



Duarte Bernardo Rente

Licenciado em Ciências de Engenharia Química e Bioquímica

**Power to Gas – Reduzir o Aquecimento
Global produzindo Metano por
Hidrogenação de CO₂**

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia Química e Bioquímica

Orientador: Manuel Nunes da Ponte, Professor Catedrático,
FCT/UNL

Co-orientador: Catarina Isabel Melo, Doutoranda em Química
Sustentável, FCT/UNL

Presidente: Prof. Mário Fernando José Eusebio
Arguente(s): Doutora Malgorzata Zakrzewska
Vogal(ais): Prof. Manuel Nunes da Ponte



FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

Setembro de 2017

Duarte Bernardo Rente

Licenciado em Ciências de Engenharia Química e Bioquímica

**Power to Gas – Reduzir o Aquecimento
Global produzindo Metano por
Hidrogenação de CO₂**

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia Química e Bioquímica

Orientador: Manuel Nunes da Ponte, Professor Catedrático,
FCT/UNL

Co-orientador: Catarina Isabel Melo, Doutoranda em Química
Sustentável, FCT/UNL

Setembro de 2017

Copyright

Power to Gas – Reduzir o Aquecimento Global produzindo Metano por Hidrogenação de CO₂

Copyright © 2017 – Duarte Bernardo Rente e Faculdade de Ciências e Tecnologia – Universidade Nova de Lisboa

Todos os direitos reservados

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa tem o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objetivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

Agradecimentos

O desenvolvimento desta tese não teria sido possível sem o envolvimento direto e indireto de várias pessoas, às quais aqui deixo uma nota de agradecimento:

Ao Professor Manuel Nunes da Ponte pela oportunidade, bem como toda a ajuda e orientação oferecida ao longo destes seis meses.

À Catarina Barbosa por todos os conhecimentos transmitidos dentro e fora do laboratório, e por toda a ajuda que me deu.

Ao pessoal do gabinete 506 pelas horas de almoço, momentos de convívio e ocasionais bolos.

Aos meus amigos por me aturarem,

À minha família por todo o apoio incondicional que sempre me deram,

Muito Obrigado, não teria sido possível sem vocês.

Resumo

O dióxido de carbono (CO₂) é um gás de efeito de estufa com uma das maiores contribuições para o aquecimento global, sendo necessário arranjar estratégias para reduzir as emissões do mesmo.

Neste trabalho pretendeu-se desenvolver um processo que visa a mitigação de CO₂ a partir da sua conversão em metano, ou seja gás natural. Para tal executaram-se reações de hidrogenação de CO₂ a altas pressões num sistema bifásico constituído por uma fase gasosa, CO₂+H₂ e uma fase líquida, líquido iónico. A alta solubilidade do CO₂ supercrítico nos líquidos iónicos facilitou a difusão hidrogénio na fase do LI. As propriedades electroestáticas e estereoquímicas dos LI's permitem a síntese e estabilização in-situ de nanopartículas de ruténio que foram usadas como catalisador na reação.

Foram sintetizados e testados vários líquidos iónicos de modo a otimizar a reação de hidrogenação de CO₂ tendo-se concluído que usando nonaflato de 1-octil-3-metilimidazólio, [C₈mim][NFO], se conseguem atingir rendimentos de cerca de 80%. Estas reações foram realizadas a 150°C, o que é uma temperatura relativamente baixa para a metanação de CO₂. Foram ainda feitos testes ao catalisador para determinar se era possível reutilizar o catalisador, verificando-se que o mesmo ficava perdendo cerca de 20% de atividade após 120 horas de utilização.

Palavras Chave: Dióxido de carbono, líquidos iónicos, nanopartículas, metano, hidrogenação.

Abstract

Carbon dioxide is a major contributor for greenhouse effect, which means there is a need to reduce CO₂ emissions. A way to deal with this problem strives to capture CO₂ and use it in a hydrogenation reaction to produce methane, which can be used as an energy source.

High pressure CO₂ hydrogenation reactions were performed in a CO₂ + H₂/Ionic liquid biphasic system. The high solubility of supercritical CO₂ in IL media facilitates H₂ dissolution into the IL phase. Steric and electrostatic properties allowed in-situ generation and stabilization of ruthenium nanoparticles that were further used as reaction catalysts.

Several ionic liquids were synthesized and optimization tests were run to determine which ionic liquid was the best. The use of ionic liquids allowed better reaction conditions, 150°C and 80 bar initial pressure, when compared to standard methanation reactions, 200-500°C and 1-100 bar. 1-methyl-3-octylimidazolium nonaflate, [C₈mim][NFO], had a methane yield higher than 80%. Catalytic reutilization experiments were also performed, and it was noted that they only lost about 20% activity after 120 hours of usage.

Key words: Carbon dioxide, ionic liquids, nanoparticles, methane, hydrogenation.

Índice

1	Introdução	1
1.1	Objetivos e Motivação	1
1.2	Aquecimento Global.....	2
1.3	Mitigação de CO ₂	2
1.3.1	Captura de CO ₂	3
1.3.2	Armazenamento de CO ₂	3
1.3.3	Utilização de CO ₂	4
1.4	Metanação de Dióxido de Carbono	4
1.5	Sistemas Bifásicos CO ₂ +H ₂ /Líquidos iônicos	6
1.6	Dióxido de Carbono Supercrítico	6
1.7	Líquidos iônicos	7
1.8	Nanopartículas	9
2	Secção Experimental.....	11
2.1	Materiais	11
2.2	Líquidos iônicos	11
2.2.1	Síntese de líquidos iônicos	12
2.2.2	Análise RMN de Líquidos Iônicos:.....	14
2.3	Síntese de nanopartículas	16
2.3.1	Síntese de nanopartículas na ausência de Hidrogénio	16
2.3.2	Síntese de nanopartículas na presença de Hidrogénio	17
2.4	Reação de Hidrogenação de CO ₂	17
2.5	Técnicas analíticas	19
2.5.1	Cromatografia Gasosa	19
2.5.2	Ressonância Magnética Nuclear	20
2.5.3	Microscopia eletrónica de transmissão (TEM).....	20
3	Calibração do reator	21
3.1	Cálculo da quantidade de Hidrogénio	22
3.2	Cálculo da quantidade de Dióxido de Carbono	22
4	Influencia dos líquidos iônicos no rendimento da reação	28
4.1	Influência do número de carbonos da cadeia alquilada no rendimento da reação	29
4.2	Influência do anião	30
4.3	Formação de nanopartículas	33
4.4	Efeito da água	34
5	Ensaio Exploratórios.....	37
5.1	Estudo do tipo de agitação	37
5.2	Efeito da temperatura	40
5.3	Efeito da pressão.....	40
5.4	Outros catalisadores	41
6	Reciclagem de Catalisador.....	44
7	Conclusão	48

8	Bibliografia	50
9	Anexos	55
9.1	Anexo I – Procedimento Experimental detalhado da síntese de Líquidos iónicos e mesilato de sódio	55
9.2	Anexo II – Espectros RNM ¹ H dos líquidos iónicos sintetizados	56
9.3	Anexo III – Procedimento experimental detalhado da reação de Hidrogenação	60
9.4	Anexo IV – Lista completa de reações realizadas	61

Índice de Figuras

Figura 1.1: Representação esquemática do processo.....	1
Figura 1.2: Esquema da reação de metanação, Meylan et al ²⁴	5
Figura 1.3: Esquematização dos mecanismos reacionais de conversão de CO ₂ ³⁵	5
Figura 1.4: Diagrama de fases do CO ₂ ⁵⁷	7
Figura 1.5: Diferentes tipos de catiões usados em líquidos iônicos ⁶³	8
Figura 1.6: Representação esquemática dos métodos de síntese de nanopartículas ⁶⁹	9
Figura 1.7: Representação esquemática dos tipos de estabilização: eletrostática (esquerda) e estereoquímica (direita) ⁶⁹	10
Figura 2.1: Precursor metálico das nanopartículas de rutênio Ru-NP's.....	11
Figura 2.2: Catião imidazólio: a) 1-butil-3-metilimidazólio [C ₄ mim]; b) 1-metil-3-butilimidazólio [C ₈ mim].	11
Figura 2.3: Diferentes aniões usados: a) Cloreto [Cl]; b) bis(trifluorometilsulfonil)imida [NTf ₂]; 12	12
Figura 2.4: Exemplo de um espectro de RMN de um LI usando o catião [C ₈ mim].	14
Figura 2.5: Exemplo de um espectro de RMN de um LI usando o catião [C ₄ mim].	15
Figura 2.6: Montagem experimental para a síntese de nanopartículas segundo Pretchl et al. ³³	17
Figura 2.7: Representação esquemática da reação de hidrogenação de CO ₂ em líquidos iônicos. ...	18
Figura 2.8: Montagem experimental do reator de hidrogenação usado.....	18
Figura 2.9: Representação esquemática da montagem experimental, onde se encontram representados: o reator (R), o banho de óleo (OB), o compressor (C), a ratoeira (Ra), a bomba de vácuo (B) o manómetro (Mn), as garrafas de CO ₂ e H ₂ , bem como as válvulas do sistema (V-1 a V-9).	19
Figura 2.10: Ratoeira usada para retirar amostras da fase gasosa do reator.....	20
Figura 4.1: Anel imidazólio e grupos alquil.	29
Figura 4.2: Comparação da estrutura molecular de [C ₄ mim] e [C _{4d} mim].	30
Figura 4.3: Aniões simples usados: a) Triflato; b) Mesilato; c) Trifluoroacetato.	31
Figura 4.4: a) NTF ₂ ; b) NFO; c) PFO.	32
Figura 4.5: Fotografias TEM de Ru-NP em [C ₈ mim][NFO].	33
Figura 5.1: Reator Parr usado nos testes de agitação.	37
Figura 5.2: Representação esquemática do reator Parr e do método usado para medir o seu volume.	38
Figura 9.1: Espectro RNM ¹ H de [C ₈ mim][MeSO ₃].	56
Figura 9.2: Espectro RNM ¹ H de [C ₈ mim][TFA].	56
Figura 9.3: Espectro RNM ¹ H de [C ₈ mim][PFO].	57
Figura 9.4: Espectro RNM ¹ H de [C ₈ mim][NFO].	57
Figura 9.5: Espectro RNM ¹ H de [C ₄ mim][MeSO ₃].	58
Figura 9.6: Espectro RNM ¹ H de [C ₄ mim][TFA].	58
Figura 9.7: Espectro RNM ¹ H de [C ₄ mim][PFO].	59
Figura 9.8: Espectro RNM ¹ H de [C ₄ mim][NFO].	59

Índices de Tabelas

Tabela 3.1: Massa de 12 frascos para determinar o volume médio dos frascos.....	22
Tabela 3.2: Testes de Calibração a 40°C, onde P_i representa a pressão inicial, P_{H_2} a quantidade de H_2 introduzida, ΔP_{H_2} a pressão real de H_2 no reator, P_{final} a pressão final e $P'CO_2$ a pressão parcial de CO_2	23
Tabela 3.3: Comparação da fração molar de CO_2 calculada, $y'CO_2$ e a fração molar de CO_2 obtida por GC, yCO_2	24
Tabela 3.4: Correlação entre a pressão parcial de CO_2 e a fração molar de CO_2 em fase gasosa.	24
Tabela 3.5: Fração molar de CO_2 na fase líquida ⁴⁵	25
Tabela 3.6: Dados de uma reação tipo usando $[C_8mim][NTf_2]$	25
Tabela 3.7: Correlação entre a pressão parcial de CO_2 e a fração molar de CO_2 usando o FC.	26
Tabela 4.1: Condições iniciais e resultados obtidos ao longo do trabalho.	28
Tabela 4.2: Produção de CO na presença dos aniões $[MeSO_3]$ e $[TFA]$	31
Tabela 4.3: Testes ao rendimento usando NP's sintetizadas de três maneiras diferentes.....	34
Tabela 4.4: Reações que não produziram metano.	35
Tabela 5.1: Valores de P_1 e P_2 e volumes.....	39
Tabela 5.2: Resultados obtidos nos dois reatores usados.....	39
Tabela 5.3: Condições iniciais da reação DR30 a 120°C.....	40
Tabela 5.4: Condições e resultados das reações usando diferentes rários.....	40
Tabela 5.5: Condições iniciais e resultados da reação DR18.	41
Tabela 5.6: Condições e resultados da experiencia em solvente eutético.	42
Tabela 6.1: Condições iniciais dos testes de reciclagem em $[C_8mim][NTf_2]$	44
Tabela 6.2: Condições iniciais dos testes de reutilização em $C_8mim \cdot NFO$	46

Índice de gráficos

Gráfico 3.1: Calibração do reator usando a correlação entre a fração molar e pressão parcial de CO ₂	24
Gráfico 3.2: Calibração do reator usando os valores corrigidos da fração de CO ₂ contabilizando o CO ₂ dissolvido no LI.	26
Gráfico 4.1: Comparação de rendimentos em [C ₈ mim] e [C ₄ mim] usando-se o anião [NTf ₂].	29
Gráfico 4.2: Substituição do H por CH ₃ na posição C ₂	30
Gráfico 4.3: Comparação do efeito dos iões mais simples no rendimento da reação.	31
Gráfico 4.4: Comparação do efeito da quantidade de fluor em diferentes aniões, [PFO] [NTf ₂] [NFO].	32
Gráfico 4.5: Distribuição de tamanhos de nanopartículas obtidas por análise TEM.	33
Gráfico 4.6: Rendimento de reações usando diferentes métodos de síntese de NP's de ruténio.	34
Gráfico 4.7: Rendimento de reações com líquido iónico seco vs não seco.	35
Gráfico 5.1: Comparação dos rendimentos obtidos usando-se rácios de 1:1 e 3:1 de H ₂ para CO ₂ ...	41
Gráfico 6.1: Rendimentos obtidos para cada ensaio de reciclagem de catalisador em [C ₈ mim][NTf ₂].	44
Gráfico 6.2: Rendimentos obtidos das reações de reciclagem de catalisador em [C ₈ mim][NTf ₂] em função do tempo.	45
Gráfico 6.3: Rendimentos obtidos para cada ensaio de reciclagem em [C ₈ mim][NFO].	46

Lista de abreviaturas e siglas

Abreviatura	Nome
[C ₄ dmim]	Catião 1-butil-2,3-dimetilimidazólio
[C ₄ mim]	Catião 1-butil-3-metilimidazólio
[C ₈ mim]	Catião 1-metil-3-octilimidazólio
[C _n mim]	Catião alquilmetilimidazólio
[MeSO ₃]	Anião Mesilato; Metanosulfonato;
[NFO]	Anião Nonafato; Nonafluoro-1-butanossulfonato
[NTF ₂]	Anião Bis(trifluorometilsulfonil)imida
[OTf]	Anião Triflato; Trifluorometanosulfonato
[PFO]	Anião Perfluorooctanoato
[TFA]	Anião Trifluoroacetato
B	Bomba de Vácuo
C	Compressor
CCS	Carbon Capture and Sequestration
CCU	Carbon Capture and Utilization
CDCl ₃	Clorofórmio deuterado
CH ₄	Metano
CO	Monóxido de carbono
CO ₂	Dióxido de carbono
DCM	Diclorometano
EG	Etileno glicol
FC	Fator de correção
H ₂	Hidrogénio
H ₂ O	Água
HMeSO ₃	Ácido metanosulfónico
KNFO	Nonafluoro-1-butanossulfonato de potássio
LI	Líquido Iónico
m	Massa [g]
MEA	Monoetanolamina
Mn	Manómetro
MNPs	Nanopartículas metálicas
N ₂	Azoto
NaCl	Cloreto de sódio
NaMeSO ₃	Mesilato de sódio
NaOH	Hidróxido de sódio
NaPFO	Perfluorooctanoato de sódio
NaTFA	Trifluoroacetato de sódio
nCH _{4f}	Quantidade final de metano [mol]
nCO ₂ dissolvido	Quantidade de CO ₂ dissolvida no líquido iónico [mol]
nCO _{2f}	Quantidade final de dióxido de carbono [mol]
nCO _{2i}	Quantidade inicial de dióxido de carbono [mol]
nH ₂	Quantidade inicial hidrogénio [mol]
nH _{2f}	Quantidade final de hidrógenio [mol]
nH ₂ Of	Quantidade final de água [mol]
nIL	Quantidade de líquido iónico [mol]

NP	Nanopartículas
ntotal	Quantidade total de gás no reator [mol]
OB	Banho de Óleo
P'CO ₂	Pressão parcial de dióxido de carbono [bar]
Pfinal	Pressão final [bar]
PH _{2f}	Pressão final de H ₂
PH ₂	Pressão de H ₂ introduzida [bar]
Pi	Pressão inicial do reator [bar]
R	Reator
Ra	Ratoeira
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
Ru	Ruténio
Ru(COD)(2-metilalil) ₂	2-bis-metilalil-1,5-cyclooctodieno de ruténio(II)
RuCl ₃	Cloreto de ruténio
scCO ₂	Dióxido de carbono supercrítico
TEM	Microscopia Eletrónica de Transmissão
TON	Turn over number
V-1 a V-9	Valvulas do sistema
VCO ₂	Volume de dióxido de carbono [mL]
Vfrasco	Volume do frasco de vidro [mL]
VH ₂	Volume de Hidrogénio [mL]
VIL	Volume de líquido iónico usado [mL]
Vinterno	Volume interno do reator [mL]
Vmorto	Volume morto do agitador mecânico [mL]
Vreal	Volume real de gás ocupado dentro do reator [mL]
Vreator	Volume do reator [mL]
X ⁻	Anião
xCH ₄	Fração molar de metano na fase líquida
xCO ₂	Fração molar real de dióxido de carbono na fase líquida
x'CO ₂	Fração molar teórica de dióxido de carbono na fase líquida
xtotalCO ₂	Fração molar total de CO ₂ na fase líquida e gasosa
yCH ₄	Fração molar de metano na fase gasosa
yCH ₄ global	Fração global de CH ₄
yCO ₂	Fração molar de CO ₂ na fase gasosa
y'CO ₂	Fração molar teórica de CO ₂ na fase gasosa
yCO ₂ global	Fração global de CO ₂
yH ₂ global	Fração global de H ₂
ΔPH ₂	Pressão real de H ₂ [bar]
η	Rendimento
ρH ₂	Densidade molar de hidrogénio[mol/L]
ρ _m	Massa específica [g/cm ³]

1 Introdução

1.1 Objetivos e Motivação

Esta tese de mestrado tem como principal objetivo a continuação do trabalho desenvolvido por Melo et al.¹ de modo a otimizar a produção de metano (CH_4), partindo da hidrogenação de dióxido de carbono (CO_2), usando líquidos iônicos como solventes e nanopartículas metálicas sintetizadas *in-situ* como catalisadores. Usando como base fundamentos da Química Verde², esta tese de mestrado foi desenvolvida como uma contribuição para criar um processo sustentável de utilização e reutilização de CO_2 de modo a reduzir os efeitos do aquecimento global.

Este trabalho tem como objetivo desenvolver um processo que pode ser aplicado como técnica CCU (carbon capture and utilization)³, valorizando assim um resíduo industrial de grande impacto ambiental. O CO_2 capturado em áreas de grande exaustão do mesmo, como cimenteiras, centrais elétricas e indústrias metalúrgicas pode ser utilizado como matéria-prima para a produção de combustíveis diminuindo a concentração de CO_2 na atmosfera e o substituindo uma fração do consumo de combustíveis fósseis pelo consumo do combustível produzido.

Este processo pode ainda ser mais sustentável se associado a tecnologias “power to gas”⁴ onde a eletricidade excedente de energias renováveis é aproveitada no processo de eletrólise da água formando assim hidrogénio que pode ser usado na conversão de CO_2 para metano, ou seja gás natural sintético.

O metano produzido pode ser introduzido nas infraestruturas de gás natural preexistentes, uma utilização economicamente mais viável do que a alternativa de usar diretamente o hidrogénio produzido através da eletrólise da água, que iria exigir uma radical alteração das atuais infraestruturas de distribuição e consumo de combustíveis. Assim, este processo oferece uma alternativa intermédia sustentável enquanto se faz a transição de combustíveis fósseis para fontes de energia renovável. Apesar da formação de CO_2 durante o processo de consumo do metano produzido, este passa a fazer parte de um processo de reciclagem de CO_2 , sem origem na queima de combustíveis fósseis, sendo assim mais sustentável e contribuindo para a redução da pegada de carbono.

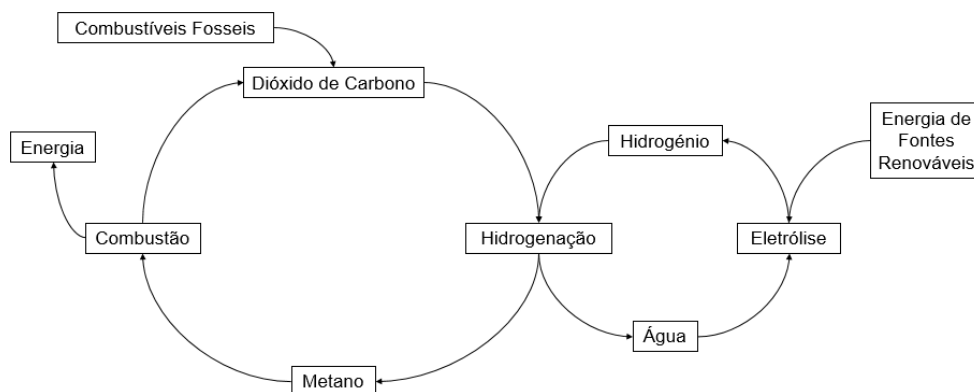


Figura 1.1: Representação esquemática do processo.

1.2 Aquecimento Global

No final do século XVIII, a invenção da máquina a vapor e a Revolução Industrial que se seguiu, catapultou o desenvolvimento científico e tecnológico da Humanidade, o qual conquistou em 20 de Julho de 1969, uma das suas grandes vitórias, quando Neil Armstrong pisou a superfície da Lua⁵. No entanto, o rápido crescimento que se verificou acarreta graves consequências sendo uma das mais importantes o aquecimento global, devido à acumulação de gases de efeito de estufa, tais como o dióxido de carbono, óxido nítrico e metano. Estes gases absorvem a energia térmica, sob a forma de calor, resultante da interação da radiação solar com a superfície terrestre, promovendo assim o aumento da temperatura à superfície, no conhecido efeito de estufa⁶. Apesar da conotação negativa comumente associada ao efeito de estufa, este é um mecanismo fundamental na manutenção da temperatura à superfície, 14°C e da Vida na Terra, pois a ausência do mesmo implicaria temperaturas de -18°C, condições inóspitas à Vida tal como a conhecemos hoje^{7,8}.

As emissões de gases de estufa, principalmente de CO₂ têm vindo a aumentar a ritmos alarmantes, sendo que, em 2016 foi quebrado o recorde de 400 ppm (402.9±0.1 ppm) registados, tanto em medições atmosféricas modernas como em registos “fósseis” em núcleos de gelo com cerca de 800000 anos⁹. Desde o início do ano (2017) tem-se verificado a grande aumento de CO₂, (4.36±0.1ppm relativo a Janeiro de 2016 e 406.69 em Julho de 2017)¹⁰, sendo de esperar um continuado aumento no resto do ano. Como consequência direta do aumento da concentração de CO₂ o ano de 2016 foi o ano mais quente desde o início do século XXI sendo em média 1.06º-1.21ºC mais quente do que meados do século XIX, período comparável à época pré-industrial^{9,11}.

1.3 Mitigação de CO₂

O aumento descontrolado das concentrações de CO₂ na atmosfera tem provocado um aumento da temperatura, pondo em risco severo todos os ecossistemas terrestres. Este risco, bem como as emissões de CO₂ devem-se quase exclusivamente à atividade antropogénica, principalmente no setor energético e industrial^{12,13}, através da queima de combustíveis fósseis, sendo assim da nossa responsabilidade arranjar soluções para este problema crescente. Existem várias abordagens¹⁴ que podem ser tomadas, de modo a reduzir a quantidade de CO₂ na atmosfera. Estas abordagens incluem:

- Aumentar e promover a eficiência e conservação energética;
- Aumentar o uso de combustíveis com baixa quantidade de carbono, tal como o gás natural;
- Utilizar energia sem origem em combustíveis fósseis tais como energia nuclear, solar, hidroelétrica, eólica, etc;
- Utilizar técnicas de captura, armazenamento e utilização de CO₂, CCS e CCU.

