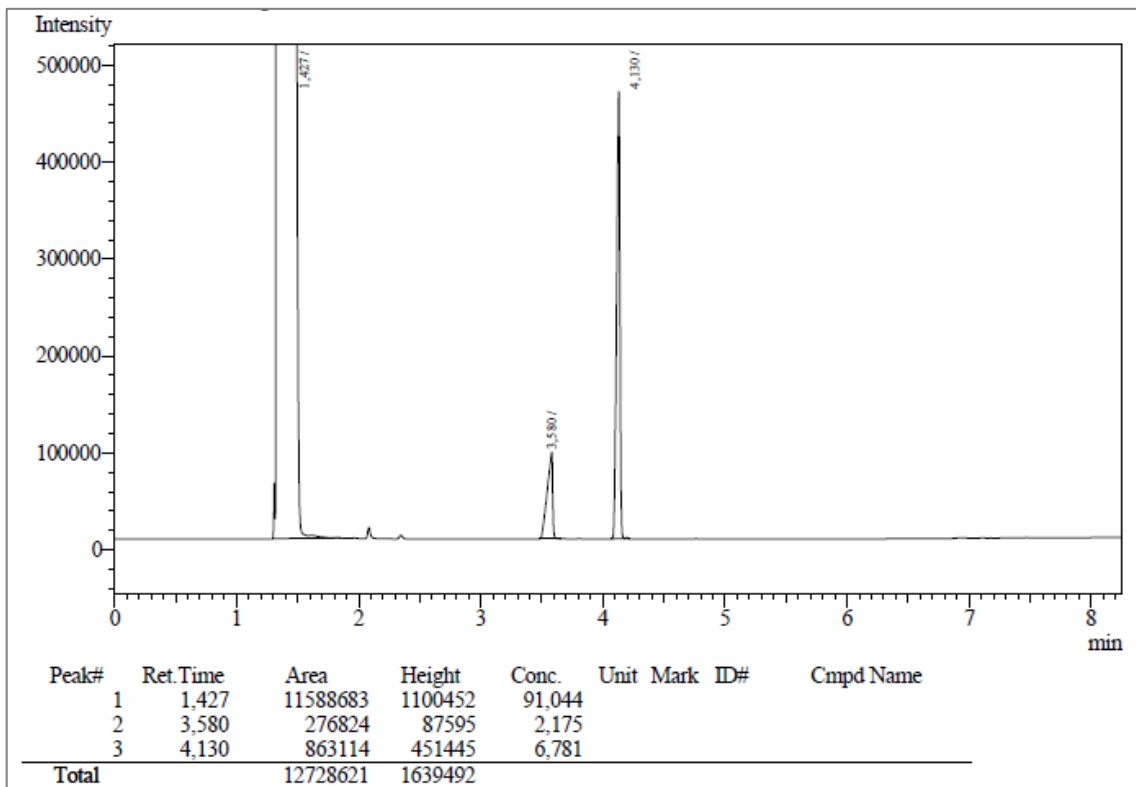


Figura 8.48. CG entrada 16 LIPF6M50.