Existem, no entanto, desvantagens nestas abordagens, uma vez que o uso de energias renováveis é dependente da localização e das condições atmosféricas, ou seja, zonas com muito vento ou muito soalheiras, no caso das energias eólicas e solar; ou então devido ao estigma associado ao uso de energia nuclear, resultantes dos incidentes em Chernobyl e Fukushima. Devido a estas desvantagens, o uso de combustíveis fósseis continua a ser a principal forma de produção energética, sendo previsível

a continuação desta tendência nos próximos anos, principalmente em países em vias de desenvolvimento, uma vez que estes usam fontes muito poluentes como o carvão. Assim sendo, é necessário encontrar formas de mitigar as emissões de CO₂, sendo uma das soluções mais viáveis a implementação de sistemas CCS que possuem a capacidade de reduzir emissões de grandes fontes, em cerca de 85%-90%¹⁴.

1.3.1 Captura de CO₂

Os métodos CCS para captura de CO₂ incluem três tecnologias chave: captura pós-conversão, captura pré-conversão e combustão *oxyfuel*^{13,14}. Nos processos de pós-conversão pretende-se remover o dióxido de carbono das correntes de efluentes após a conversão da fonte de carbono, tais como na queima de combustíveis fósseis, podendo ser usado em várias indústrias, incluindo centrais energéticas, produção de óxido de etileno, cimento, ferro e aço¹³. Estes processos implicam elevados custos de separação e transporte, uma vez que os efluentes gasosos possuem baixas concentrações de CO₂, sendo necessárias concentrações de cerca de 95% para que o transporte e armazenamento sejam seguros¹⁵. A captura de CO₂ é realizada usando absorção em solventes, sorventes sólidos, separação criogénica e *vacuum swing adsorption*. O processo industrial mais usado na captura de CO₂ envolve a utilização de aminas em solução aquosa, como a monoetanolamina (MEA)¹⁶, produzindo correntes de CO₂ relativamente puras¹⁷.

Nos processos de pré-combustão, pretende-se capturar CO₂ produzido como produto intermédio de uma reação, tais como processos de produção de amónia e gaseificação de carvão em centrais energéticas. Neste caso os combustíveis contendo carbono são parcialmente oxidados, produzindo um gás sintético de alta pressão (*syngas*) contendo CO e H₂ sendo este gás submetido a uma reação *water-gas shift* de modo a produzir CO₂¹⁸. O CO₂ produzido possui uma maior fração no efluente gasoso simplificando os processos de separação¹⁴.

Nos processos de combustão *oxyfuel* utiliza-se oxigénio puro em vez de ar como auxiliar de combustão, impedindo a conversão de azoto nos seus diversos óxidos, tornando o efluente mais puro em CO₂ facilitando assim a sua separação e transporte. No entanto a necessidade de usar oxigénio puro implica o uso de centrais de separação gasosa elevando os custos do processo^{13,14,18}.

1.3.2 Armazenamento de CO₂

Após a captura, o dióxido de carbono é comprimido, geralmente até se encontrar em condições supercríticas¹⁴, sendo de seguida transportado por *pipelines* ou barco, para locais de armazenamento¹³. O armazenamento é geralmente realizado em leitos geológicos, tais como reservas de petróleo e gás natural esgotadas, onde camadas rochosas impermeáveis aprisionam o CO₂. Este processo apresenta grandes vantagens, uma vez que as reservas em questão já tinham sido profundamente estudadas, enquanto ocorria a exploração petrolífera do local, e além disso o CO₂ já é correntemente usado na extração de petróleo em depósitos de carvão inexploráveis, facilitando o armazenamento de dióxido de carbono^{13,14,19}. No entanto estas formações geológicas possuem

espaços finitos, o que implica que é necessário encontrar outras soluções, uma vez que a determinado ponto se vai tornar impossível armazenar CO₂ nestas formações geológicas.

1.3.3 Utilização de CO₂

É possível usar o dióxido de carbono capturado, por exemplo na produção de extintores, na carbonatação de bebidas, em processos de descafeinação, bem como em processos químicos, onde o CO₂ é usado como precursor de moléculas orgânicas tais como polímeros¹⁴. O CO₂ pode ainda ser usado para cultivar microalgas, que irão fixar o dióxido de carbono e produzir biocombustíveis²⁰. Além disso o CO₂ pode ser usado em estado supercrítico como solvente em vários processos de separação, existindo processos industriais para a extração da cafeína do café²¹. No entanto o processo industrial mais comum que utiliza CO₂ como matéria-prima é o processo de produção de ureia²². Apesar de a utilização de CO₂ como matéria-prima na produção de produtos químicos ser um passo no caminho certo, ajudando-nos a reduzir as emissões de carbono, devemos focar-nos na conversão de dióxido de carbono em combustíveis, uma vez que este processo é mais rentável do que a produção de químicos²³.

Um dos métodos de conversão de CO₂ em combustíveis implica o uso de tecnologias *Power to gas*^{13,14}. *Power to gas* é um processo através do qual o CO₂ é reduzido a CH₄, na presença de hidrogénio obtido através da eletrolise da água, usando excedentes de energias renováveis como fonte de energia²⁴. Apesar de bem estabelecidas, energias renováveis tais como a energia solar e a energia eólica são dependentes de fontes intermitentes e flutuantes sendo necessário balançá-las de modo a estabilizar a rede energética. Assim a produção de metano é uma forma de oferecer estabilidade à rede, uma vez que este mais facilmente é armazenado para posteriores utilizações⁴. Além da produção de metano, a hidrogenação de CO₂ pode ser usada para se obter ácido fórmico, usado como conservante alimentar ou como pesticida, ou então metanol, que também pode ser usado como combustível²⁵.

1.4 Metanação de Dióxido de Carbono

A reação de hidrogenação de dióxido de carbono, consiste na redução de dióxido de carbono, na presença de hidrogénio de modo a produzir diversos produtos de interesse, tais como metano, ácido fórmico, metanol, entre outros. Atualmente a metanação de CO₂, um caso específico de hidrogenação com o intuito de produzir metano, ocorre usando duas abordagens principais: por um lado a conversão de CO₂ pode ser realizada na presença de catalisadores metálicos, ou como alternativa na presença de microrganismos metanogénicos²⁶. Apesar de ser uma alternativa viável, a conversão biológica de CO₂ em CH₄ requer a otimização de diversos fatores, tais como: tipo de microrganismo, concentração celular, tipo de reator, pressão, temperatura e pH⁴, tornando difícil a sua implementação a nível industrial. Assim os métodos correntemente usados para conversão de CO₂ implicam o uso de catálise homogénea²⁷ ou heterogénea²⁸, usando metais de transição, níquel, ruténio, cobalto e ferro^{4,28} como catalisadores. Destes, níquel suportado em alumina ou em sílica (kieselguhr) é mais usado comercialmente, devido sobretudo aos seus baixos custos, no entanto o facto de altas temperaturas provocarem a sinterização do catalisador²⁹ e a necessidade de correntes de alimentação

extremamente puras⁴ tem contribuído para o desenvolvimento de novos metais como catalisador. Um dos metais mais promissores, apesar dos elevados custos associados é o rutênio, possuindo elevadas atividades e seletividades na produção de metano³⁰, tendo a sua utilização na forma de nanopartículas metálicas sido uma das áreas mais estudadas^{31–34}. Independentemente das elevadas atividades e seletividades dos catalisadores usados, o elevado grau de oxidação e a elevada estabilidade termodinâmica do CO₂, bem como a natureza exotérmica das reações de hidrogenação, Figura 1.2, implicam o uso de condições severas de pressões e temperatura^{4,27}. Desta forma os reatores de metanação industriais operam a pressões de 1-100 bar e temperaturas de 200^o-550^oC^{4,28}.

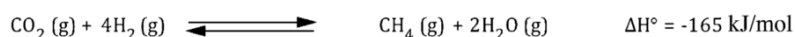


Figura 1.2: Esquema da reação de metanação, Meylan et al⁴.

Apesar dos estudos realizados relativamente à metanação de dióxido de carbono, os mecanismos concretos relativos à conversão de CO₂ em metano ainda não são completamente conhecidos, existindo duas teorias principais^{29,35} para descrever os mecanismos. No primeiro caso, o CO₂ pode ser convertido a CH₄ diretamente, ou o CO₂ pode ser convertido usando CO como intermediário. Ambos os processos podem ocorrer associativamente ou dissociativamente, Figura 1.3.

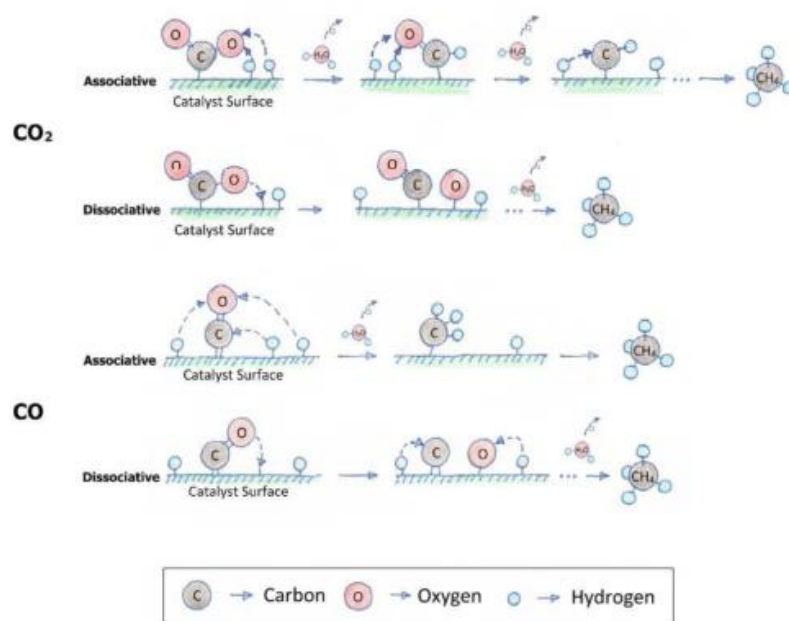


Figura 1.3: Esquematização dos mecanismos reacionais de conversão de CO₂³⁵.

Estudos recentes têm-se focado no uso de dióxido de carbono, não só na produção de metano, mas também para a produção de diferentes subprodutos, tais como ácido fórmico³⁶, ou metanol³⁷. Estes novos sistemas provam que é possível reduzir o dióxido de carbono em condições mais amenas, e por extensão mais seguras, devido ao uso de dióxido de carbono supercrítico (scCO₂), líquidos iônicos, e catalisadores de rutênio. Assim utilizando como base trabalhos de Wesselbaum et al^{36,37}, bem como de Pretchl et al^{32–34}, desenvolvemos um sistema bifásico, (scCO₂+H₂)/IL, usando nanopartículas metálicas de rutênio como catalisador, de modo a obter metano através da hidrogenação de dióxido de carbono, como se pode ver no Capítulo 4.

1.5 Sistemas Bifásicos CO₂+H₂/líquidos iónicos

Um sistema bifásico consiste num sistema reacional constituído por duas fases imiscíveis, que permite amenizar as condições de pressão e temperatura, bem como melhorar as seletividades e o rendimento das reações^{38,39}. A utilização de duas fases imiscíveis, permite o uso de métodos de separação simples, tais como a decantação, por exemplo, facilitando a obtenção de uma fase rica em produtos, fase móvel e uma fase onde se encontra o catalisador em condições para ser reutilizado³⁸⁻⁴⁰, fase estacionária. Um dos sistemas mais relevantes para o desenvolvimento desta tese implica o uso de dióxido de carbono supercrítico como fase móvel e líquidos iónicos como fase estacionária^{38,41,42}. No entanto o problema da maior parte dos sistemas bifásicos, deve-se ao facto de existir uma pressão crítica a partir do qual o sistema se torna monofásico, em estado supercrítico⁴³. No entanto tal não acontece em sistemas bifásicos de CO₂ e líquidos iónicos, uma vez enquanto é possível facilmente dissolver CO₂ na fase estacionária, líquidos iónicos⁴⁴⁻⁴⁹, os líquidos iónicos possuem baixas pressões de vapor, não sendo solúveis em dióxido de carbono^{38,40-42}, tornando possível usar estes sistemas a elevadas pressões sem se atingir o ponto crítico. A presença de CO₂ supercrítico permite diminuir a viscosidade do líquido iónico⁴⁰, bem como aumentar a dissolução de H₂⁵⁰ na fase estacionária, melhorando a cinética da reação através do aumento de fenómenos de transferência de massa. Adicionalmente, a diminuição da viscosidade permite diminuir a pressão total do sistema, tornando-o mais seguro. Estes sistemas têm vindo a ser extensivamente estudados, tanto em reações de hidrogenação, bem como em métodos de separação. Osuna et al.⁵¹ demonstra a possibilidade de usar o sistema scCO₂+H₂/terpenos(l) na hidrogenação de terpenos, usando temperaturas de 50°C e pressões de 125-140 bar, e usando scCO₂ para extrair os compostos sintetizados. Brown et al.⁵² possui uma abordagem semelhante, realizando reações de hidrogenação assimétrica de ácido tíglico a 25°C e 5 bar de H₂, adicionando após 18 horas de reação scCO₂ de modo a extrair os produtos formados da fase estacionária, permitindo reutilizar o catalisador. Por outro lado Melo et al.¹, e Wesselbaun et al.^{36,37} efetuaram reações de hidrogenação em sistemas bifásicos, usando scCO₂ como reagente, tendo-se obtido metano¹, ácido fórmico³⁶ e metanol³⁷.

1.6 Dióxido de Carbono Supercrítico

Como foi discutido anteriormente a concentração de dióxido de carbono na atmosfera atingiu níveis preocupantes, sendo necessário combater este problema e arranjar soluções para diminuir a quantidade de CO₂ na atmosfera. Uma das alternativas mais viáveis, implica o uso de dióxido de carbono supercrítico, tanto como solvente⁵³⁻⁵⁵, ou como reagente numa reação de hidrogenação⁵⁶. O scCO₂ é um produto abundante, barato, reciclável, e inerte, não sendo tóxico ou inflamável^{53,55}. Devido a estas características, o dióxido de carbono supercrítico é considerado um solvente “verde”, e o seu

uso torna os processos mais sustentáveis, uma vez que este substitui o uso de compostos orgânicos voláteis que constituem elevados perigos ambientais⁵⁵.

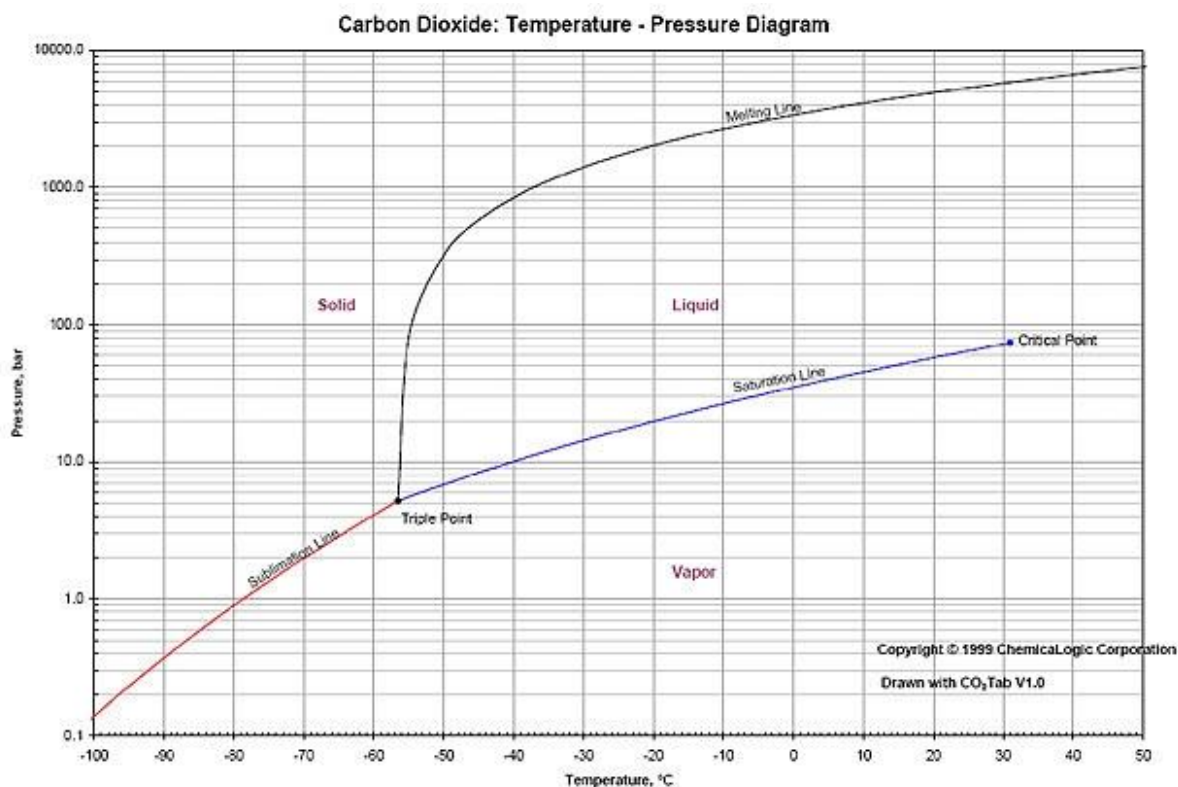


Figura 1.4: Diagrama de fases do CO₂⁵⁷.

O CO₂ encontra-se em condições supercríticas, quando a pressão e temperatura se encontram acima do ponto crítico, 72.80 bar e 31.10°C^{53,55}, nestas condições a densidade da fase gasosa é igual à densidade da fase líquida, o que implica uma nova fase, a fase supercrítica. Esta fase, possui características interessantes, uma vez que oferece as vantagens de tanto uma fase gasosa, tais como a elevada miscibilidade com outros gases, o que implica elevadas reatividades dos catalisadores e reagentes; e as vantagens de uma fase líquida, permitindo a dissolução e transporte de compostos orgânicos⁵⁶. Além disso, o aumento da densidade da fase supercrítica implica uma maior difusividade e viscosidades e tensões superficiais menores quando comparadas com dióxido de carbono no estado líquido⁵³.

1.7 Líquidos iônicos

Um líquido iônico, é um sal orgânico, que possui estruturas iônico-covalente cristalinas⁵⁸, constituído geralmente por catiões orgânicos volumosos, Figura 1.5, e aniões inorgânicos^{59,60}. Este encontra-se líquido a temperaturas entre 0-100°C⁶¹, uma vez que o aumento do volume dos iões e a diminuição de carga elétrica, implicam uma redução da energia necessária para quebrar ligações iônicas, diminuindo a temperatura de fusão dos sais⁶².

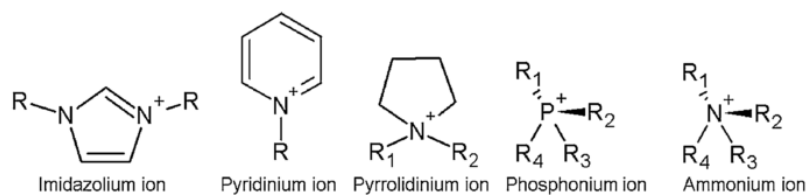


Figura 1.5: Exemplo de diferentes tipos de catiões usados em líquidos iônicos⁶³.

Os líquidos iônicos são compostos bastante versáteis, possuidores de uma miríade de características de interesse, tais como: elevada estabilidade térmica e química, elevada condutividade iônica (por possuírem iões constituintes de baixo grau de coordenação tornam-se compostos altamente polares), são imiscíveis com uma variedade de compostos orgânicos e inorgânicos, possuem elevadas densidades, baixas viscosidades e baixas pressões de vapor^{31,47,58,64,65}. Os líquidos iônicos são ainda capazes de dissolver grandes quantidades de CO₂ devido às características previamente apresentadas, pelo que têm vindo a ser usados como alternativas a diversos compostos químicos, melhorando processos de separação e rendimentos de reações catalíticas^{60,66}. O seu uso permite ainda tornar os processos mais seguros e sustentáveis, e por extensão mais “verdes”, uma vez que podem substituir compostos altamente inflamáveis e voláteis, tais como hidrocarbonetos clorados^{60,66}. No entanto a característica mais importante dos LIs é a sua versatilidade, alterações dos substituintes das cadeias n-alquil do catião e/ou anião, permitem alterar as suas propriedades físico-químicas^{46,58,60,64-66}, sendo um excelente exemplo, o aumento da solubilidade de compostos orgânicos⁴⁶, ou no caso mais específico desta tese, de dióxido de carbono^{44,45,47,49,63}.

Devido às suas propriedades físico-químicas, os líquidos iônicos possuem uma grande variedade de aplicações, podendo ser usados em diversos processos de síntese orgânica^{62,67}, catálise organometálica^{58,60,67}, processos de separação⁶¹, células solares e de combustíveis, lubrificantes⁶⁶, como solvente em reações de hidrogenação^{1,32,34,46}, síntese de nanopartículas^{32,34,46,68}, entre outras. Uma das aplicações de maior interesse implica o uso de LI como solventes em reações de hidrogenação, especialmente de CO₂, usando catiões do tipo 1,3-dialquilimidazólio, que permitem a dissolução de grandes quantidades de CO₂ na fase líquida⁴⁴⁻⁴⁹. Estudos recentes, demonstram que é possível produzir ácido fórmico³⁶ e metanol³⁷ através da hidrogenação de CO₂, usando líquidos iônicos como solventes e catalisadores de ruténio. A reação de hidrogenação de CO₂ para produção de ácido fórmico ocorreu a temperaturas de 50°C e a pressões de 100 bar, P_{H₂}=50 bar e P_{CO₂}=50 bar, enquanto que a redução de CO₂ para produção de metanol ocorreu a temperaturas de 140°C e pressões de 40 bar, P_{H₂}=30 bar e P_{CO₂}=10 bar, ocorrendo ambas as reações num período de 24h. Estes resultados mostram que é possível amenizar as condições de reação de hidrogenação de CO₂, constituindo algumas das bases necessárias ao desenvolvimento desta tese. Adicionalmente, a utilização de LI permite a síntese e estabilização de nanopartículas metálicas⁶⁸.

1.8 Nanopartículas

Nanopartículas metálicas (MNP) podem ser definidas como suspensões coloidais de partículas sólidas, possuindo tamanhos compreendidos entre 1-100 nm. As MNP's possuem propriedades ópticas, magnéticas, elétricas e catalíticas de elevado interesse⁶⁹, levando ao estudo e desenvolvimento de aplicações que abrangem uma grande variedade de áreas, tais como: medicina, como sensores, processos químicos e biológicos, em aplicações micro e nano eletrônicas, e catálise^{69,70}. A utilização de nanopartículas metálicas como catalisador, deve-se principalmente à sua elevada atividade, resultante dos seus elevados rácios volume/superfícies, bem como à presença de vários centros ativos e devido a efeitos quânticos derivados dos seus tamanhos reduzidos, 1-10nm^{32,70}. As propriedades das NP's são extremamente dependentes do tamanho⁶⁹, sendo necessário modular processos de síntese e estabilização de modo a garantir os tamanhos desejados. Existem vários métodos de síntese de nanopartículas, no entanto estes podem ser classificados em duas categorias principais: *top-down* e *bottom-up*, Figura 1.6

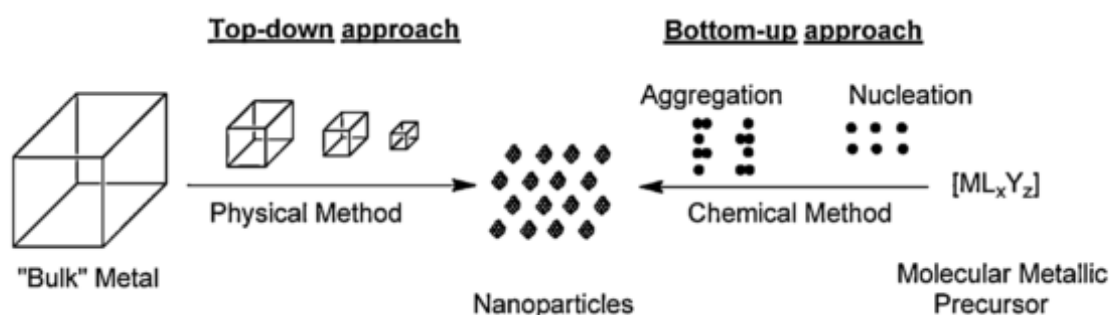


Figura 1.6: Representação esquemática dos métodos de síntese de nanopartículas⁶⁹.

Em abordagens *top-down*, as nanopartículas são formadas por redução de tamanho de agregados metálicos, estando este método associado a elevados custos de síntese e esta limitada à formação de MNP's com 100 nm⁶⁹. Por outro lado abordagens *bottom-up* visam a utilização de moléculas metálicas como ponto de partida, crescendo as nanopartículas dos núcleos formados⁶⁹. Esta abordagem possui a vantagem de permitir a formação de NP de tamanhos reduzidos, 1-10 nm^{32,34,68}. Existem uma variedade de métodos *bottom-up*, tais como: utilização de sol-geis, pirolise laser, deposição eletroquímica⁷¹, entre outros, no entanto o foco desta tese direciona-se para a utilização de métodos de síntese organometálica, caracterizados pela redução de um precursor metálico a um estado de valência nulo $M(0)$ ^{32,34,68,72,73}. No entanto devido ao reduzido espaço interparticular e à falta de forças repulsivas⁶⁹, as nanopartículas têm tendência a agregar, perdendo assim as características de interesse. De modo a impedir a agregação das NP é necessário estabiliza-las, podendo os métodos de estabilização dividir-se em duas categorias: estabilização estereoquímica e estabilização eletrostática^{69,70}.

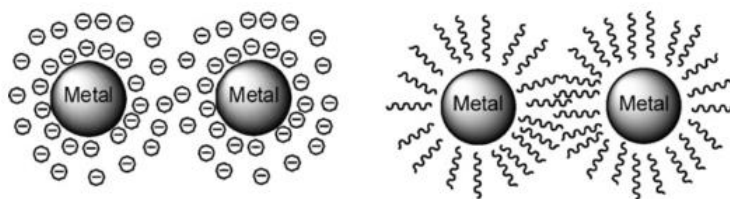


Figura 1.7: Representação esquemática dos tipos de estabilização: eletrostática (esquerda) e estereoquímica (direita)⁶⁹.

Estabilização eletrostática baseia-se na formação de uma dupla camada elétrica gerada por íons e contra íons em solução, que produzem forças repulsivas de Coulomb, impedindo a agregação das NP's. Por outro lado a estabilização estereoquímica baseia-se na adsorção de moléculas orgânicas à superfície das nanopartículas, formando uma camada protetora a volta das mesmas^{31,69,70,74}.

Estudos recentes^{1,32,34,68} mostram que é possível sintetizar e estabilizar nanopartículas de rutênio em líquidos iônicos, especialmente em LI do género 1,3-dialquilimidazólio. A utilização destes sistemas é bastante favorável, uma vez que por um lado os LI permitem controlar o tamanho das nanopartículas, quer devido ao tamanho das cadeias n-alkil substituintes do catião, quer devido ao volume do anião³², sendo possível sintetizar consistentemente NP com cerca de 3 nm^{32,34,68}. Por outro lado, a utilização de líquidos iônicos fornece ambos os tipos de estabilização às nanopartículas: a estabilização é obtida através da presença de aniões volumosos, enquanto que a estabilização estereoquímica é obtida devido adsorção do catião à superfície das NP's³².

No desenvolvimento deste trabalho foram usados líquidos iônicos baseados no catião alquilmetilimidazólio, usando 2-bis-metilalil-1,5-cyclooctodieno de rutênio(II), Ru(COD)(2-metilalil)₂, como precursor metálico da síntese de nanopartículas de rutênio, e três métodos diferentes de síntese. No primeiro método, as nanopartículas foram sintetizadas durante a reação de hidrogenação, ou seja *in-situ*, usando hidrogénio como agente redutor, a pressões e temperaturas de 120 bar e 150°C respetivamente¹. O segundo método de síntese ocorreu usando o reator de hidrogenação a 4 bar de H₂, que foi usado como agente redutor, e 50°C, durante 18 horas, iniciando-se a reação imediatamente a seguir à síntese de NP's³². Por fim o ultimo método de síntese ocorreu usando o anião [NTf₂] como agente redutor⁶⁸, fora do reator de hidrogenação. Mais detalhes relativos às nanopartículas podem ser encontrados nos capítulos 2.4 e 4.3

2 Secção Experimental

2.1 Materiais

O precursor metálico, 2-bis-metilalil-1,5-cyclooctadieno de ruténio(II), $\text{Ru}(\text{COD})(2\text{-metilalil})_2$, Figura 2.1, foi adquirido à Sigma Aldrich com uma pureza de 99%, sendo usado para produzir nanopartículas de ruténio (Ru-NP). Os solventes: diclorometano (DCM) e acetona foram adquiridos à Honeywell com purezas >99%, o etanol P.A. 98% à Carlo Erba Reagents, o clorofórmio deuterado (CDCl_3) à Cambridge Isotope Laboratories, Inc com uma pureza de 99% e o metanol à Sigma Aldrich com uma pureza de 99.8%. Os reagentes: trifluoroacetato de sódio e perfluorooctanoato de sódio foram adquiridos à Alfa Aesar com purezas >97% e o ácido metanosulfonóico e o nonafluoro-1-butanossulfonato de potássio, foram adquiridos à Sigma Aldrich. Os gases dióxido de carbono (CO_2), hidrogénio (H_2) e azoto (N_2) foram adquiridos através da Air Liquide com purezas superiores a 99.998 mol%

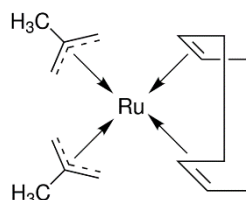


Figura 2.1: Precursor metálico das nanopartículas de ruténio Ru-NP's.

2.2 Líquidos iónicos

Durante o desenvolvimento desta tese de mestrado foram utilizados diversos líquidos iónicos, LI's, derivados de dois catiões alquilimidazólio [C_nmim], com cadeias alquiladas com quatro ou oito carbonos, representado na Figura 2.2:

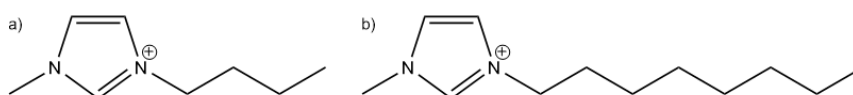


Figura 2.2: Catião imidazólio: a) 1-butil-3-metilimidazólio [C_4mim]; b) 1-metil-3-butylimidazólio [C_8mim].

Os aniões usados encontram-se representados na Figura 2.3. Os líquidos iónicos [C_8mim][NTf_2] e [C_8mim][OTf] foram adquiridos através da Io-li-tec, com purezas de 99%, e o líquido iónico [C_4mim][NTf_2] foi adquirido à Solchemar com uma pureza de >98%, enquanto que os restantes foram sintetizados no decorrer deste estudo.

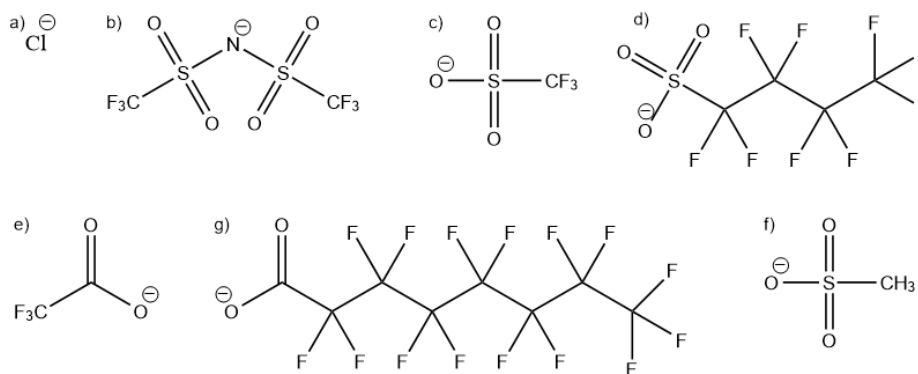


Figura 2.3 Diferentes aniões usados: a) Cloreto [Cl]; b) bis(trifluorometilsulfonil)imida [NTf₂]; c) trifluorometanosulfunato [OTf]; d) nonaflato [NFO]; e) trifluoroacetato [TFA]; g) perfluorooctanoato [PFO]; f) mesilato [MeSO₃].

2.2.1 Síntese de líquidos iônicos

A síntese dos líquidos iônicos baseou-se no processo de troca iônica. Foi utilizado um líquido iônico clorado, possuindo o catião desejado, ([C_nmim][Cl], com n=4, 8) e um sal, geralmente de sódio, com o anião desejado, (Na[X], com X= {[TFA]; [NFO]; [MeSO₃]; [PFO]}), obtendo-se no fim [C_nmim][X] e NaCl. O solvente onde a reação decorreu foi escolhido de forma a que o LI fosse solúvel e o sal insolúvel, facilitando a sua separação. Tendo em conta os pontos anteriores, foi usado etanol como solvente reacional, sendo ainda necessário sintetizar o sal mesilato de sódio, usando-se uma titulação ácido-base entre o ácido metanosulfônico e hidróxido de sódio. O procedimento detalhado da síntese dos líquidos iônicos e do mesilato de sódio encontram-se no Anexo I.

No decorrer deste trabalho foram utilizados vários líquidos iônicos de modo a estudar principalmente a influência do anião no rendimento da reação de hidrogenação. Os líquidos iônicos sintetizados, [C₈mim][MeSO₃], [C₈mim][TFA], [C₈mim][PFO], [C₈mim][NFO], [C₄mim][MeSO₃], [C₄mim][TFA], [C₄mim][PFO] seguiram o procedimento experimental descrito detalhadamente no Anexo I, diferindo na quantidade de sal e solvente usado:

- [C₈mim][MeSO₃]: Adicionou-se mesilato de sódio (1.2 equiv) lentamente a uma solução aquosa (60 mL) de [C₈mim][Cl] (3.053 g, 0.013 mol), ocorrendo a reação durante 24 horas. Após a reação removeu-se a água usando-se um evaporador rotativo e aquecimento sob vácuo. A amostra seca foi lavada com etanol, filtrada e seca novamente com um evaporador rotativo. Repetiu-se a lavagem e secagem com diclorometano. Obteve-se um rendimento de 78%;
- [C₈mim][TFA]: Adicionou-se trifluoroacetato de sódio (1.2 equiv) lentamente a uma solução de [C₈mim][Cl] (2.787 g, 0.012 mol), em (40 mL) ocorrendo a reação durante 24 horas. A reação ocorreu durante 24 horas, após as quais a solução foi filtrada e seca com um evaporador rotativo. O LI foi depois lavado com DCM, filtrado e seco num evaporador rotativo. Obteve-se um rendimento de 75%;
- [C₈mim][PFO]: Adicionou-se perfluorooctanoato de sódio a (1.2 equiv.) lentamente a uma solução de [C₈mim][Cl] (1.062 g, 0.0046 mol) em etanol (50 mL). A reação ocorreu durante 24 horas, após as quais a solução foi lavada com etanol, filtrada e seca com um evaporador

rotativo. O LI foi depois lavado com DCM, filtrado e seco num evaporador rotativo. Obteve-se um rendimento de 79%;

- [C₈mim][NFO]: Adicionou-se nonafluoro-1-butanefosfonato de potássio (1.2 equiv) lentamente a uma solução (30 mL) de [C₈mim][Cl] (3.05g, 0.013 mol) em DCM (45 mL), ocorrendo a reação durante 24 horas. A reação ocorreu durante 24 horas, após as quais a solução foi filtrada e lavada com água (3 x 20 mL), sendo a fase orgânica seca com um evaporador rotativo. Obteve-se um rendimento de 67.92% sob a forma de um sólido branco a temperatura ambiente;
- [C₄mim][MeSO₃]: Adicionou-se mesilato de sódio (1.2 equiv) lentamente a uma solução aquosa (30 mL) de [C₄mim][Cl] (2.1071 g, 0.012 mol), ocorrendo a reação durante 24 horas. Após a reação removeu-se a água usando-se um evaporador rotativo e aquecimento sob vácuo. A amostra seca foi lavada com etanol, filtrada e seca novamente com um evaporador rotativo. Repetiu-se a lavagem e secagem com diclorometano. Obteve-se um rendimento de 73%;
- [C₄mim][TFA]: Adicionou-se trifluoroacetato de sódio (1.2 equiv.) lentamente a uma solução de [C₄mim][Cl] (2.8855 g, 0.017 mol) em etanol (35 mL). A reação ocorreu durante 24 horas, após as quais a solução foi filtrada e seca com um evaporador rotativo. O LI foi depois lavado com DCM, filtrado e seco num evaporador rotativo. Obteve-se um rendimento de 69%;
- [C₄mim][PFO]: Adicionou-se perfluorooctanoato de sódio (1.2 equiv) lentamente a uma solução de [C₄mim][Cl] (0.7241 g, 0.00415 mol), em (70 mL) de etanol, ocorrendo a reação durante 24 horas. A reação ocorreu durante 24 horas, após as quais a solução foi filtrada e seca com um evaporador rotativo. O LI foi depois lavado com DCM, filtrado e seco num evaporador rotativo. Obteve-se um rendimento de 73%;

2.2.2 Análise RMN de Líquidos Iônicos:

Após a síntese os LI foram analisados através de Ressonância Magnética Nuclear, RMN, analisando-se próton, carbono e/ou flúor de modo a determinar se os líquidos iônicos foram corretamente sintetizados. Em anexo (Anexo II) encontram-se os espectros de todos os líquidos iônicos sintetizados. Catião 1-metil-3-octilimidazólio:

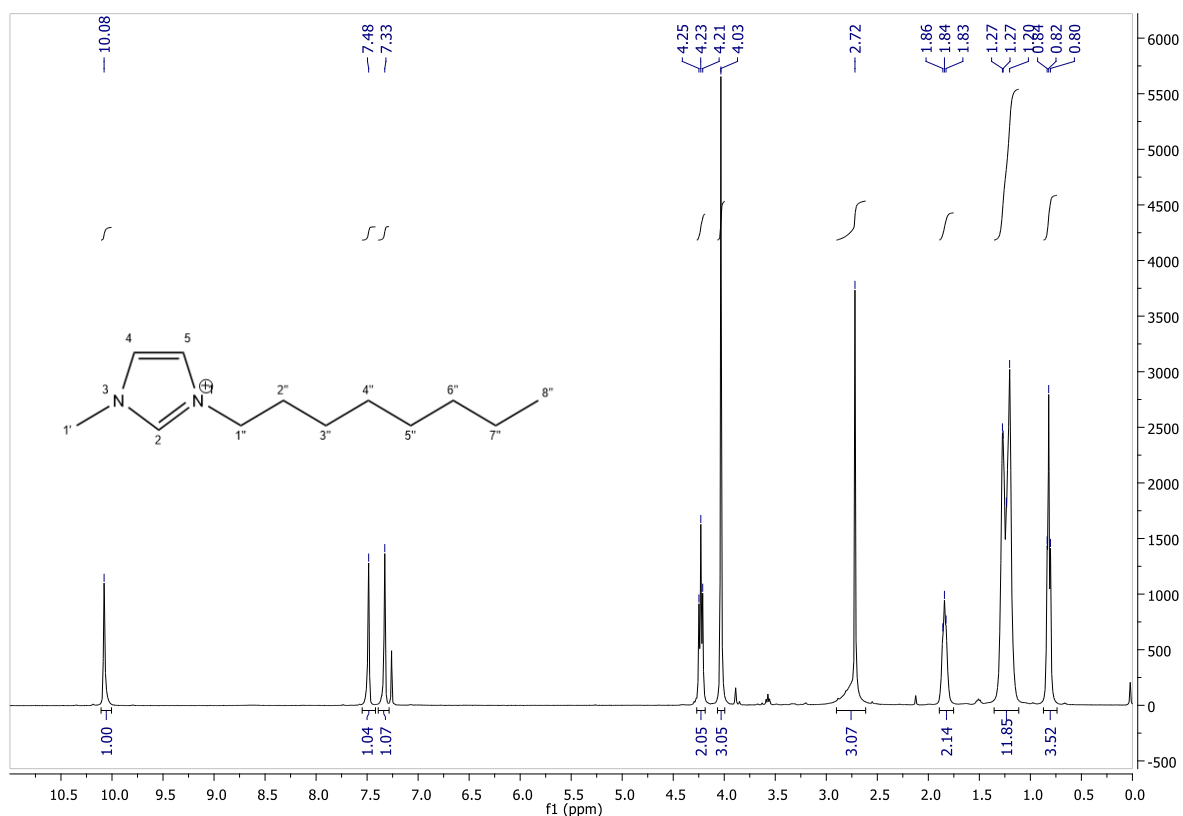


Figura 2.4: Exemplo de um espectro de RMN de um LI usando o catião [C₈mim].

- [C₈mim][MeSO₃]: ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 10.08 (1H, s, C₂); 7.48 (1H, s, C₄); 7.33 (1H, s, C₅); 4.23 (2H, t, C_{1'}, J=7.28 Hz); 4.03 (3H, s, C_{1'}); 2.72 (3H, s, SO₃CH₃); 1.84 (2H, qt, C_{2''}, J₁=8.26 Hz, J₂=14.60 Hz); 1.24 (10H, m, C_{3''}-C_{7''}); 0.82 (3H, t, C_{8''}, J₁=5.72 Hz, J₂=7.21 Hz);
- [C₈mim][TFA]: ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 9.88 (1H, s, C₂); 7.34 (1H, s, C₄); 7.26 (1H, s, C₅); 4.18 (2H, t, C_{1'}, J=7.12 Hz); 3.95 (3H, s, C_{1'}); 1.83 (2H, qt, C_{2''}, J₁=8.13 Hz, J₂=14.71 Hz); 1.26 (10H, m, C_{3''}-C_{7''}); 0.85 (3H, t, C_{8''}, J₁=6.01 Hz, J₂=6.77 Hz);
- [C₈mim][PFO]: ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 10.29 (1H, s, C₂); 7.31 (1H, s, C₄); 7.26 (1H, s, C₅); 4.21 (2H, t, C_{1'}, J=7.30 Hz); 4.00 (3H, s, C_{1'}); 1.84 (2H, qt, C_{2''}, J₁=7.16 Hz, J₂=14.20 Hz); 1.26 (10H, m, C_{3''}-C_{7''}); 0.85 (3H, t, C_{8''}, J₁=6.36 Hz, J₂=6.96 Hz);
- [C₈mim][NFO]: ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 9.14 (1H, s, C₂); 7.37 (1H, s, C₄); 7.30 (1H, s, C₅); 4.17 (2H, t, C_{1'}, J=7.35 Hz); 3.97 (3H, s, C_{1'}); 1.85 (2H, qt, C_{2''}, J₁=7.27 Hz, J₂=14.01 Hz); 1.27 (10H, m, C_{3''}-C_{7''}); 0.86 (3H, t, C_{8''}, J₁=6.05 Hz, J₂=6.73 Hz);

Catião 1-butil-3-metilimidazólio:

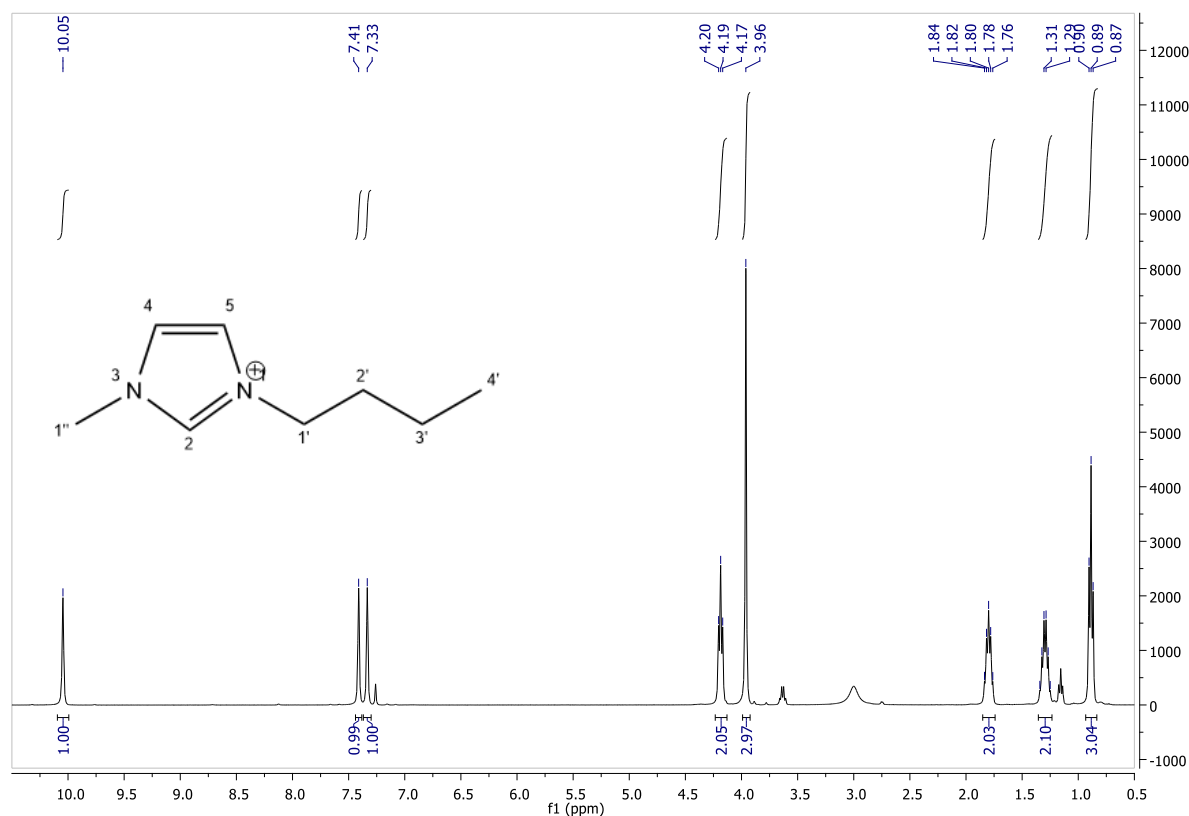


Figura 2.5: Exemplo de um espectro de RMN de um LI usando o catião [C₄mim].