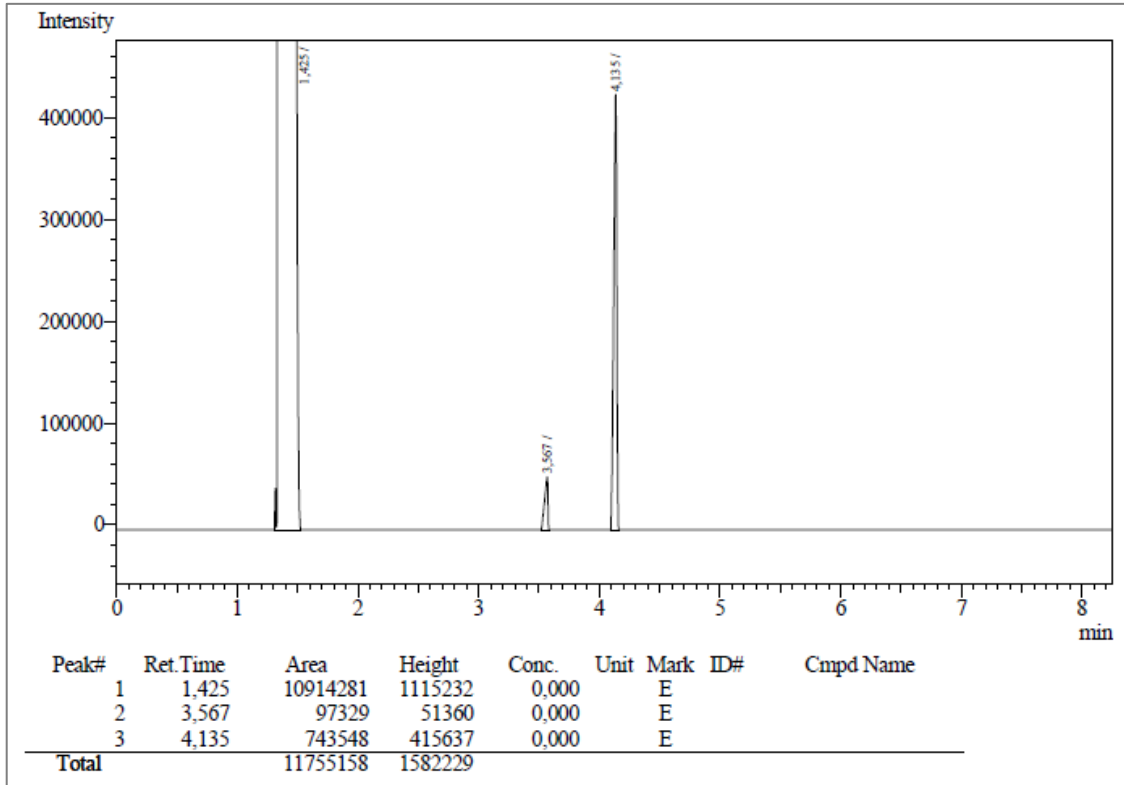


Figura 8.49. CG entrada 13 LITF2NM50.

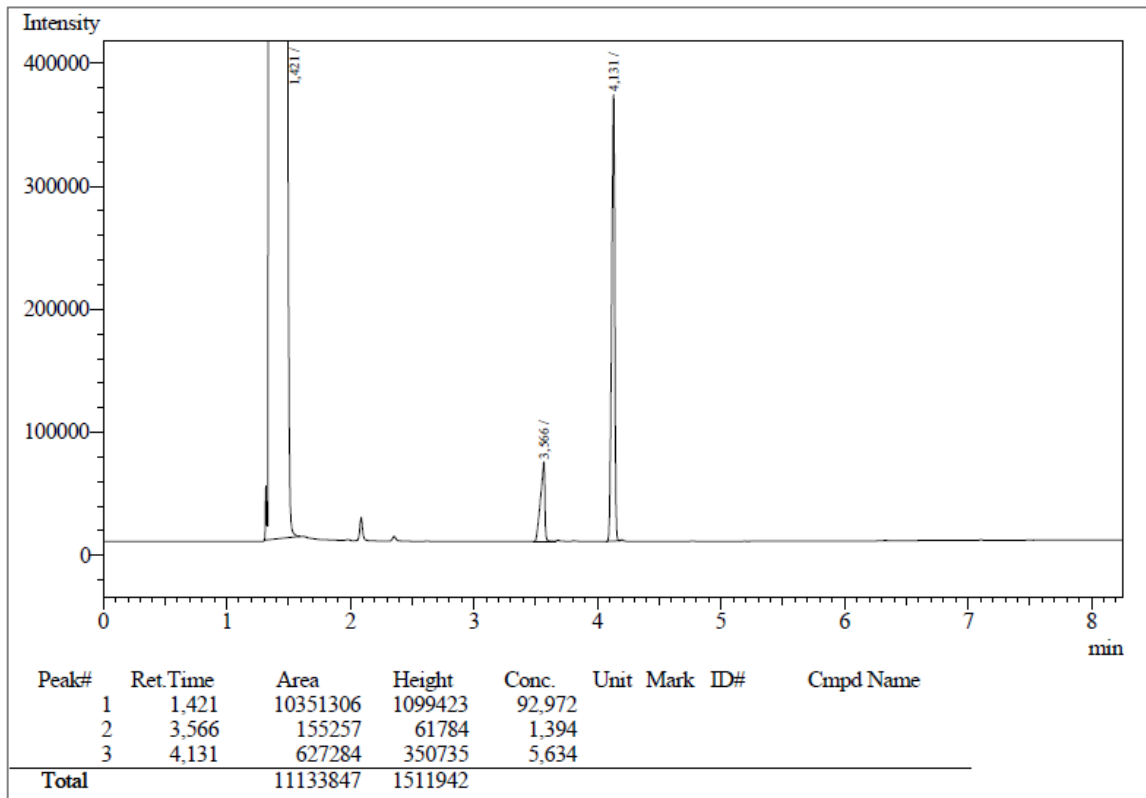


Figura 8.50. CG entrada 4 LICLM50.