- [C₄mim][MeSO₃]: ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 10.14 (1H, s, C₂); 7.53 (1H, s, C₄); 7.40 (1H, s, C₅); 4.25 (2H, t, C_{1'}, J=7.32 Hz); 4.02 (3H, s, C_{1''}); 2.68 (3H, s, SO₃CH₃); 1.82 (2H, qt, C_{2''}, J₁=7.37 Hz, J₂=14.42 Hz); 1.30 (10H, m, C_{3'''}-C_{7'''}); 0.89 (3H, t, C_{8''}, J₁=7.37 Hz, J₂=7.35 Hz);
- [C₄mim][TFA]: ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 9.99 (1H, s, C₂), 7.40 (1H, 2, C₄), 7.34 (1H, 2, C₅), 4.19-4.16 (2H, t, C_{1'}, J=7.13 Hz), 3.95 (3H, s, C_{1''}), 1.84-1.76 (2H, qt, C_{2''}, J₁=7.08 Hz, J₂=14.61 Hz), 1.34-1.25 (2H, m, C_{3'''}), 0.91-0.87 (3H, t, C_{4'''}, J₁=7.07, J₂=7.20);
- [C₄mim][PFO]: ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 10.05 (1H, s, C₂); 7.41 (1H, 2, C₄); 7.33 (1H, 2, C₅); 4.19 (2H, t, C_{1'}, J=7.13 Hz); 3.96 (3H, s, C_{1''}); 1.80 (2H, qt, C_{2''}, J₁=7.08 Hz, J₂=14.61 Hz); 1.30 (2H, m, C_{3'''}); 0.89 (3H, t, C_{4'''}, J₁=7.07, J₂=7.20);
- [C₄mim][NFO]: ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 9.07 (1H, s, C₂); 7.39 (1H, 2, C₄); 7.35 (1H, 2, C₅); 4.15 (2H, t, C_{1'}, J=7.36 Hz); 3.93 (3H, s, C_{1''}); 1.81 (2H, qt, C_{2''}, J₁=7.50 Hz, J₂=14.97 Hz); 1.31 (2H, m, C_{3'''}); 0.90 (3H, t, C_{4'''}, J₁=7.45, J₂=7.12);

2.3 Síntese de nanopartículas

A formação de nanopartículas de ruténio (Ru-NP's) resultante da redução de Ru^{2+} a Ru^0 constitui um importante passo na hidrogenação de CO_2 , uma vez que estas funcionam como catalisadores da reação¹.

No decorrer deste trabalho utilizou-se $\text{Ru}(\text{COD})(2\text{-metilalil})_2$ como precursor para produção de Ru-NP's, utilizando-se três métodos distintos de síntese.

2.3.1 Síntese de nanopartículas na ausência de Hidrogénio

Este método baseou-se nos trabalhos de Precchl et al.³³, nos quais o precursor é reduzido devido à presença do anião $[\text{NTf}_2]$ que deverá agir como uma espécie nucleofílica, atacando o ligando alílico do complexo promovendo assim a redução do Ru^{2+} a $\text{Ru}(0)$ ³³.

1. A um balão de duas tubuladuras, adicionou-se 2 mL de $[\text{C}_8\text{mim}][\text{NTf}_2]$, sendo este de seguida ligado a um sistema de vácuo durante 60 minutos;
2. 0.040 g de $\text{Ru}(\text{COD})(2\text{-metilalil})_2$ foram adicionados ao balão, sendo o sistema inertizado sob atmosfera de azoto;
3. A mistura permaneceu sob agitação magnética durante 60 minutos, a 250 rpm e à temperatura ambiente;
4. O sistema foi colocado num banho de água a 50°C e sob agitação magnética a 250 rpm durante 24h. No final das 24h observou-se uma solução coloidal negra, indicativa da produção de nanopartículas;
5. O sistema foi de seguida submetido a 30 minutos de vácuo de modo a remover quaisquer voláteis que se tenham formado.



Figura 2.6: Montagem experimental para a síntese de nanopartículas segundo Pretchl et al.³³

2.3.2 Síntese de nanopartículas na presença de Hidrogénio

Neste procedimento as NP's foram formadas dentro do reator, tendo sido seguido o procedimento descrito no Anexo III para a hidrogenação do CO₂, na preparação do reator, líquido iónico e catalisador. Assim sendo, foram utilizadas duas abordagens para a síntese de NP's, uma *in-situ*, na qual as NP's foram sintetizadas em simultâneo com a reação e outra *ex-situ*, de acordo com os trabalhos de Pretchl et al.³², na qual as NP's foram sintetizadas previamente à reação, tendo-se seguido os seguintes passos, após o 10 passo (Anexo III)

- O sistema foi colocado sob agitação magnética durante 60 min à temperatura ambiente;
- Adicionaram-se 4 bar de H₂ ao reator e o sistema reagiu durante 18h a 50°C, após as quais se realizou novamente vácuo no sistema.

2.4 Reação de Hidrogenação de CO₂

A hidrogenação de dióxido de carbono, ocorreu num sistema reacional bifásico, usando dióxido de carbono supercrítico, scCO₂, como fase móvel e um líquido iónico (LI) como fase estacionária, responsável por estabilizar o catalisador na forma de Ru-NP. A difusão dos reagentes no meio reacional é facilitada tanto pela elevada solubilidade de CO₂ no LI, bem como pelo uso de scCO₂. As nanopartículas são estabilizadas pelas propriedades electroestáticas e estereoquímicas do LI, Figura 2.7.

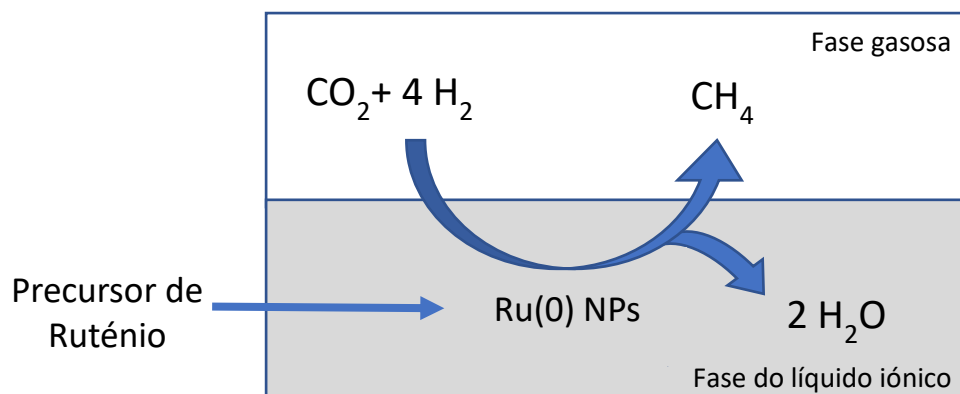


Figura 2.7: Representação esquemática da reação de hidrogenação de CO_2 em líquidos iónicos.

A redução de CO_2 , na presença de H_2 , para a formação de CH_4 decorreu numa autoclave de aço inoxidável, de 30 mL, a pressões de 120 bar e 150°C . A reação usou como solvente diferentes líquidos iónicos e um precursor metálico, $\text{Ru}(\text{COD})(2\text{-metilalil})_2$, cuja redução levou à formação de nanopartículas de ruténio (Ru-NP's) responsáveis por catalisar a reação. O procedimento encontra-se descrito em pormenor no Anexo III.



Figura 2.8: Montagem experimental do reator de hidrogenação usado.

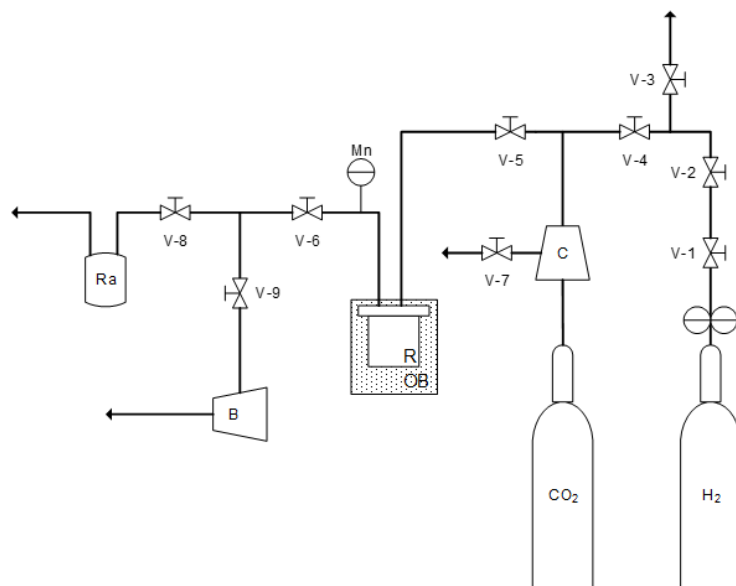


Figura 2.9: Representação esquemática da montagem experimental, onde se encontram representados: o reator (R), o banho de óleo (OB), o compressor (C), a ratoeira (Ra), a bomba de vácuo (B) o manómetro (Mn), as garrafas de CO₂ e H₂, bem como as válvulas do sistema (V-1 a V-9).

2.5 Técnicas analíticas

2.5.1 Cromatografia Gasosa

A identificação e quantificação dos compostos presentes na fase gasosa foi realizada usando-se análises por cromatografia gasosa de uma amostra retirada do reator a 40°C por meio de uma ratoeira, Figura 2.10, de modo a equilibrar a pressão dos gases dentro do reator à pressão atmosférica, possibilitando a sua recolha com uma seringa de gases VICI precision sampling, Series A-2 de 250 µL RN. Estas amostras foram injetadas num GC Thermo Trace GC Ultra, equipado com um liner de 1mL no injetor e um detetor TCD. A separação foi efetuada numa coluna Carboxen® - 1010 PLOT Capillary CG Column de 30m x 0,32mm. Foi usado hélio como gás de arraste com um fluxo de 1mL/min e um split de 1/10. O programa seguiu uma corrida isotérmica de T=35°C com injetor a 200°C e detetor a 120°C. O software utilizado foi o Xcalibur 1.4SR1.



Figura 2.10: Ratoeira usada para retirar amostras da fase gasosa do reator.

2.5.2 Ressonância Magnética Nuclear

Os NMRs dos LIs puros e após a reação, foram realizados num espectrómetro Bruker AMX400. O solvente utilizado foi o clorofórmio deuterado a 99.8% da CIL. Os resultados foram analisados usando o programa MestreNova, e dados bibliográficos para identificação de picos⁷⁵.

2.5.3 Microscopia eletrônica de transmissão (TEM)

A caracterização do tamanho das partículas foi realizada por microscopia eletrônica de transmissão (TEM, transmission electron microscopy). A análise foi efetuada num microscópio Hithachi H8100, com um detetor de elementos leves EDS da marca ThermoNoran e uma câmara CCD para aquisição de imagens. A distribuição de tamanho foi calculada a partir do diâmetro de mais de 300 partículas escolhidas aleatoriamente nas imagens TEM utilizando o software ImageJ.

3 Calibração do reator

Na parte inicial deste trabalho foi necessário determinar diversos métodos de cálculo de modo a quantificar corretamente a quantidade de metano produzido e, por extensão, o rendimento da reação. A reação de hidrogenação de CO₂ pode ser definida por:



Assim, a quantidade final de CH₄, n_{CH_4f} , produzida pode ser expressa pela equação (2), onde y_{CH_4f} corresponde à fração molar de metano na fase gasosa e n_{Totalf} (mol) corresponde à quantidade total de gás presente no reator, definida pela equação (3):

$$n_{CH_4f} = y_{CH_4f} \cdot n_{Totalf} \quad (2)$$

$$n_{Totalf} = n_{CO_2f} + n_{H_2f} + n_{CH_4f} + n_{H_2Of} \quad (3)$$

Onde n_{CO_2f} , n_{H_2f} , n_{H_2Of} , correspondem respetivamente às quantidades finais de dióxido de carbono, hidrogénio e água.

Rearranjando a equação (2) obtemos:

$$n_{CH_4f} = y_{CH_4f} \cdot n_{Totalf} \Leftrightarrow y_{CH_4f} = \frac{n_{CH_4f}}{n_{Totalf}} \Leftrightarrow y_{CH_4f} = \frac{n_{CH_4f}}{n_{CO_2f} + n_{H_2f} + n_{CH_4f} + n_{H_2Of}} \quad (4)$$

Tendo em conta a estequiometria da reação, equação (1), sabemos que:

$$n_{CO_2f} = n_{CO_2i} - n_{CH_4f} \quad (5)$$

$$n_{H_2f} = n_{H_2i} - 4n_{CH_4f} \quad (6)$$

$$n_{H_2Of} = 2n_{CH_4f} \quad (7)$$

Onde n_{CO_2i} e n_{H_2i} correspondem respetivamente à quantidade em mol de dióxido de carbono e de hidrogénio iniciais. Uma vez que a amostragem para análise de cromatografia gasosa (GC), ocorre a 40°C e a cerca de 80 bar, assumimos que a água produzida se encontra no estado líquido, o que implica a ausência da mesma no estado gasoso, logo $n_{H_2Of} = 0$.

Assim rearranjando a equação (4) temos:

$$y_{CH_4f} = \frac{n_{CH_4f}}{(n_{CO_2i} - n_{CH_4f}) + (n_{H_2i} - 4n_{CH_4f}) + n_{CH_4f} + 0} \quad (8)$$

Finalmente, resolvendo a equação em ordem a n_{CH_4f} , podemos determinar a quantidade de metano formada em função das quantidades iniciais de CO₂ e de H₂.

$$n_{CH_4f} = \frac{y_{CH_4f} \cdot (n_{CO_2i} + n_{H_2i})}{(1 + 4y_{CH_4f})} \quad (9)$$

3.1 Cálculo da quantidade de Hidrogénio

O cálculo da quantidade inicial de H₂ pode ser efetuado multiplicando o volume do sistema pela a densidade molar, ρ_{H_2} (mol/L), como descrito na equação (11). O valor de ρ_{H_2} pode ser retirado da NIST Webbook⁷⁶, que faz o uso de equações de estado⁷⁷.

$$n_{H_2} = \rho_{H_2} * V_{Real} \quad (10)$$

Uma vez que o uso de equações de estado permite um cálculo de quantidades de hidrogénio mais preciso, este foi o método usado durante o decorrer da tese para determinar a quantidade inicial de H₂. Para efetuar este cálculo é necessário saber o volume real de gás ocupado dentro do reator, V_{Real} , sendo visível na equação (11):

$$V_{Real} = V_{reator} - V_{frasco} - V_{IL} \quad (11)$$

O reator possui um volume de 32.201 mL, tendo este valor já sido determinado em trabalhos anteriores¹. O volume do frasco foi calculado usando-se a relação entre a massa específica, ρ_m (g/cm³), e a massa dos frascos, m (g), equação (12), através da média de uma amostra aleatória de doze frascos, Tabela 3.1, sendo a massa média da amostra: $m = 6.6137$ g

$$V = \frac{m}{\rho_m} \quad (12)$$

Tabela 3.1: Massa de 12 frascos para determinar o volume médio dos frascos.

Massa (g)	
6.5764	6.6009
6.5937	6.6601
6.5371	6.7129
6.7090	6.6311
6.6266	6.5514
6.5510	6.6932

Através de dados da literatura⁷⁸ sabemos que a massa específica do vidro é: $\rho_m = 2.6$ g/cm³, e aplicando a equação (13) verificamos que $V_{frasco} = 2.544$ mL. Sabendo que se usou sempre 1 mL de líquido iónico, o volume real do reator é 28.657 mL.

3.2 Cálculo da quantidade de Dióxido de Carbono

Contrariamente ao hidrogénio, o dióxido de carbono apresenta um comportamento longe do comportamento de um gás ideal, tornando a abordagem simplista envolvida nos cálculos de H₂ difícil, uma vez que por um lado a introdução de CO₂ leva à formação de uma mistura binária e, por outro, a

compressibilidade do CO₂ e o seu comportamento não ideal impedem o uso da equação dos gases perfeitos. Além disso só é conveniente recolher amostras para análise GC no final da reação uma vez que recolhas de amostra em qualquer outro ponto iriam quebrar o equilíbrio estabelecido entre as pressões dos gases envolvidos.

É necessário conhecer o valor da real da fração de CO₂ dentro reator, $X_{total\ CO_2}$, sendo preciso encontrar uma fórmula que relacione $X_{total\ CO_2}$ com o único valor observável, após a introdução de CO₂, que é a pressão final da mistura, P_{final} . Sabendo que a fração real de CO₂ pode depender de vários fatores: temperatura do sistema, pressão total da mistura, pressão parcial de H₂ e CO₂, etc, foram realizados vários testes de calibração, usando-se o procedimento experimental da hidrogenação de CO₂, Anexo III , sem catalisador e usando-se [C₈mim][[NTf₂]] como solvente. De forma a simplificar os cálculos, a pressão parcial de H₂ e a temperatura foram mantidas constantes. O objetivo destes testes foi comparar a quantidade de dióxido de carbono realmente introduzida na célula em cada experiência, medida por análise cromatográfica, com os valores obtidos em função da pressão inicial de hidrogénio e da pressão final após a adição de CO₂. Realizaram-se seis ensaios a 40°C, estando os valores de pressão registados na Tabela 3.2. Foram ainda adicionados dados referentes a uma misturas binária, presentes nos trabalhos de Ababio et al.⁷⁹

Tabela 3.2: Testes de Calibração a 40°C, onde P_i representa a pressão inicial, P_{H_2} a quantidade de H₂ introduzida, ΔP_{H_2} a pressão real de H₂ no reator, P_{final} a pressão final e P'_{CO_2} a pressão parcial de CO₂.

Ensaio	P _i (bar)	P _{H₂} (bar)	ΔP _{H₂} (bar)	P _{total} 40°C (bar)	P' _{CO₂} (bar)
1	-0.55	41.40	41.95	76.66	35.26
2	-0.55	42.44	42.99	84.04	41.61
3	-0.41	42.30	42.71	85.08	42.78
4	-0.55	41.47	42.02	85.56	44.09
5	-0.48	41.40	41.88	85.70	44.30
6	-0.48	41.95	42.44	106.95	65.00
Ababio et al. ⁷⁹	0.00	41.54	41.54	84.59	43.06

Partindo das condições iniciais da Tabela 3.2 é possível calcular uma fração molar teórica (y'_{CO_2}), através da equação (14), assumindo que o CO₂ apresenta um comportamento ideal.

$$y'_{CO_2} = \frac{P'_{CO_2}}{P'_{CO_2} + \Delta P_{H_2}} \quad (13)$$

Na Tabela 3.3 comparam-se os valores obtidos pela equação (13) e os valores reais, obtidos através da análise GC.

Tabela 3.3: Comparação da fração molar de CO₂ calculada, y'CO₂ e a fração molar de CO₂ obtida por GC, yCO₂.

Ensaio	y'CO ₂	yCO ₂
1	0.4567	0.4808
2	0.4918	0.5059
3	0.5004	0.5369
4	0.5120	0.5551
5	0.5140	0.5232
6	0.6050	0.6743
Ababio et al. ⁷⁹	0.5090	0.5674

Esta diferença está associada à variável que falta ter em conta, a pressão parcial de CO₂, P'CO₂. Neste momento a fração molar de CO₂ depende de 2 duas variáveis. Pelo que para obter apenas uma variável que permita chegar ao valor desejado foi-se correlacionar as duas frações molares (a real e a calculada) com P'CO₂ tal como executado na Tabela 3.4. A partir desta tabela podemos então fazer um gráfico e determinar a equação através da linha de tendência que mais se adequa aos nossos dados.

Tabela 3.4: Correlação entre a pressão parcial de CO₂ e a fração molar de CO₂ em fase gasosa.

Ensaio	y'CO ₂ *P'CO ₂	yCO ₂ *P'CO ₂
1	16.10	16.95
2	20.46	21.05
3	21.41	22.97
4	22.58	24.47
5	22.77	23.18
6	39.32	43.83
Ababio et al. ⁷⁹	21.91	24.43

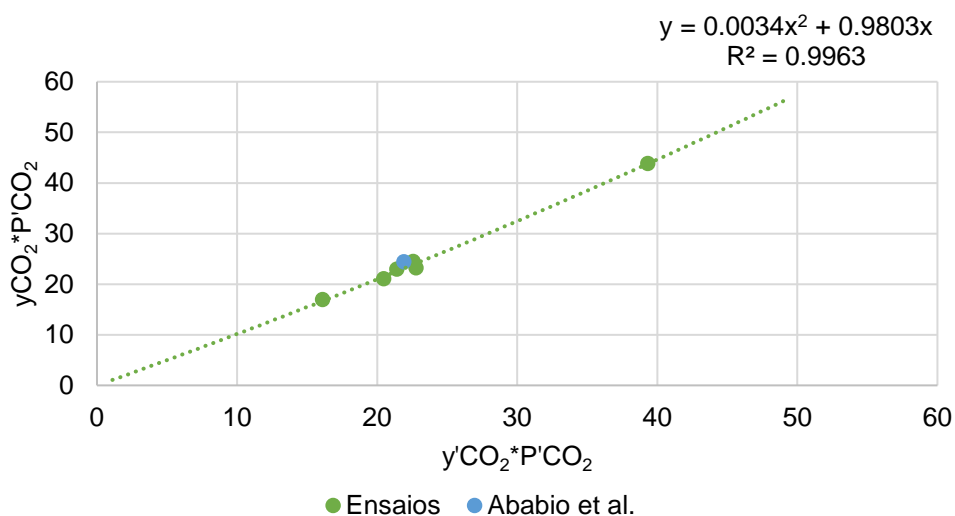


Gráfico 3.1: Calibração do reator usando a correlação entre a fração molar e pressão parcial de CO₂.

Comparando os resultados obtidos com os resultados retirados da literatura, é possível verificar uma concordância entre os dois. No entanto é necessário corrigir os valores de fração molar reais, uma vez que o GC apenas analisa a fase gasosa e dado que o CO₂ é solúvel no líquido iônico, [C₈mim][NTf₂] existe uma pequena quantidade de CO₂ dissolvida que necessita ser contabilizada. Partindo de dados da literatura⁴⁵, que mais se aproximavam às nossas condições experimentais, a 40°C e 42.96 bar sabemos que:

Tabela 3.5: Fração molar de CO₂ na fase líquida⁴⁵.

Fração líquida	
x _{IL}	0.4250
x _{CO₂}	0.5750

Sabendo que a massa molar, M_w, e a massa específica do líquido iônico são respectivamente 475.49 g/mol e 1.325 g/cm³⁸⁰ e aplicando as equações (14) e (15), podemos calcular o número de moles de líquido iônico e de CO₂ que temos:

$$n_{IL} = \frac{\rho}{M_w} \quad (14)$$

$$n_{CO_2 \text{ dissolvido}} = \frac{x_{CO_2} * n_{IL}}{x_{IL}} \quad (15)$$

Em resultado da aplicação desta fórmula, obtém-se: $n_{IL} = 0.002787 \text{ mol}$ e $n_{CO_2 \text{ dissolvido}} = 0.00377 \text{ mol}$.

Partindo da equação da reta, equação (16) e usando os dados de uma reação tipo com 40 bar de H₂ e de CO₂, torna-se possível determinar a quantidade em moles de gás presente na fase gasosa do reator, Tabela 3.6.

$$y_{CO_2} = \frac{3.4 * 10^{-3} * \left(y'_{CO_2} * P'_{CO_2} \right)^2 + 0.9803 * x'_{CO_2} * P'_{CO_2}}{P'_{CO_2}} \quad (16)$$

Tabela 3.6: Dados de uma reação tipo usando [C₈mim][NTf₂].

	H ₂	CO ₂
P (bar)	40	40
y	0.4798	0.5201
n (mol)	0.0444	0.0482

Assim, sabendo o número de moles na fase líquida e na fase gasosa, podemos calcular o número de moles totais de CO₂ dentro do reator, equação (17).

$$n_{CO_2 \text{ total}} = n_{CO_2 \text{ dissolvidos}} + n_{CO_2 \text{ fase gasosa}} \quad (17)$$

Com $n_{CO_2 \text{ total}} = 0.05198 \text{ mol}$.

Por fim, calcula-se a nova fração molar de dióxido de carbono, equação (18), e um fator de correção, FC, através da diferença das frações molares, equação (19).

$$X_{total\ CO_2} = \frac{n_{CO_2\ total}}{n_{CO_2\ total} + n_{H_2}} \quad (18)$$

$$FC = X_{total\ CO_2} - y_{CO_2} \quad (19)$$

Calculou-se então $X_{total\ CO_2} = 0.5389$ e $FC = 0.0188$. Sabendo o fator de correção, podem corrigir-se as frações molares, adicionando-se o FC, podendo-se assim recalculer a relação entre a pressão parcial de CO_2 e a fração molar de CO_2 corrigida, Tabela 3.7.

Tabela 3.7: Correlação entre a pressão parcial de CO_2 e a fração molar de CO_2 usando o FC.

Ensaio	$y'_{CO_2} * P'_{CO_2}$	$X_{total\ CO_2} * P'_{CO_2}$
1	17.62	16.95
2	21.84	21.05
3	23.78	22.97
4	25.31	24.47
5	24.01	23.18
6	45.06	43.83
Ababio et al. ⁷⁹	25.24	24.43

A partir destes dados é finalmente possível fazer-se um gráfico e usando a relação entre $y'_{CO_2} * P'_{CO_2}$ e $X'_{CO_2} * P'_{CO_2}$ determinar $X_{total\ CO_2}$.

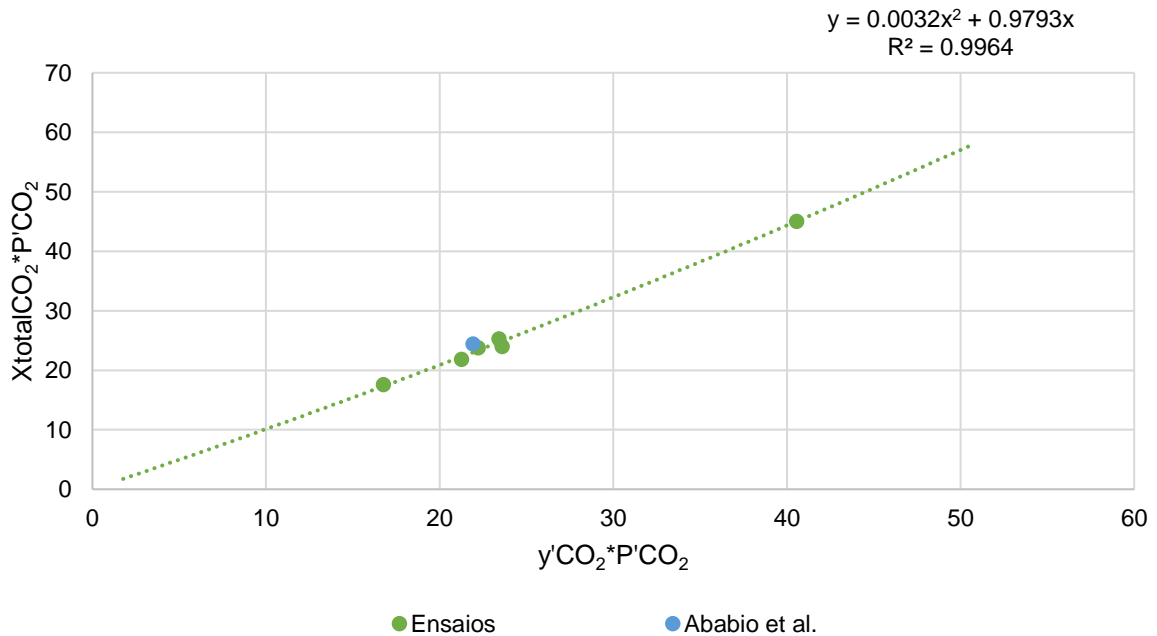


Gráfico 3.2: Calibração do reator usando os valores corrigidos da fração de CO_2 contabilizando o CO_2 dissolvido no LI.

Assim, partindo da equação da correlação entre $x'_{CO_2} * P'_{CO_2}$ e $x'_{CO_2} * P'_{CO_2}$, sabemos que:

$$X_{total\ CO_2} * P'_{CO_2} = 3.2 * 10^{-3} * (X'_{total\ CO_2} * P'_{CO_2})^2 + 0.9793 * X'_{total\ CO_2} * P'_{CO_2} \quad (20)$$

Resolvendo a equação (20) em ordem a $X_{total\ CO_2}$ chegamos à equação final para calcular a fração de dióxido de carbono.

$$X_{total\ CO_2} = \frac{3.2 * 10^{-3} * (X'_{total\ CO_2} * P'_{CO_2})^2 + 0.9793 * X'_{total\ CO_2} * P'_{CO_2}}{P'_{CO_2}} \quad (21)$$

Sabendo-se a fração de dióxido de carbono podemos determinar a fração molar de hidrogénio, equação (22), e a quantidade inicial de dióxido de carbono, equação (23).

$$x_{H_2} = 1 - X_{total\ CO_2} \quad (22)$$

$$n_{CO_2} = \frac{X_{total\ CO_2} * n_{H_2}}{(1 - X_{total\ CO_2})} \quad (23)$$

Estando disponíveis todas as informações necessárias, é possível calcular o rendimento da reação, equação (24), bem como a conversão de CO_2 e o TON, equações (25) e (26):

$$\eta = \frac{n_{H_2i} - n_{H_2f}}{n_{H_2i}} \quad (24)$$

$$Convers\tilde{a}o\ de\ CO_2 = \frac{n_{CH_4}}{n_{CO_2i}} \quad (25)$$

$$TON = \frac{n_{CH_4}}{n_{catalisador}} \quad (26)$$

É necessário salientar que as equações deduzidas usando $[C_8mim][NTf_2]$, foram extrapoladas para os restantes líquidos iónicos usados no decorrer deste trabalho.

4 Influencia dos líquidos iônicos no rendimento da reação

Ao longo do desenvolvimento deste trabalho foram realizadas várias reações utilizando-se os vários líquidos iônicos sintetizados, estando as condições iniciais e os resultados obtidos expressos na Tabela 4.1:

Tabela 4.1: Condições iniciais e resultados obtidos ao longo do trabalho.

Reação	Líquido Iônico	P _{H₂} (bar)	P'CO ₂ (bar)	P _{total40} (bar)	P _{total150} (bar)	Rendimento
CB39	[C ₄ mim][NFO]	42.50	42.92	84.94	121.92	53.98%
CB41	[C ₈ mim][NFO]	42.92	42.30	84.59	120.61	84.39%
DR01	[C ₈ mim][NTf ₂]	42.78	41.75	84.04	120.75	64.41%
DR02	[C ₈ mim][NTf ₂]	41.95	46.37	87.77	127.37	0%
DR05	[C ₈ mim][NTf ₂]	42.02	41.40	82.94	119.65	62.24%
DR11	[C ₈ mim][TFA]	42.02	41.33	82.87	117.71	0%
DR12	[C ₈ mim][PFO]	42.09	43.13	84.59	120.20	50.01%
DR13	[C ₈ mim][MeSO ₃]	41.95	42.92	84.25	119.58	0%
DR14	[C ₄ mim][TFA]	42.09	41.40	82.87	117.16	0%
DR15	[C ₈ mim][PF ₆]	42.09	41.68	83.08	118.06	0%
DR16	[C ₄ mim][MeSO ₃]	42.23	42.16	83.84	117.71	0%
DR17	[C ₈ mim][NTf ₂]	43.33	41.68	83.70	105.10	0%
DR19	[C ₈ mim][NTf ₂]	42.23	42.64	84.18	120.47	0%
DR20	[C ₈ mim][OTf]	43.61	47.20	89.50	117.40	59.32%
DR21	[C ₈ mim][OTf]	42.37	41.88	83.35	119.37	58.69%
DR22	[C ₈ mim][NFO]	42.30	46.85	88.39	127.86	80.17%
DR28	[C ₄ mim][PFO]	42.85	48.02	89.42	126.89	60.73%
DR29	[C ₈ mim][NTf ₂]	42.78	43.26	84.94	121.03	61.79%
DR30	[C ₈ mim][NTf ₂]	42.37	41.54	83.01	111.64	0%
DR31	[C ₈ mim][NTf ₂]	42.37	51.06	92.60	135.72	0%
DR32	[C ₈ mim][NFO]	42.37	42.09	83.49	119.09	0%
DR33	[C ₈ mim][NTf ₂]	42.57	41.75	83.49	119.78	23.02%
DR34	[C ₄ mim][NTf ₂]	42.57	42.02	83.49	117.99	24.10%
DR35	[C ₈ mim][NTf ₂]	61.55	27.60	88.04	119.37	57.04%
DR36	[C ₄ dmim][NTf ₂]	42.44	42.71	84.18	119.72	58.38%

As reações apresentadas na Tabela 4.1 foram usadas para estudar o efeito do solvente na reação, mais propriamente qual a influência do tamanho da cadeia alquilada do catião e qual a influência da composição do anião no rendimento da reação.

4.1 Influência do anião imidazólio

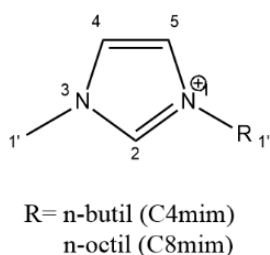


Figura 4.1: Anel imidazólico e grupos alquil.

O estudo da influência da cadeia alquilada foi realizado usando pares de líquidos iônicos partilhando o mesmo anião e alterando o tamanho da cadeia alquilada, passando de um catião com uma cadeia alquilada com quatro carbonos, [C₄mim], para um catião com uma cadeia alquilada com oito carbonos, [C₈mim].

Uma vez que o [C₈mim][NTf₂] já tinha sido estudado previamente¹, foi tomado como ponto de referência em relação às outras reações, sendo por isso o tamanho da cadeia alquilada do carbono C₁, Figura 4.1, do anel imidazólico, estudado com o anião NTf₂.

De acordo com dados bibliográficos⁸¹⁻⁸³, sabe-se que o aumento da cadeia alquilada aumenta a solubilidade do CO₂ nos LI's⁴⁸. Uma das teorias usadas para explicar a solubilidade do CO₂ foca-se no efeito do volume livre que defende que o aumento do volume molar aumenta os espaços intersticiais entre o anião e o catião, resultando no aumento da solubilidade do CO₂ nos LI's⁸⁴. Além disso o aumento da cadeia alquilada diminui a densidade dos líquidos iônicos, aumentando o volume molar, logo aumentando os espaços intersticiais⁴⁴.

O aumento da cadeia alquilada, favorece o aumento da estabilidade estereoquímica das nanopartículas, prevenindo a sua agregação e aumentando a sua atividade catalítica³¹.

Através da Tabela 4.1 é possível organizar os dados revelantes ao comprimento da cadeia alquilada com o anião NTf₂, usando-se no caso de repetição de líquidos iônicos, aqueles cujas reações possuíam os maiores rendimentos, DR01 e DR34, respetivamente os catiões [C₈mim] e [C₄mim], Gráfico 4.1 :

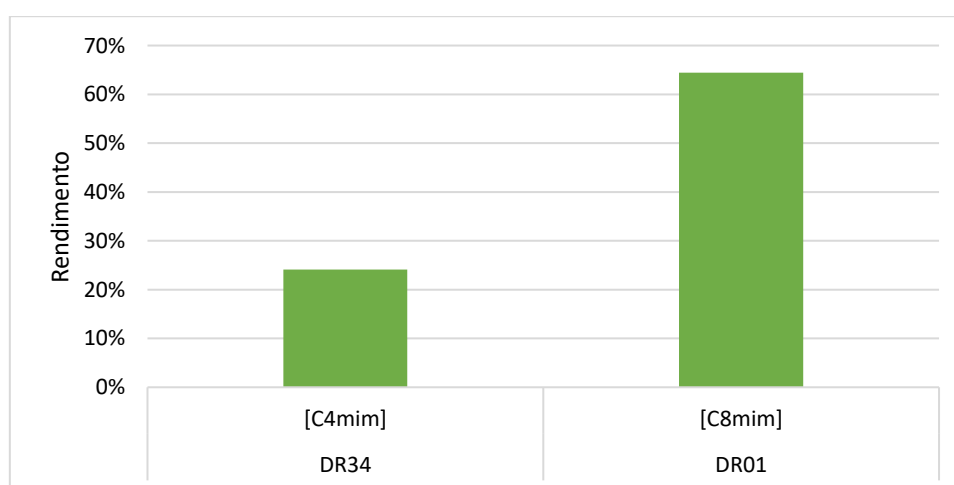


Gráfico 4.1: Comparação de rendimentos em [C₈mim] e [C₄mim] usando-se o anião [NTf₂].

Através da análise do Gráfico 4.1, podemos concluir que no caso de cadeias alquiladas com quatro ou com oito carbonos, o rendimento da reação aumenta com o aumento do número de carbonos na cadeia. Relativamente ao catião podemos ainda estudar o efeito da adição de um grupo metilo na posição C₂ do anel imidazólico, Figura 4.2. Para tal, manteve-se o anião NTf₂ e o grupo butilo como cadeia alquilada.

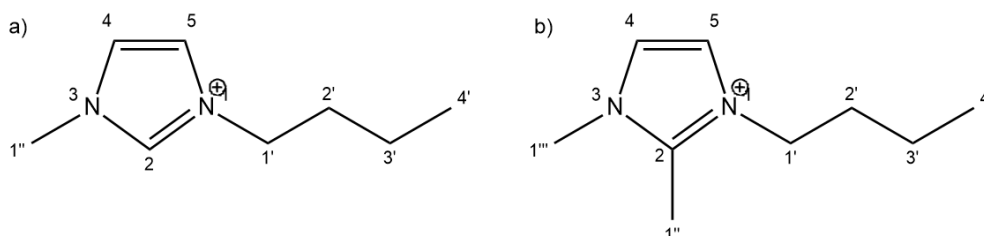


Figura 4.2: Comparação da estrutura molecular de [C₄mim] e [C₄dmim].

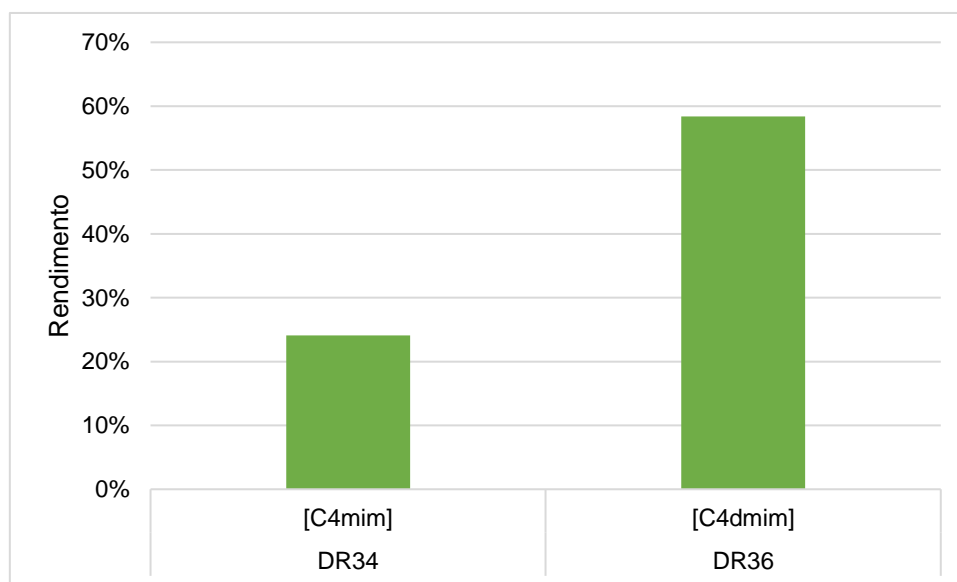


Gráfico 4.2: Substituição do H por CH₃ na posição C₂.

Através dos dados obtidos, Gráfico 4.2, podemos concluir que a presença do grupo metilo aumenta o rendimento da reação, no entanto estes dados veem contradizer dados bibliográficos que propõem que a natureza acídica do hidrogénio na posição C₂ promove a interação com o oxigénio do CO₂ aumentando a solubilidade do mesmo e que a adição do grupo metilo impede esta interação, prejudicando o rendimento⁴⁸.

4.2 Influência do anião

Decidiu-se estudar também a natureza do anião, uma vez que as propriedades dos líquidos iónicos se devem maioritariamente ao efeito do anião. Para estudar esta influência no rendimento da reação, manteve-se o catião e foi-se alterando o anião, começando-se com aniões simples e semelhantes, tais como triflato [OTf], mesilato [MeSO₃] e trifluoroacetato [TFA], Figura 4.3, e partindo destes para aniões

cada vez mais complexos. Estes testes foram realizados, usando tanto o catião C₄mim como o catião C₈mim.

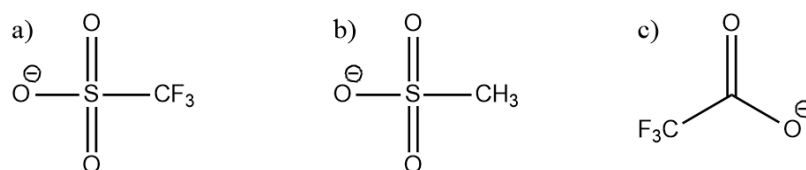


Figura 4.3: Aniões simples usados: a) Triflato; b) Mesilato; c) Trifluoroacetato.

Tendo em conta apenas a estrutura molecular, é de prever que tanto o anião [OTf], como o anião [MeSO₃], possuam rendimentos semelhantes, sendo que o [OTf] deverá apresentar melhores resultados devido à presença do flúor^{44,85}. A análise dos dados experimentais, usando [C₈mim] como catião, mostra que de facto o [C₈mim][OTf], apresenta o melhor rendimento de 59%, no entanto tanto o [C₈mim][TFA], como o [C₈mim][TFA] apresentam rendimentos nulos, Gráfico 4.3.

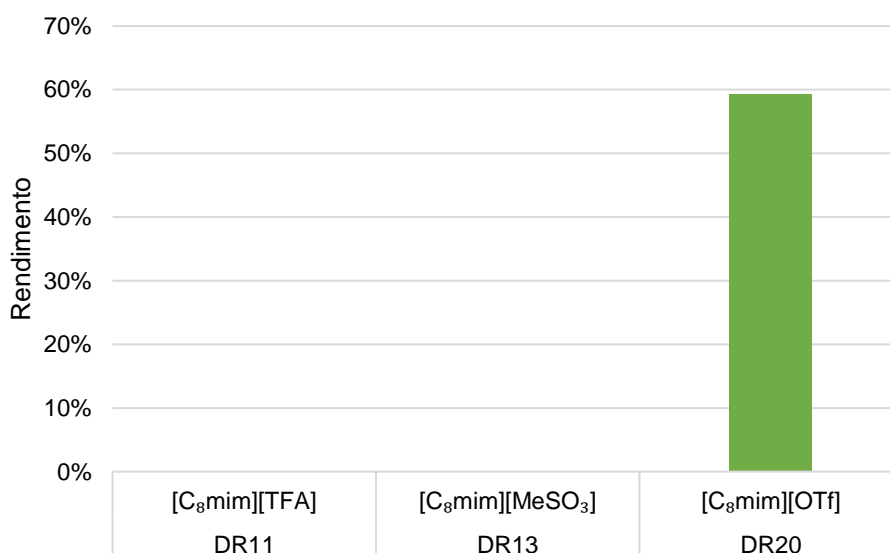


Gráfico 4.3: Comparação do efeito dos iões mais simples no rendimento da reacção.

Foram também realizados testes com [C₄mim][MeSO₂] e [C₄mim][TFA], tendo-se obtido resultados idênticos. Devido à indisponibilidade de líquido iónico, não se realizaram experiências com [C₄mim][OTf].

Apesar de não se ter produzido metano, a análise dos gráficos de GC das reacções, indica a presença de monóxido de carbono, Tabela 4.2.

Tabela 4.2: Produção de CO na presença dos aniões [MeSO₃] e [TFA].

Reacção	Líquido Iónico	Rendimento
DR11	[C ₈ mim][TFA]	3.22%
DR13	[C ₈ mim][MeSO ₃]	7.51%
DR14	[C ₄ mim][TFA]	4.96%
DR16	[C ₄ mim][MeSO ₃]	2.10%

A presença de monóxido de carbono é um resultado inesperado, no entanto poderá ser explicado pela degradação dos líquidos iônicos⁸⁶.

Sabendo que o flúor influencia a solubilidade do CO₂^{44,85}, decidiu-se estudar o seu efeito no rendimento da reação, usando-se líquidos iônicos com cadeias alquiladas altamente fluoradas. Além disso devido à elevada eletronegatividade do flúor, a adição do mesmo vai, promover a estabilização electrostática das NP's e por extensão melhorar a produção de metano⁸⁷.

Comparando a estrutura química dos aniões [NTf₂], [NFO] e [PFO], Figura 4.4, é previsível que o rendimento aumente seguindo a ordem: [NTf₂]<[NFO]<[PFO], devido a quantidade crescente de flúor no anião.

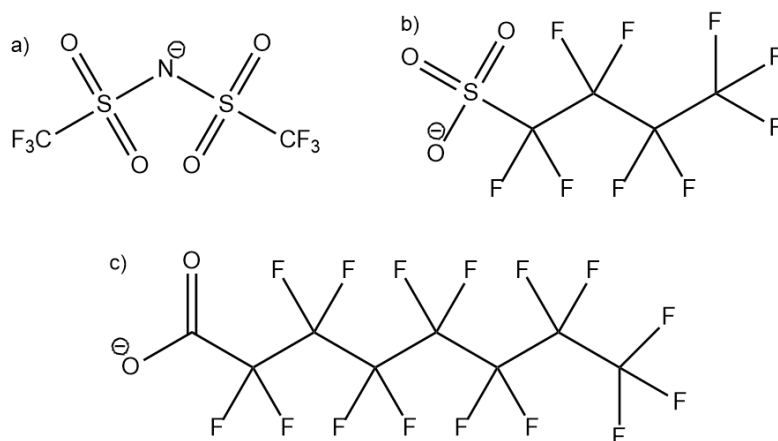


Figura 4.4: a) NTF₂; b) NFO; c) PFO.

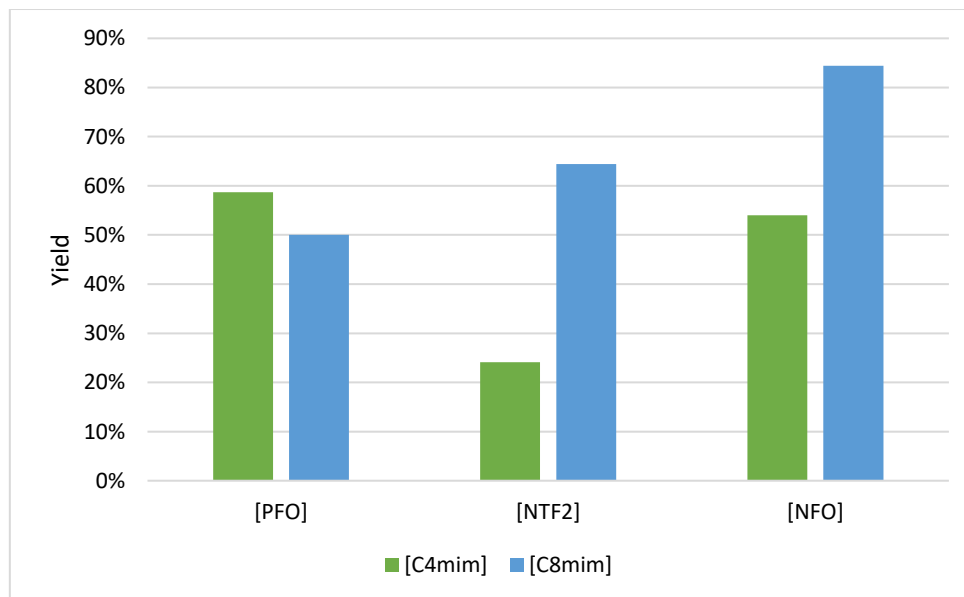


Gráfico 4.4: Comparação do efeito da quantidade de fluor em diferentes aniões, [PFO], [NTf₂] e [NFO].

No entanto, a análise do Gráfico 4.4 oferece dois resultados contraditórios. Em relação aos testes em [C₄mim] os [PFO] possuem o maior rendimento. Os testes em [C₈mim] demonstram, por outro lado, que é o [NFO] que possui maior rendimento, quando deveria ser o [PFO] devido à superior quantidade de flúor. No entanto, devido à falta de dados em concreto, tais como as solubilidades de CO₂ e H₂ em todos os líquidos iônicos testados, análises de Microscopia Eletrónica de Transmissão (TEM) que nos

permitam analisar a estabilidade das NP's, bem como o seu grau de aglomeração após a reação, dados de estabilidade térmica, impedem-nos de tirar conclusões concretas.

Tendo em conta todos os fatores discutidos anteriormente, bem como aos resultados experimentais, podemos concluir que o $[C_{8mim}][NFO]$ é o líquido iónico que influencia de maneira mais positiva a reação de metanação, sendo assim o melhor líquido iónico nestas condições reacionais, com um rendimento de 84.4%. Assim foi realizada uma análise de TEM a este líquido iónico, Gráfico 4.5, obtendo-se um tamanho médio de NP's de 2.5 nm o que vem em concordância com dados bibliográficos³².

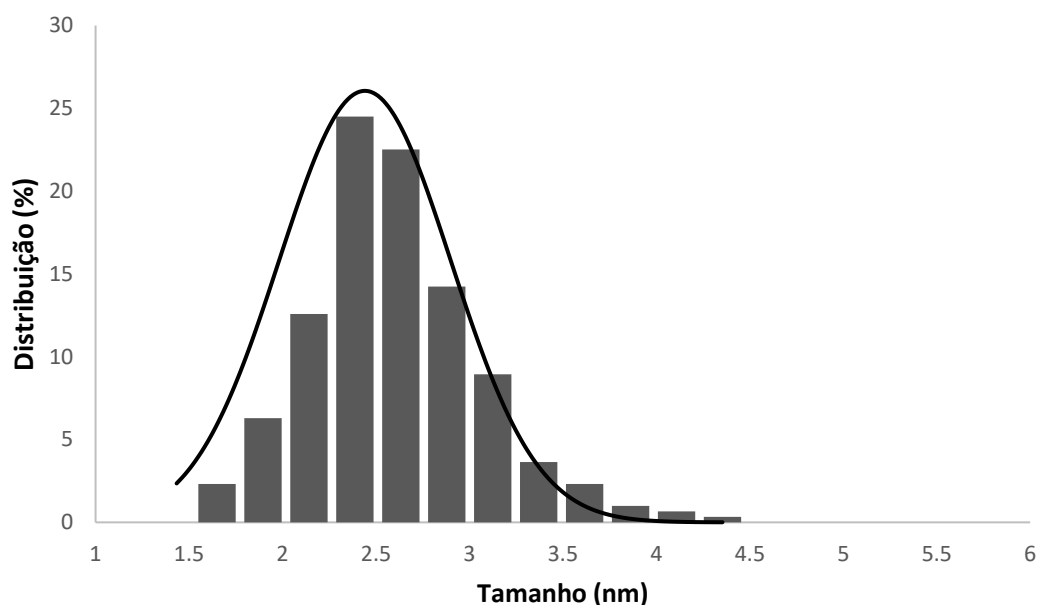


Gráfico 4.5: Distribuição de tamanhos de nanopartículas obtidas por análise TEM.

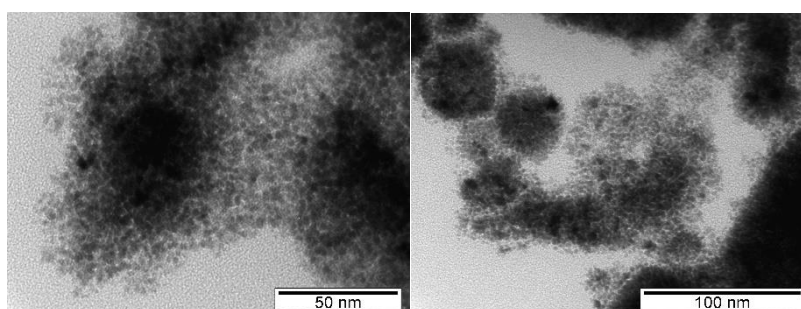


Figura 4.5: Imagens TEM de Ru-NP em $[C_{8mim}][NFO]$.

4.3 Formação de nanopartículas

Sendo as nanopartículas um aspeto essencial das reações de hidrogenação, foi necessário determinar o efeito de diferentes métodos de síntese na produção de metano. Usaram-se três métodos de síntese, sendo que dois deles usaram o hidrogénio como agente redutor e o outro usou o anião $[NTf_2]$.

O primeiro método de síntese, usado na reação DR01, e aquele que foi usado com mais frequência ao longo do decorrer do trabalho experimental, usou H_2 para reduzir o Ru^{2+} a Ru^0 , decorrendo em

simultâneo com a reação de hidrogenação. O segundo método de síntese, reação DR05, também usou H₂ como agente redutor, no entanto, as NP's foram sintetizadas dentro do reator, dando-se início à reação após as 18 horas de síntese³². Por fim foram ainda sintetizadas NP's em atmosfera inerte de N₂, reação DR33, usando o anião [NTf₂] como agente redutor. Os resultados obtidos estão descritos na Tabela 4.3 e no Gráfico 4.6, tendo-se usado [C₈mim][NTf₂] como solvente.

Tabela 4.3: Testes ao rendimento usando NP's sintetizadas de três maneiras diferentes.

Ensaio	Rendimento	Agente redutor
DR01	64,41%	H ₂
DR05	62,24%	H ₂
DR33	23,02%	anião [NTf ₂]

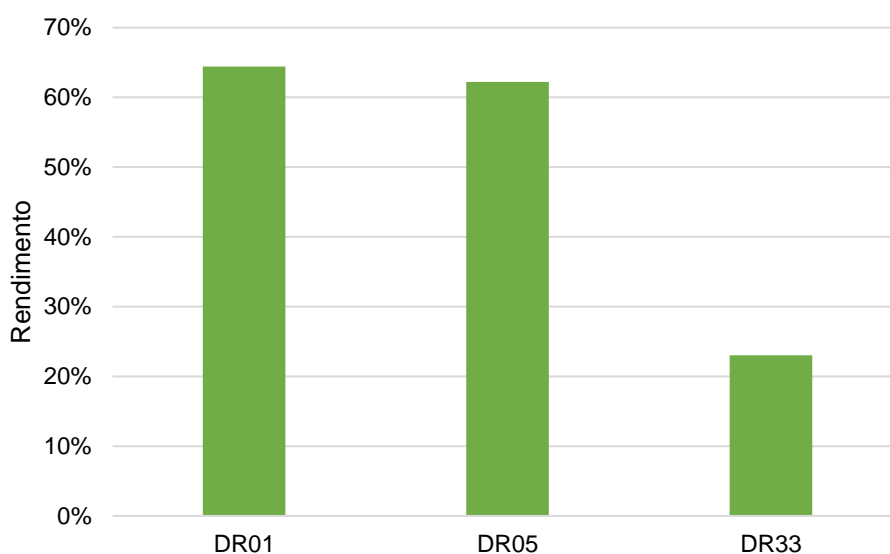


Gráfico 4.6: Rendimento de reações usando diferentes métodos de síntese de NP's de rutênio.

Podemos verificar que NP's sintetizadas *in-situ* são capazes de catalisar melhor a reação de hidrogenação do CO₂, e que as nanopartículas sintetizadas usando o anião [NTf₂] possuem baixos rendimentos. De acordo com Precht et al.³³ o uso do anião [NTf₂] provoca uma degradação do líquido iônico, resultando numa estabilização deficiente das NP's, favorecendo a sua agregação e diminuição do rendimento.

4.4 Efeito da água

Durante o decorrer dos diversos ensaios experimentais, verificou-se que em certos casos, reações usando líquidos iônicos previamente estudados, o rendimento da reação era nulo, podendo ser resultado de degradação do líquido iônico.

Tabela 4.4: Reações que não produziram metano.

Reação	Líquido Iônico	PH ₂ (bar)	P'CO ₂ (bar)	Ptotal40 (bar)	Ptotal150 (bar)	Rendimento
DR17	[C ₈ mim][NTf ₂]	43.33	41.68	83.7	105.1	0%
DR19	[C ₈ mim][NTf ₂]	42.23	42.64	84.18	120.47	0%

A análise de dados RMN confirmou não haver degradação do líquido iônico.

Devido á tendência de este fenómeno ocorrer em reações de confirmação/repetidas e ao rigor extremo com que se tentou reproduzir o mais fielmente as condições iniciais da reação de comparação, os líquidos iônicos foram submetidos a períodos extensivos de vácuo para garantir a ausência de impurezas. Assim constatou-se que a quantidade de água no sistema era/é um fator que poderá influenciar o rendimento.

Para testar esta hipótese, foram realizadas duas experiências, usando-se [C8mim][NTf2] como solvente: na primeira, o líquido iônico foi retirado diretamente do frasco e usado sem qualquer tratamento prévio; na segunda, o líquido iônico foi tratado, tendo sido seco, com recurso a vácuo, antes de se usar na reação, respetivamente reações DR29 e DR31. A concentração de água foi analisada por Karl-Fischer; 0.102% em massa de água no líquido iônico da reação DR29 e 0.43% no da DR31.

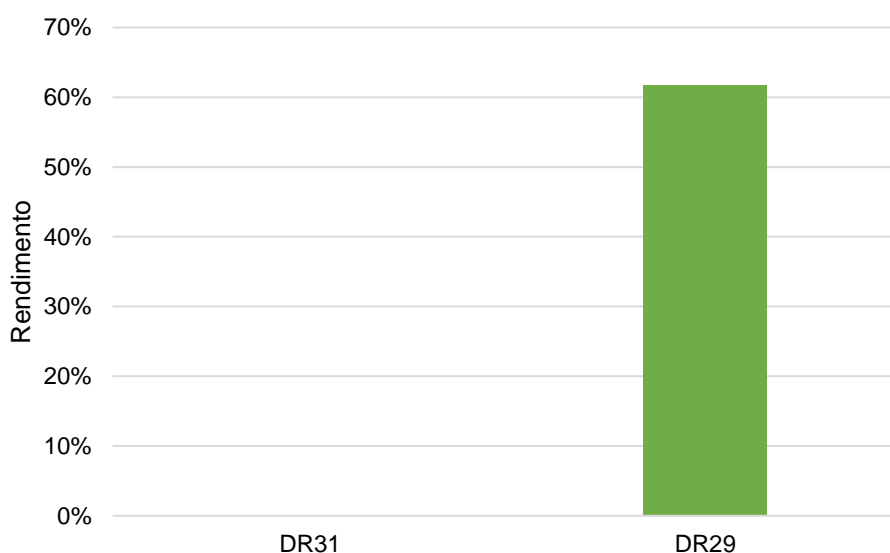


Gráfico 4.7: Rendimento de reações com líquido iônico seco vs não seco.

Como se pode observar do Gráfico 4.7, o facto de o líquido iônico ter sido seco antes da reação influencia o rendimento da reação, o que nos leva a concluir que uma pequena quantidade de água no sistema antes do início da reação favorece a formação de metano. Estes resultados estão de acordo com os resultados de Salas et al.⁸⁷ e de Srivastava et al.⁸⁸ que indicam que uma pequena quantidade de água promove o rendimento da reação devido à existência de doadores-σ na molécula de água, aumentando a atividade catalítica das nanopartículas de ruténio.

5 Ensaios Exploratórios

Ao longo desta tese foram realizados ensaios exploratórios, com vista a determinar influencia de diversos fatores, tais como: a agitação, temperatura, pressão, e diferentes catalisadores.

5.1 Estudo do tipo de agitação

De modo a determinar se a agitação era um fator a ter em conta relativamente ao rendimento, realizam-se dois ensaios, nos quais foram utilizados dois reatores de alta pressão, sendo que o reator Parr fornece maior energia de agitação, uma vez que possui pás com acoplamento magnético, resultando numa agitação mais forte.



Figura 5.1: Reator Parr usado nos testes de agitação.

No decorrer destas experiências foi usado um microreactor Parr, da série 4591, mecanicamente agitado, com vaso em aço inoxidável de 25 mL, cabeça amovível e junta de vedação plana de PTFE, equipado com uma manta de aquecimento, termopar, manómetro e um transdutor de pressão extra, modelo PDM. A agitação é feita por meio de um sistema de acionamento magnético. Assumiu-se que a equação usada para determinar a fração de CO_2 , $X_{total \text{CO}_2}$ era válida.

Foi necessário determinar o volume do reator, usando-se árgon como gás de teste.

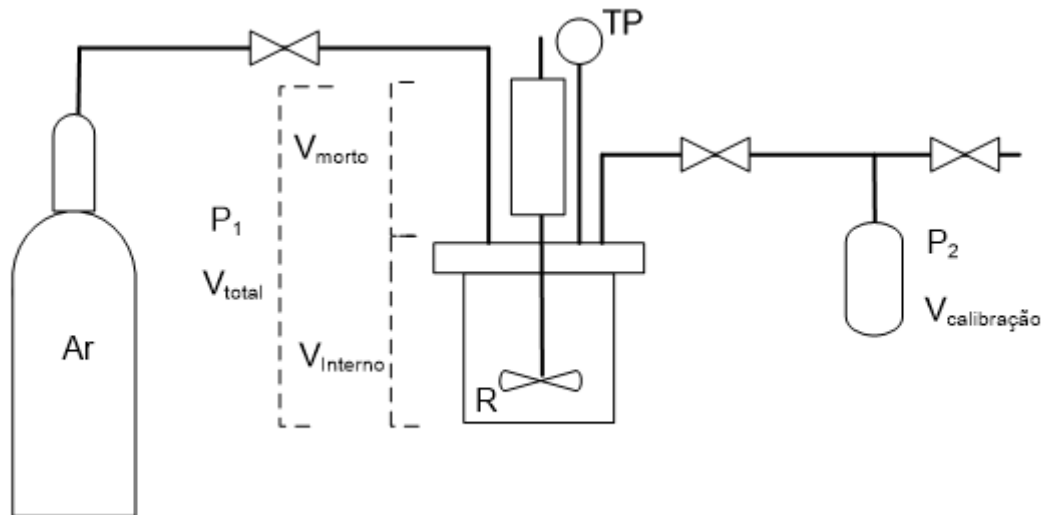


Figura 5.2: Representação esquemática do reator Parr e do método usado para medir o seu volume.

Começou por determinar-se o volume do vaso interno do reator, equação (27), e com a ajuda de uma craveira, obteve-se a altura de 5.050 cm, e o diâmetro de 2.466 cm, chegando-se a um volume interno de 24.12 mL.

$$V_{interno} = \pi * r^2 * h \quad (27)$$

Neste tipo de reator, o agitador mecânico tem um eixo que se prolonga para uma câmara, situada por cima do mesmo, onde se liga a um íman permanente que é atuado externamente por um eletroímã. Esta câmara tem um volume morto, que é preenchido por H_2 e CO_2 , que, por limitações difusionais, têm um acesso restrito ao corpo principal do reator.

Para se calcular o volume total do reator, conectou-se o mesmo a um balão de calibração de volume conhecido, 80.1 mL. Após se submeter o sistema a vácuo, adicionou-se árgon apenas ao reator, medindo-se a pressão, P_1 . Abriu-se a válvula entre o reator e o balão de calibração e mediu-se a nova pressão, P_2 . Repetiu-se este procedimento três vezes.

Sabendo-se P_1 e P_2 e que a quantidade de árgon no reator se mantém, vamos usar a equação (29) para determinar o volume,

$$P_1 V_{total} = P_2 (V_{total} + V_{calibração}) \quad (28)$$

$$V_{total} = \frac{P_2 * V_{calibração}}{(P_1 - P_2)} \quad (29)$$

Tabela 5.1: Valores de P_1 e P_2 e volumes.

ensaio	P_1 (bar)	P_2 (bar)	Volume (mL)
1	86.8	31.6	45.85
2	57.2	20.7	45.43
3	37.9	13.5	44.32

Fazendo uma média aos resultados de volumes obtidos, chegamos a um volume de 45.2 mL.

O gás que ocupa o volume morto não é analisado por GC, o que resulta em valores de fração molares errôneos. Assim para corrigir estes valores e calcular corretamente o rendimento da reação foi necessário realizar algumas correções. Sabe-se que o vaso interno tem um volume de 24.12 mL e que o volume total do reator é 45.2 mL o que implica que os espaços mortos ocupam um volume de 21.08 mL.

Para calcular as frações molares globais, determinou-se o volume ocupado por cada gás:

$$V_{H_2} = y_{H_2i} * V_{morto} + y_{H_2f} * V_{interno} \quad (30)$$

$$V_{CO_2} = y_{CO_2i} * V_{morto} + y_{CO_2f} * V_{interno} \quad (31)$$

$$V_{CH_4} = y_{CH_4f} * V_{interno} \quad (32)$$

Sabendo-se o volume que cada gás ocupa, é agora possível calcular as frações globais:

$$y_{H_2global} = \frac{V_{H_2}}{V_{total}} \quad (33)$$

$$y_{CO_2global} = \frac{V_{CO_2}}{V_{total}} \quad (34)$$

$$y_{CH_4global} = \frac{V_{CH_4}}{V_{total}} \quad (35)$$

Com estes valores pode calcular-se o rendimento da reação no novo reator. As reações foram realizadas usando $[C_8mim][OTf]$ e através da análise dos resultados presentes na **Erro! A origem da referência não foi encontrada.** podemos concluir que a utilização do reator Parr oferece vantagens marginais relativamente ao uso da autoclave.

Tabela 5.2: Resultados obtidos nos dois reatores usados.

Reação	Líquido Iônico	P_{H_2} (bar)	P_{CO_2} (bar)	$P_{total40}$ (bar)	$P_{total150}$ (bar)	Rendimento	Reator
DR20	$[C_8mim][OTf]$	43.61	47.2	89.5	117.4	59.32%	Autoclave

DR21	[C ₈ mim][OTf]	42.37	41.88	83.35	119.37	58.69%	Parr
------	---------------------------	-------	-------	-------	--------	--------	------

5.2 Efeito da temperatura

Apesar da temperatura reacional já ser baixa, 150°C, relativamente às temperaturas utilizadas para a redução de CO₂ em metano, tentou reduzir-se a temperatura de reação para 120°C. O objetivo seria o de conseguir condições mais moderadas para realizar a reação. Foi usado [C₈mim][NTf₂] como solvente, no entanto não se obteve metano a essa temperatura.

Tabela 5.3: Condições iniciais da reação DR30 a 120°C.

Reação	Líquido Iônico	PH ₂ (bar)	P'CO ₂ (bar)	Ptotal40°C (bar)	Ptotal120°C (bar)	Rendimento
DR30	[C ₈ mim][NTf ₂]	42.37	41.54	83.01	111.64	0%

5.3 Efeito da pressão

De acordo com a estequiometria da reação de hidrogenação de CO₂, equação (2), é previsível que um rácio de 4:1 entre hidrogénio e dióxido de carbono seja onde ocorre a maior produção de metano. Foram então realizadas duas experiências onde se usaram dois rácios diferentes, um de 1:1 e outro de 3:1 de hidrogénio para carbono respetivamente. Apesar da estequiometria da reação, usou-se um rácio de 3:1 em vez de 4:1, para não exceder a pressão parcial de 60 bar de H₂, considerada a pressão máxima de segurança e manter o H₂ como reagente limitante da reação. Os ensaios foram realizados usando [C₈mim][NTf₂], estando as condições iniciais e resultados obtidos descritos na Tabela 5.4.

Tabela 5.4: Condições e resultados das reações usando diferentes rácios

Ensaio	Ratio	PH ₂ (bar)	P'CO ₂ (bar)	Ptotal40 (bar)	Ptotal150 (bar)	Rendimento
DR01	1:1	42.78	41.75	84.04	120.75	64.41%
DR35	3:1	61.55	27.60	88.04	119.37	57.04%

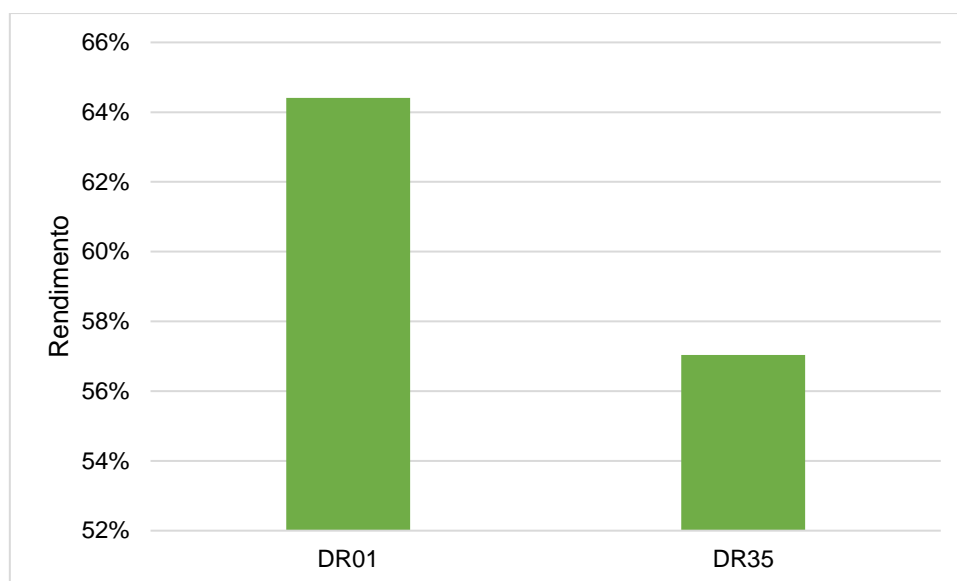


Gráfico 5.1: Comparação dos rendimentos obtidos usando-se rácios de 1:1 e 3:1 de H_2 para CO_2

Como esperado podemos verificar que rácios diferentes implicam rendimentos diferentes, no entanto contrariamente ao esperado, foi a reação DR01 que usando um rácio de 1:1 possuiu o maior rendimento.

5.4 Outros catalisadores

Foram realizados dois ensaios de modo a testar dois tipos de catalisador diferentes.

No primeiro ensaio, foi usado um catalisador suportado, uma vez que a presença do suporte oferece uma maior estabilidade às nanopartículas, consistindo este em Ru-NP's magnéticas suportadas em quitosano, Mn@Cs@Ru, obtidas pelo grupo da Professora Cristina Freire⁸⁹, através da Universidade do Porto. Obtidas pelo método descrito na literatura.

Neste caso como já tinham sido realizados ensaios anteriores em LI onde não se tinha formado metano, tentou-se uma nova reação utilizando apenas scCO₂ como solvente, tendo em conta que neste caso não é necessário LI para estabilizar as nanopartículas e que este poderia estar a ter um efeito limitante no transporte difusional dos reagentes até ao catalisador. No entanto não houve redução de CO₂. O ensaio foi efetuado com a totalidade do catalisador, o que fez um total de 0.0933 g. Sabendo que o catalisador continha 1.4% de ruténio em peso, podemos calcular que foram utilizadas cerca de 13 μ moles para a reação em questão. Em comparação com os 125 μ moles de Ru utilizados nas reações padrão esta é uma quantidade provavelmente demasiado pequena para se observar a formação de metano.

Tabela 5.5: Condições iniciais e resultados da reação DR18.

Reação	Catalisador	P_{H_2} (bar)	P_{CO_2} (bar)	$P_{total40}$ (bar)	$P_{total150}$ (bar)	Rendimento
DR18	Mn@Cs@Ru(0)	42.30	42.50	84.04	132.76	0%

O outro ensaio realizado, consistiu na utilização de um solvente eutético como catalisador. Este solvente eutético consistia numa mistura de rácio 1:4 de RuCl₃, fornecido pela Aldrich, em etileno glicol (EG), Sigma-Aldrich 99%, sintetizada de acordo com o procedimento de Abbot et al⁹⁰. Neste procedimento os reagentes foram misturados sob agitação moderada a temperaturas de 60-70°C, até a mistura ficar homogénea. No ensaio uma quantidade de solvente eutético foi adicionada ao líquido iónico, de modo a que o ruténio presente no mesmo fosse equivalente ao ruténio geralmente usado, 125 µmol. A reação decorreu usando [C₈mim][NFO], nas seguintes condições:

Tabela 5.6: Condições e resultados da experiencia em solvente eutético.

Reação	Líquido Iónico	P _{H₂} (bar)	P _{CO₂} (bar)	P _{total40} (bar)	P _{total150} (bar)	Rendimento
DR32	[C ₈ mim][NFO]	42.37	42.09	83.49	119.09	0%

Como se pode verificar também não ocorreu reação.

6 Reciclagem de Catalisador

O último ponto a ser tratado neste trabalho foi o estudo do efeito da reutilização do mesmo sistema LI+catalisador ao longo de varias reutilizações, na atividade catalítica. O interesse na reutilização do catalisador deve-se por um lado ao facto de ser possível poupar os recursos disponíveis e, por outro, por permitir a passagem do processo *batch* a um processo em contínuo.

Para estudar a atividade catalítica, foram realizados seis ensaios, após os quais, o sistema foi submetido a vácuo de modo a preparar a reação do dia seguinte. Na preparação de todos os ensaios, tirando o primeiro, começou-se por adicionar 7 bar de H₂ para purgar o sistema de quaisquer gases que possam ter ficado no reator, seguindo-se o procedimento descrito no Anexo III para a hidrogenação de CO₂. Sempre que o reator não estava em utilização, o sistema permaneceu fechado, em vácuo e sob agitação magnética, uma medida de precaução de modo a reduzir a perda de atividade resultante da agregação das nanopartículas.

No primeiro teste realizado, usaram-se 125 µmol de catalisador, sendo as nanopartículas sintetizadas previamente na presença de H₂, [C₈mim][NTf₂] foi utilizado como solvente, estando as condições iniciais, a 40°C e, os resultados obtidos em cada ensaio, discriminados respetivamente na Tabela 6.1 e no Gráfico 6.1.

Tabela 6.1: Condições iniciais dos testes de reciclagem em [C₈mim][NTf₂].

Ensaio	P _{H₂} (bar)	P' _{CO₂} (bar)	P _{total40} (bar)	P _{total150} (bar)
DR05	42.02	41.40	82.94	119.65
DR06	42.16	41.26	83.01	121.79
DR07	42.02	41.06	82.66	127.72
DR08	42.09	45.40	87.08	137.52
DR09	41.88	41.40	82.87	122.89
DR10	41.75	42.57	83.97	131.24

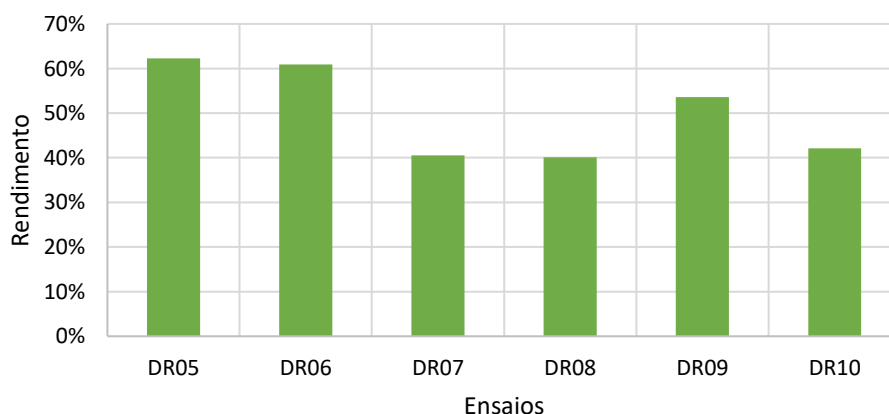


Gráfico 6.1: Rendimentos obtidos para cada ensaio de reciclagem de catalisador em [C₈mim][NTf₂].

Como se pode verificar, o rendimento diminui com cada reutilização sucessiva. No entanto ocorre um pico de rendimento da reação DR08 para a reação DR09. Para explicar mais claramente o que aconteceu, uma vez que durante o decorrer das experiências houve um período de inatividade inconsistente, devido principalmente ao fim de semana e à impossibilidade de analisar os resultados nesse período, criou-se um gráfico do rendimento em função do tempo decorrido entre ensaios, Gráfico 6.2.

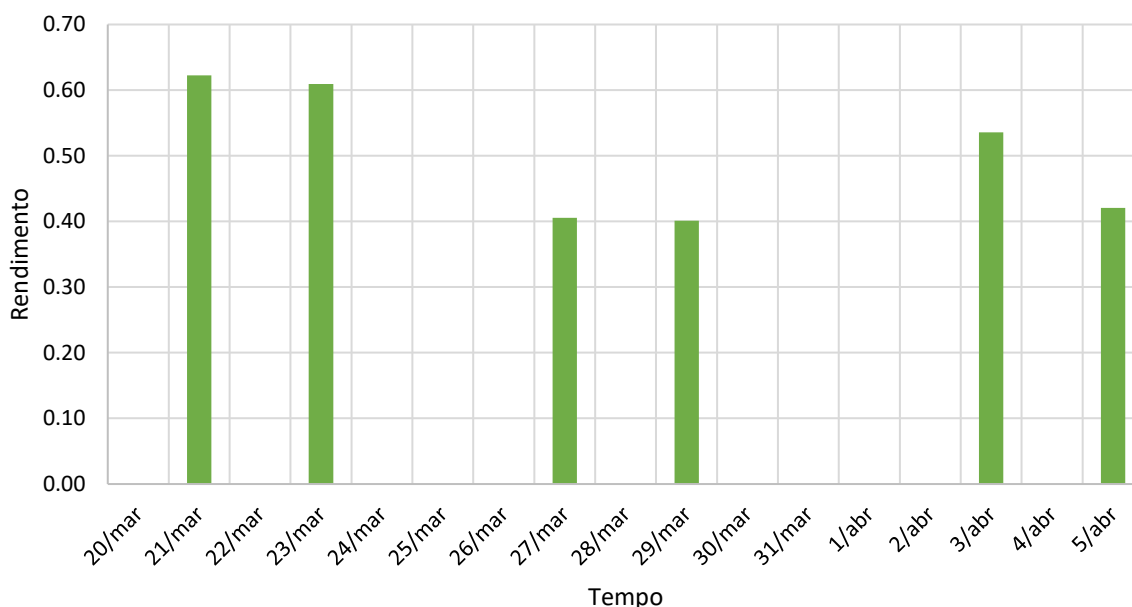


Gráfico 6.2: Rendimentos obtidos das reações de reciclagem de catalisador em $[C_8mim][NTf_2]$ em função do tempo.

É possível então verificar que os dados estão agrupados dois a dois, ocorrendo as maiores variações após os maiores períodos de inatividade. Verificou-se ainda que houve um aumento de rendimento do 5º ensaio em comparação com o 4º. O decréscimo entre a segunda e terceira experiência pode ser atribuído ao facto de, mesmo sob agitação magnética, as nanopartículas se terem agregado durante o tempo correspondente aos 3 dias em que não houve reação, levando à perda de atividade catalítica. No decorrer destes ensaios experimentais observaram-se valores de pressão fora do normal enquanto se submetia vácuo no sistema entre reações. Verificou-se mais tarde que o conector entre o reator e a bomba de vácuo estava entupido, sendo este posteriormente substituído. Devido à aplicação irregular de vácuo no sistema, há a possibilidade de que a quantidade de água dentro do reator no início de cada reação fosse inconstante. Demonstrou-se no capítulo 4.4 que a água pode ter um efeito sobre a atividade catalítica do sistema pelo que a sua presença em quantidades irregulares pode justificar o aumento de rendimento do 4º para o 5º ensaio.

Após se ter determinado qual o melhor solvente a ser usado e substituída a peça entupida, decidiu-se repetir as experiências de reutilização. O primeiro passo foi planear adequadamente quando se daria início a uma reação de modo a homogeneizar os períodos de inatividade e diminuir a perda de atividade resultante dos mesmos. Submeteu-se o sistema a vácuo durante precisamente 5 minutos antes e 30 minutos após cada ensaio. A experiência decorreu, usando-se 126 μmol de catalisador e $[C_8mim][NFO]$

como solvente, sendo as nanopartículas sintetizadas *in-situ*, estando as condições iniciais a 40°C na Tabela 6.2 e os resultados obtidos no Gráfico 6.3.

Tabela 6.2: Condições iniciais dos testes de reutilização em $[C_{8}mim][NFO]$.

	P _{H₂} (bar)	P _{CO₂} (bar)
DR22	42.30	46.85
DR23	42.30	45.26
DR24	42.09	45.68
DR25	42.37	43.33
DR26	42.23	42.85

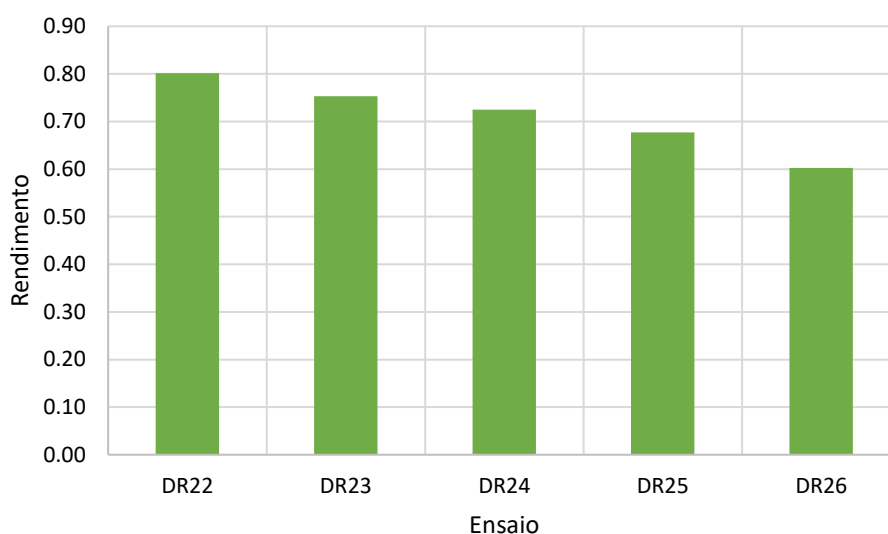


Gráfico 6.3: Rendimentos obtidos para cada ensaio de reciclagem em $[C_{8}mim][NFO]$.

Podemos ver que o rendimento baixa ligeiramente após cada reação, no entanto após cerca de 120 horas de utilização o rendimento passou de 80% para 60%, rendimento médio dos restantes líquidos iónicos. É de notar que, para além da aplicação de vácuo, não houve qualquer outro tipo de tratamento ao solvente ou catalisador entre reações. Isto permite-nos concluir que em relação ao catalisador a passagem para um processo em contínuo merece um estudo mais aprofundado.

7 Conclusão

No decorrer deste trabalho foi sintetizado metano a partir da reação de hidrogenação de dióxido de carbono. As reações foram catalisadas por nanopartículas de rutênio que se encontravam imobilizadas em líquido iónico. Fizeram-se testes exaustivos com vários líquidos iónicos e verificou-se que o [C₈mim][NFO] foi o melhor solvente com um rendimento superior a 80%. As reações foram realizadas a 150°C, o que é uma temperatura relativamente baixa para a metanação de CO₂.

Deste estudo podemos ainda concluir que a hidrogenação é favorecida quando as nanopartículas são sintetizadas *in-situ*. Utilizaram-se LIs com o catião [C₄mim] e [C₈mim], e ao comparar-se os resultados verificou-se que na maior parte dos casos, o LI com o catião [C₈mim] promove a reação. Também, se verifica uma melhoria no caso do LI [C₄dmim][NTF₂], aquando da proteção da posição C² do anel imidazólio pela substituição do protão por um grupo metilo.

Testou-se o efeito do grupo sulfonilo e a presença de flúor por comparação em aniões de estruturas simples, nos casos em que o anião não possuía um destes grupos havia uma mudança total na seletividade tendo sido apenas formado monóxido de carbono na fase gasosa. Descobriu-se ainda que a presença de água no líquido iónico é essencial para dar início à reação de metanação.

Os ensaios de reciclagem do catalisador mostram que o catalisador se mantém ativo apesar de ocorrer um decréscimo gradual de cerca de 20% da atividade catalítica no espaço total de 120 horas, o que revela algum potencial para uma a passagem do processo *batch* para um processo em contínuo. Para tal seriam necessários realizar alguns estudos mais aprofundados, nomeadamente a realização de uma otimização da quantidade inicial de água na fase do líquido iónico ou testes que visem estabilizar as nanopartículas durante mais tempo tais como a utilização ou de aditivos potencialmente estabilizadores ou imobilizando as nanopartículas formadas no LI num suporte sólido de forma a impedir a agregação. Para além destes estudos poder-se-iam experimentar catalisadores feitos a partir de outros metais de custo mais reduzido tais como o níquel, cobalto ou ferro, etc.); pressões totais de reação mais baixa ou diferentes catiões, tais como o pirídinio e guanidínio.

8 Bibliografia

1. Melo, C. I., Szczepańska, A., Bogel-Łukasik, E., Nunes Da Ponte, M. & Branco, L. C. Hydrogenation of Carbon Dioxide to Methane by Ruthenium Nanoparticles in Ionic Liquid. *ChemSusChem* **9**, 1081–1084 (2016).
2. Anastas, P. & Eghbali, N. Green Chemistry: Principles and Practice. 301–312 (2009). doi:10.1039/b918763b
3. Dimitriou, I. *et al.* Carbon dioxide utilisation for production of transport fuels: process and economic analysis. *Energy Environ. Sci.* **8**, 1775–1789 (2015).
4. Götz, M. *et al.* Renewable Power-to-Gas: A technological and economic review. *Renew. Energy* **85**, 1371–1390 (2016).
5. July 20, 1969: One Giant Leap For Mankind. (2015). Available at: https://www.nasa.gov/mission_pages/apollo/apollo11.html. (Accessed: 28th August 2017)
6. Prasad, P. V. V., Thomas, J. M. G. & Narayanan, S. *Global Warming Effects. Encyclopedia of Applied Plant Sciences* **3**, (Elsevier, 2017).
7. Botta, O. in *Astrobiology: Future Perspectives* 359–391 (Kluwer Academic Publishers, 1995).
8. Peterson, T. C. & Baringer, M. O. State of the Climate in 2008. *Bull. Am. Meteorol. Soc.* **90**, S1–S196 (2009).
9. Blunden, J. & Arndt, D. S. State of the Climate in 2016. *Bull. Am. Meteorol. Soc.* **98**, Si–S277 (2017).
10. Climate Change: Vital Signs of the Planet: Carbon Dioxide. Available at: <https://climate.nasa.gov/vital-signs/carbon-dioxide/>. (Accessed: 28th August 2017)
11. Climate Change: Vital Signs of the Planet: Global Temperature. Available at: <https://climate.nasa.gov/vital-signs/global-temperature/>. (Accessed: 26th August 2017)
12. Boden, T., Andres, R. & Marland, G. Global, Regional, and National Fossil-Fuel CO₂ Emissions. (2017). doi:10.3334/CDIAC/00001_V2017
13. Cuéllar-Franca, R. M. & Azapagic, A. Carbon capture, storage and utilisation technologies: A critical analysis and comparison of their life cycle environmental impacts. *J. CO₂ Util.* **9**, 82–102 (2015).
14. Leung, D. Y. C., Caramanna, G. & Maroto-Valer, M. M. An overview of current status of carbon dioxide capture and storage technologies. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **39**, 426–443 (2014).
15. Olajire, A. A. CO₂ capture and separation technologies for end-of-pipe applications - A review. *Energy* **35**, 2610–2628 (2010).
16. Blomen, E., Hendriks, C. & Neele, F. Capture technologies: Improvements and promising developments. *Energy Procedia* **1**, 1505–1512 (2009).
17. Yang, H. *et al.* Progress in carbon dioxide separation and capture: A review. *J. Environ. Sci.* **20**, 14–27 (2008).
18. IEA. Technology Roadmap: Carbon Capture and Storage in Industrial Applications. 52 (2011).
19. Dr. Bolland, O. *Carbon dioxide capture. MIT Carbon Sequestration Forum X* (2009).
20. Brennan, L. & Owende, P. Biofuels from microalgae-A review of technologies for production, processing, and extractions of biofuels and co-products. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **14**,

- 557–577 (2010).
21. Dean, J. R., Liu, B. & Ludkin, E. Supercritical Fluid Extraction of Caffeine from Instant Coffee. *Methods* **13**, 17–22 (1964).
 22. Wang, W., Wang, S., Ma, X. & Gong, J. Recent advances in catalytic hydrogenation of carbon dioxide. *Chem. Soc. Rev.* **40**, 3703 (2011).
 23. Dimitriou, I. *et al.* Carbon dioxide utilisation for production of transport fuels: process and economic analysis. *Energy Environ. Sci.* **8**, 1775–1789 (2015).
 24. Meylan, F. D., Piguet, F. P. & Erkman, S. Power-to-gas through CO₂ methanation: Assessment of the carbon balance regarding EU directives. *J. Energy Storage* **11**, 16–24 (2017).
 25. Olah, G. A., Goepfert, A. & Prakash, G. K. S. Beyond Oil and Gas: The Methanol Economy: Second Edition. *Beyond Oil Gas Methanol Econ. Second Ed.* 1–334 (2009). doi:10.1002/9783527627806
 26. Thauer, R. K., Kaster, A.-K., Seedorf, H., Buckel, W. & Hedderich, R. Methanogenic archaea: ecologically relevant differences in energy conservation. *Nat. Rev. Microbiol.* **6**, 579–591 (2008).
 27. Jessop, P. G., Iktariya, T. & Noyori, R. Homogeneous Hydrogenation of Carbon Dioxide. *Chem. Rev.* **95**, 259–272 (1995).
 28. Mills, G. A. & Steffgen, F. W. Catalytic Methanation. *Catal. Rev. Sci. Eng.* **8**, 159–201 (1974).
 29. Baraj, E., Vagaský, S., Hlinčík, T., Ciahotný, K. & Tekáč, V. Reaction mechanisms of carbon dioxide methanation. *Chem. Pap.* **70**, 395–403 (2016).
 30. Miao, B., Ma, S. S. K., Wang, X., Su, H. & Chan, S. H. Catalysis mechanisms of CO₂ and CO methanation. *Catal. Sci. Technol.* **6**, 4048–4058 (2016).
 31. Dupont, J. & Scholten, J. D. On the structural and surface properties of transition-metal nanoparticles in ionic liquids. *Chem. Soc. Rev.* **39**, 1780 (2010).
 32. Precht, M. H. G. *et al.* Nanoscale Ru(0) particles: Arene hydrogenation catalysts in imidazolium ionic liquids. *Inorg. Chem.* **47**, 8995–9001 (2008).
 33. Precht, M. H. G. *et al.* Imidazolium ionic liquids as promoters and stabilising agents for the preparation of metal (0) nanoparticles by reduction and decomposition of organometallic complexes. 2601–2606 (2010). doi:10.1039/c0nr00574f
 34. Precht, M. H. G., Scholten, J. D. & Dupont, J. Tuning the selectivity of ruthenium nanoscale catalysts with functionalised ionic liquids: Hydrogenation of nitriles. *J. Mol. Catal. A Chem.* **313**, 74–78 (2009).
 35. Miao, B., Ma, S. S. K., Wang, X., Su, H. & Chan, S. H. Catalysis mechanisms of CO₂ and CO methanation. *Catal. Sci. Technol.* **6**, 4048–4058 (2016).
 36. Wesselbaum, S., Hintermair, U. & Leitner, W. Continuous-flow hydrogenation of carbon dioxide to pure formic acid using an integrated scCO₂ process with immobilized catalyst and base. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **51**, 8585–8588 (2012).
 37. Wesselbaum, S., Vom Stein, T., Klankermayer, J. & Leitner, W. Hydrogenation of carbon dioxide to methanol by using a homogeneous ruthenium-phosphine catalyst. *Angew. Chemie -*

- Int. Ed.* **51**, 7499–7502 (2012).
38. Webb, P. B. *et al.* Continuous Flow Hydroformylation of Alkenes in Supercritical Fluid-Ionic Liquid Biphasic Systems. *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 15577–15588 (2003).
 39. Dyson, P. J., Ellis, D. J. & Welton, T. Biphasic homogeneous catalysis. *Platin. Met. Rev.* **42**, 135–140 (1998).
 40. Hintermair, U., Franciò, G., Hintermair, U. & Leitner, W. Unlocking the potential of supported liquid phase catalysts with supercritical fluids : low temperature continuous flow catalysis with integrated product separation. **m**, (2015).
 41. Blanchard, L. A. & Hancu, D. scientific correspondence A stimulatory phalloid organ in a weaver bird Green processing using ionic liquids and CO₂ Long-distance transport of pollen into the Arctic. **399**, 28–29 (1999).
 42. Paninho, A. A. B., Ventura, A. L. R. & Nunes, V. M. CO₂ + ionic liquid biphasic system for reaction / product separation in the synthesis of cyclic carbonates Graphical Abstract : *J. Supercrit. Fluids* (2017). doi:10.1016/j.supflu.2017.07.039
 43. Jessop, P. G. & Subramaniam, B. Gas-Expanded Liquids. 2666–2694 (2007).
 44. Muldoon, M. J., Aki, S. N. V. K., Anderson, J. L., Dixon, J. K. & Brennecke, J. F. Improving carbon dioxide solubility in ionic liquids. *J. Phys. Chem. B* **111**, 9001–9009 (2007).
 45. Aki, S. N. V. K., Mellein, B. R., Saurer, E. M. & Brennecke, J. F. High-pressure phase behavior of carbon dioxide with imidazolium-based ionic liquids, *J. J. Phys. Chem. B* **108**, 20355–20365 (2004).
 46. Silveira, E. T. *et al.* The partial hydrogenation of benzene to cyclohexene by nanoscale ruthenium catalysts in imidazolium ionic liquids. *Chem. - A Eur. J.* **10**, 3734–3740 (2004).
 47. Zhang, S., Sun, N., He, X., Lu, X. & Zhang, X. Physical properties of ionic liquids: Database and evaluation. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **35**, 1475–1517 (2006).
 48. Anderson, J. L., Dixon, J. K. & Brennecke, J. F. Solubility of CO₂, CH₄, C₂H₆, C₂H₄, O₂, and N₂ in 1-hexyl-3-methylpyridinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide: Comparison to other ionic liquids. *Acc. Chem. Res.* **40**, 1208–1216 (2007).
 49. Dupont, J. & Suarez, P. A. Z. Physico-chemical processes in imidazolium ionic liquids. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **8**, 2441 (2006).
 50. Kumelan, J., Tuma, D. & Maurer, G. Fluid Phase Equilibria Simultaneous solubility of carbon dioxide and hydrogen in the ionic liquid [hmim][Tf₂N]: Experimental results and correlation. **311**, 9–16 (2011).
 51. Osuna, A. M. B., Milewska, A., Fonseca, I. & Nunes, M. Biphasic hydrogenation and isomerization of terpenes in supercritical carbon dioxide. 2–5
 52. Brown, R. A. *et al.* Asymmetric Hydrogenation and Catalyst Recycling Using Ionic Liquid and Supercritical Carbon Dioxide. **2**, 1254–1255 (2001).
 53. Hyatt, J. A. Liquid and supercritical carbon dioxide as organic solvents. *J. Org. Chem.* **49**, 5097–5101 (1984).
 54. Eckert, C. A., Knutson, B. L. & DeBenedetti, P. G. Supercritical fluids as solvents for chemical and materials processing. *Nature* **383**, 313–318 (1996).

55. Peach, J. & Eastoe, J. Supercritical carbon dioxide: A solvent like no other. *Beilstein J. Org. Chem.* **10**, 1878–1895 (2014).
56. Jessop, P. G., Ikariya, T. & Noyori, R. Homogeneous catalytic hydrogenation of supercritical carbon dioxide. *Nature* **368**, 231–233 (1994).
57. Appendix A-1: CO₂ thermodynamics | Global CCS Institute. Available at: <https://hub.globalccsinstitute.com/publications/co2-liquid-logistics-shipping-concept-llsc---business-model-report/appendix-1-co2>. (Accessed: 26th November 2017)
58. Dupont, J., De Souza, R. F. & Suarez, P. A. Z. Ionic liquid (molten salt) phase organometallic catalysis. *Chem. Rev.* **102**, 3667–3692 (2002).
59. Nikinmaa, M. & Nikinmaa, M. Chapter 2 – What Causes Aquatic Contamination? *An Introd. to Aquat. Toxicol.* 19–39 (2014). doi:10.1016/B978-0-12-411574-3.00002-5
60. Ratti, R. Ionic Liquids: Synthesis and Applications in Catalysis. *Adv. Chem.* **2014**, 1–16 (2014).
61. Carda-broch, S., Berthod, A. & Angel, M. J. R.-. Ionic liquids in separation techniques. **1184**, 6–18 (2008).
62. Dupont, J. & Suarez, P. A. Z. Physico-chemical processes in imidazolium ionic liquids. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **8**, 2441 (2006).
63. Hasib-ur-Rahman, M., Siaj, M. & Larachi, F. Ionic liquids for CO₂ capture-Development and progress. *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* **49**, 313–322 (2010).
64. Lei, Z., Chen, B., Koo, Y. M. & Macfarlane, D. R. Introduction: Ionic Liquids. *Chem. Rev.* **117**, 6633–6635 (2017).
65. Hallett, J. P. & Welton, T. Room-temperature ionic liquids: Solvents for synthesis and catalysis. *Chem. Rev.* **111**, 3508–3576 (2011).
66. Krossing, I. *et al.* Why Are Ionic Liquids Liquid? A Simple Explanation Based on Lattice and Solvation Energies [*J. Am. Chem. Soc.* 2006 , *128* , 13427–13434]. *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 11296–11296 (2007).
67. Bhanage, B. M. Applications of ionic liquids in organic synthesis and catalysis. (2013). doi:10.1007/s10098-013-0660-0
68. Pechtl, M. H. G. *et al.* Imidazolium ionic liquids as promoters and stabilising agents for the preparation of metal(0) nanoparticles by reduction and decomposition of organometallic complexes. *Nanoscale* **2**, 2601–2606 (2010).
69. Gual, A., Godard, C., Castellón, S., Curulla-ferré, D. & Claver, C. Colloidal Ru , Co and Fe-nanoparticles . Synthesis and application as nanocatalysts in the Fischer – Tropsch process. *Catal. Today* **183**, 154–171 (2012).
70. Luska, K. L. & Moores, A. Functionalized ionic liquids for the synthesis of metal nanoparticles and their application in catalysis. *ChemCatChem* **4**, 1534–1546 (2012).
71. Daraio, C. & Jin, S. Synthesis and Patterning Methods for Nanostructures Useful for Biological Applications. 27–45 (2012). doi:10.1007/978-0-387-31296-5
72. Pelzer, B. K., Vidoni, O., Philippot, K., Chaudret, B. & Colli, V. Organometallic Synthesis of Size-Controlled Polycrystalline Ruthenium Nanoparticles in the Presence of Alcohols **. 118–126 (2003).

73. Chaudret, B. Organometallic approach to nanoparticles synthesis and self-organization. **6**, 117–131 (2005).
74. Zhang, P., Wu, T. & Han, B. Preparation of catalytic materials using ionic liquids as the media and functional components. *Adv. Mater.* **26**, 6810–6827 (2014).
75. Fulmer, G. R. *et al.* NMR chemical shifts of trace impurities: Common laboratory solvents, organics, and gases in deuterated solvents relevant to the organometallic chemist. *Organometallics* **29**, 2176–2179 (2010).
76. NIST Chemistry WebBook. Available at: <http://webbook.nist.gov/chemistry/>. (Accessed: 16th August 2017)
77. Leachman, J. W., Jacobsen, R. T. & Lemmon, E. W. Fundamental Equations of State for Parahydrogen, Normal Hydrogen, and Orthohydrogen. (2008).
78. Giancoli, D. C. *Physics: Principles with Applications*. (Pearson, 2005).
79. Ababio, B. D. & McElroy, P. J. (Pressure, amount-of-substance density, temperature) of $\{(1-x)\text{CO}_2+x\text{H}_2\}$ using a direct method. *J. Chem. Thermodynamics* **25**, 1495–1501 (1993).
80. Tariq, M., Forte, P. A. S., Gomes, M. F. C., Lopes, J. N. C. & Rebelo, L. P. N. Densities and refractive indices of imidazolium- and phosphonium-based ionic liquids: Effect of temperature, alkyl chain length, and anion. *J. Chem. Thermodyn.* **41**, 790–798 (2009).
81. Hu, Y.-F., Liu, Z.-C., Xu, C.-M. & Zhang, X.-M. The molecular characteristics dominating the solubility of gases in ionic liquids. *Chem. Soc. Rev.* **40**, 3802 (2011).
82. Huang, X., Margulis, C. J., Li, Y. & Berne, B. J. Why is the Partial Molar Volume of CO₂ So Small When Dissolved in a Room Temperature Ionic Liquid? Structure and Dynamics of CO₂ Dissolved in [BMIM+][PF₆-]. *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 17842–17851 (2005).
83. Blanchard, L. A., Gu, Z. & Brennecke, J. F. High-Pressure Phase Behavior of Ionic Liquid / {CO₂} Systems. *J. Phys. Chem. B* **105**, 2437–2444 (2001).
84. Lei, Z., Dai, C. & Chen, B. Gas solubility in ionic liquids. *Chem. Rev.* **114**, 1289–1326 (2014).
85. Raveendran, P. & Wallen, S. L. Exploring CO₂-philicity: Effects of stepwise fluorination. *J. Phys. Chem. B* **107**, 1473–1477 (2003).
86. Bonhôte, P., Dias, A.-P., Papageorgiou, N., Kalyanasundaram, K. & Grätzel, M. Hydrophobic, Highly Conductive Ambient-Temperature Molten Salts †. *Inorg. Chem.* **35**, 1168–1178 (1996).
87. Salas, G. *et al.* Ligand effect on the catalytic activity of ruthenium nanoparticles in ionic liquids. *Dalt. Trans.* **41**, 13919 (2012).
88. Srivastava, V. In situ generation of ru nanoparticles to catalyze CO₂ hydrogenation to formic acid. *Catal. Letters* **144**, 1745–1750 (2014).
89. Liew, K. H. *et al.* Highly Active Ruthenium Supported on Magnetically Recyclable Chitosan-Based Nanocatalyst for Nitroarenes Reduction. *ChemCatChem* **9**, 3930–3941 (2017).
90. Abbott, A. P., Capper, G., Davies, D. L. & Rasheed, R. K. Ionic liquid analogues formed from hydrated metal salts. *Chem. - A Eur. J.* **10**, 3769–3774 (2004).

9 Anexos

9.1 Anexo I – Procedimento Experimental detalhado da síntese de líquidos iônicos e mesilato de sódio.

Síntese de Líquidos Iônicos:

1. A um balão de fundo redondo de 100ml de massa conhecida foram adicionados 3g de $[C_n\text{mim}][\text{Cl}]$;
2. O sistema balão+LI foi sujeito a vácuo durante um período de 30 a 60 minutos e pesado novamente;
3. A um goblet de 100ml adicionaram-se 1,2 equivalentes molares de sal de sódio;
4. Adicionaram-se 10ml e 20ml de solvente ao balão de fundo redondo e ao goblet, respetivamente;
5. Os reagentes foram misturados no balão de fundo redondo e a reação ocorreu sob agitação magnética durante 24 horas;
6. Decorrida a reação a mistura reacional foi filtrada e subsequentemente seca num evaporador rotativo de modo a separar o solvente do líquido iónico;
7. O líquido iónico obtido foi lavado com diclorometano, filtrado e seco, usando primeiro um evaporador rotativo e depois uma linha de vácuo;
8. Os líquidos iónicos obtidos foram analisados por RMN de protão, carbono e quando necessário de flúor.

Síntese de Mesilato de Sódio

Na síntese dos líquidos iónicos $[C_4\text{mim}][\text{MeSO}_3]$ e $[C_8\text{mim}][\text{MeSO}_3]$ foi necessário sintetizar previamente o sal mesilato de sódio, NaMeSO_3 , para ser usado na troca iónica. Este sal foi obtido através de uma titulação ácido-base, usando uma solução 1M de ácido metanosulfónico em 10 mL de metanol e uma solução 0.5M de hidróxido de sódio (NaOH). Após a titulação o mesilato de sódio foi purificado usando um evaporador rotativo.

9.2 Anexo II – Espectros RNM ^1H dos líquidos iônicos sintetizados

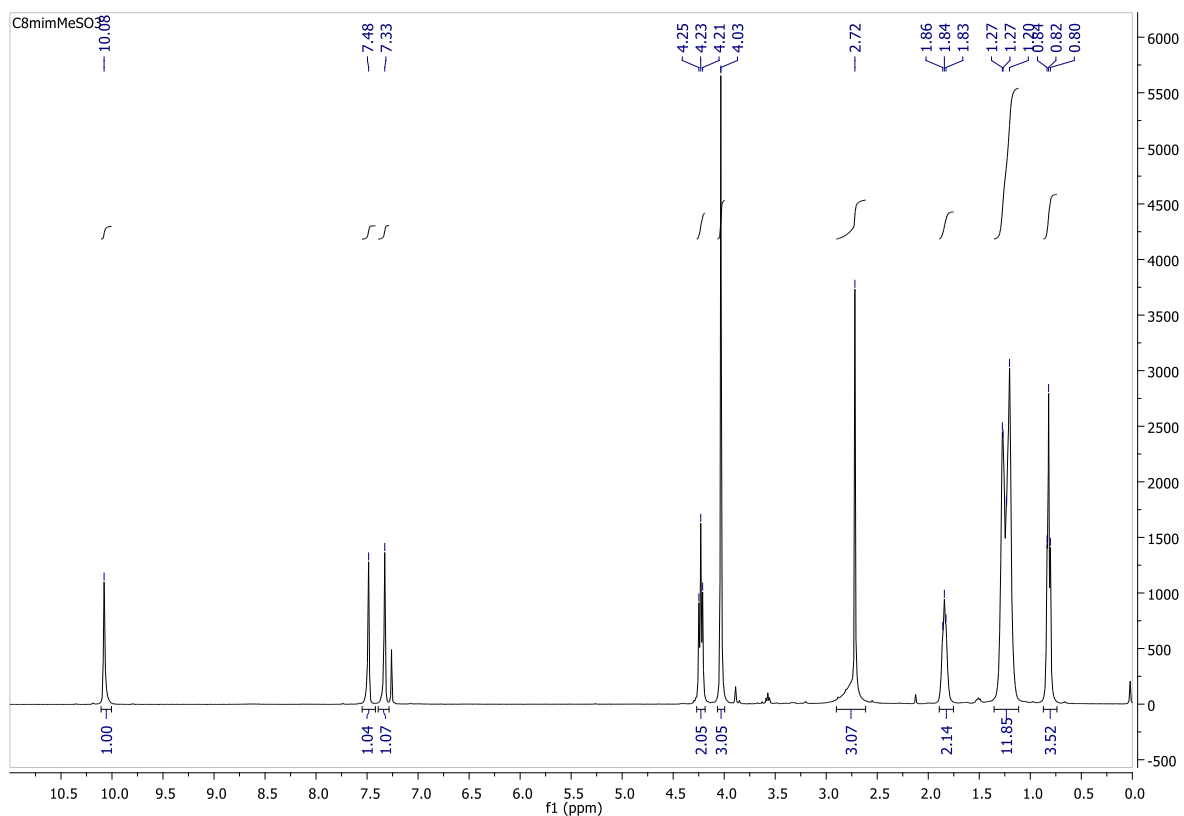


Figura 9.1: Espectro RNM ^1H de [C₈mim][MeSO₃].

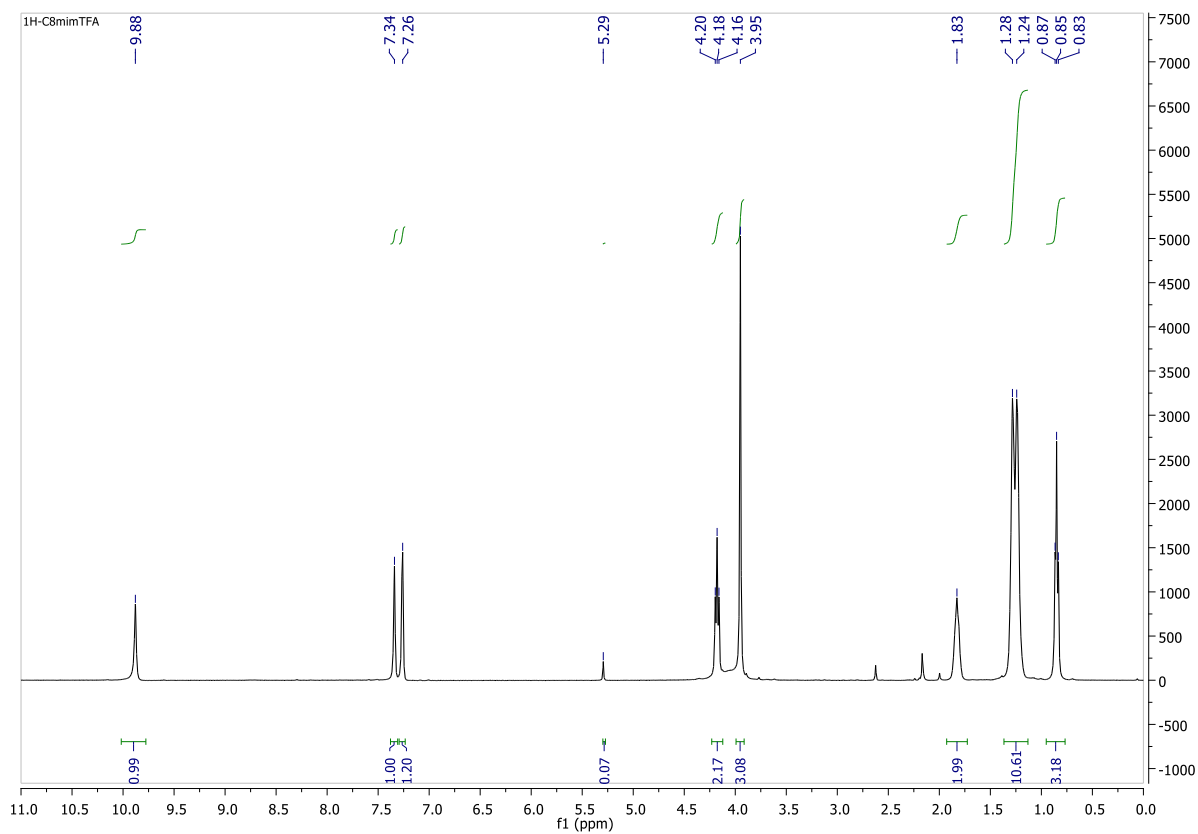


Figura 9.2: Espectro RNM ^1H de [C₈mim][TFA].

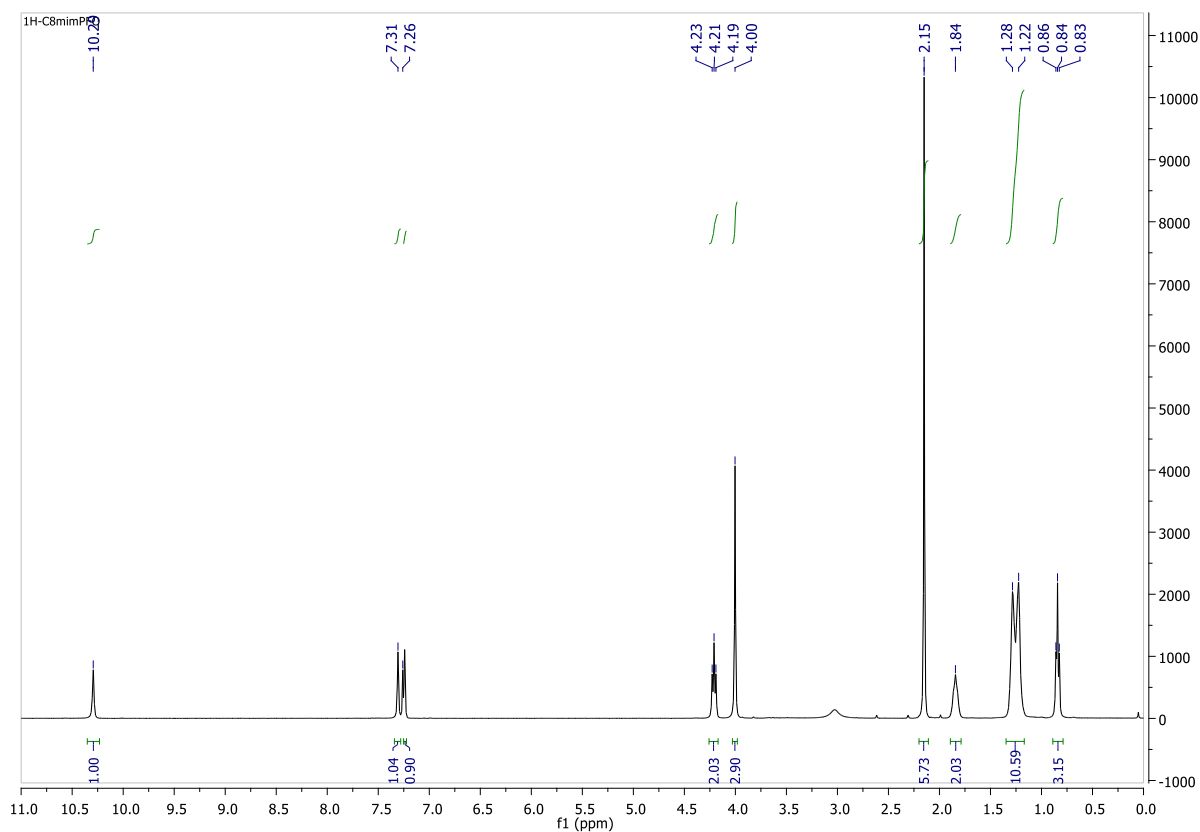


Figura 9.3: Espectro RNM ^1H de $[\text{C}_8\text{mim}][\text{PFO}]$.

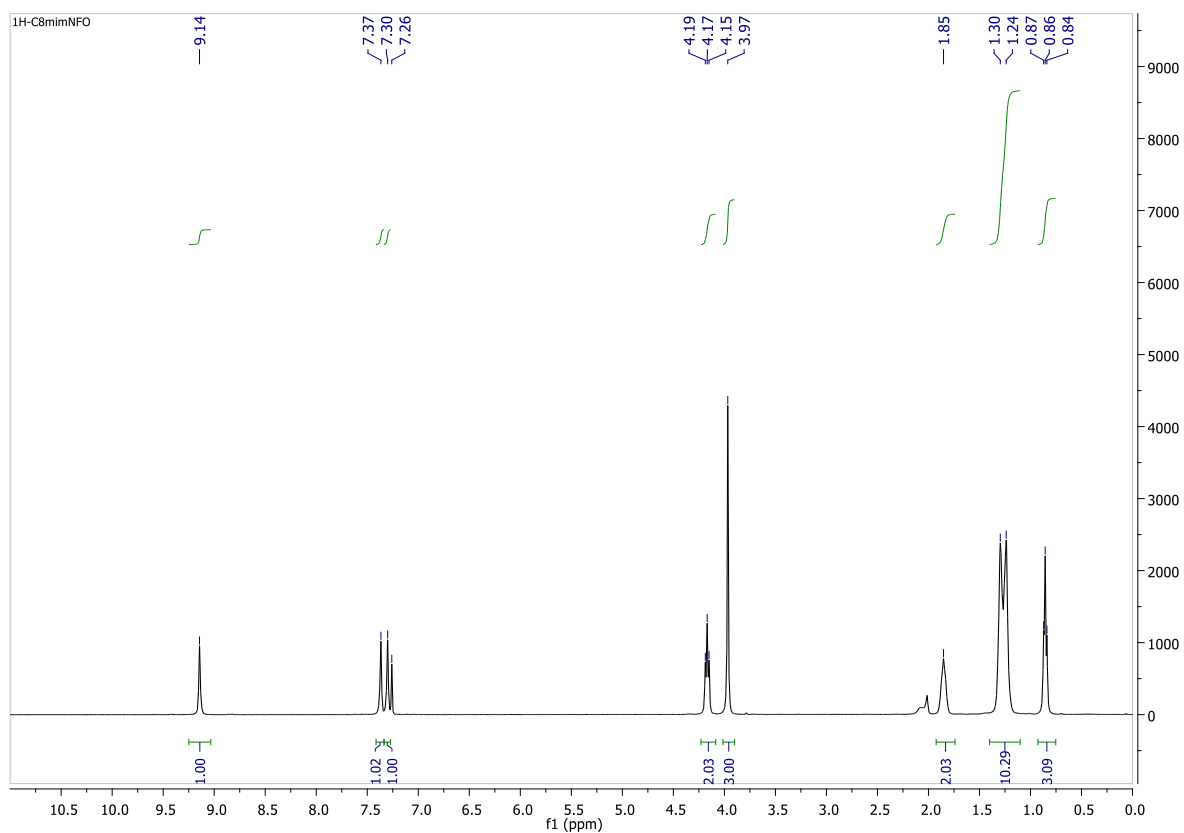


Figura 9.4: Espectro RNM ^1H de $[\text{C}_8\text{mim}][\text{NFO}]$.

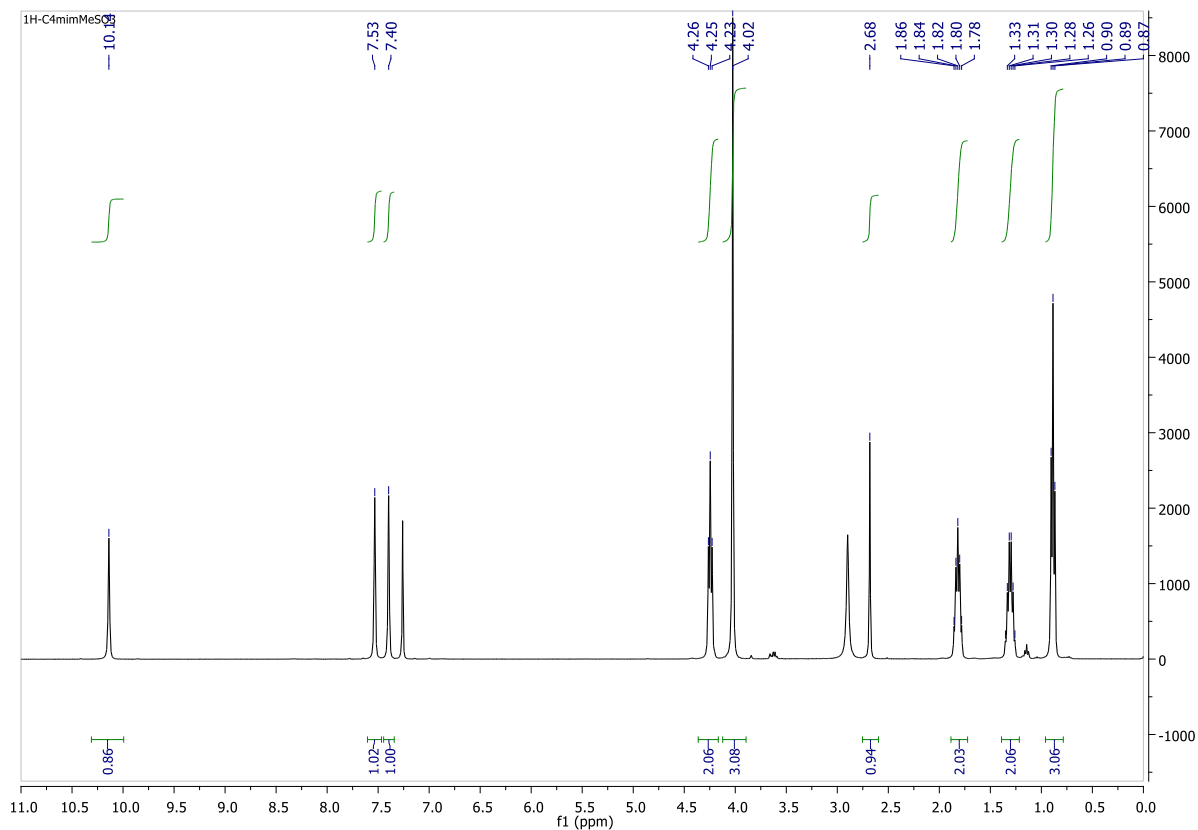


Figura 9.5: Espetro RNM ¹H de [C₄mim][MeSO₃].

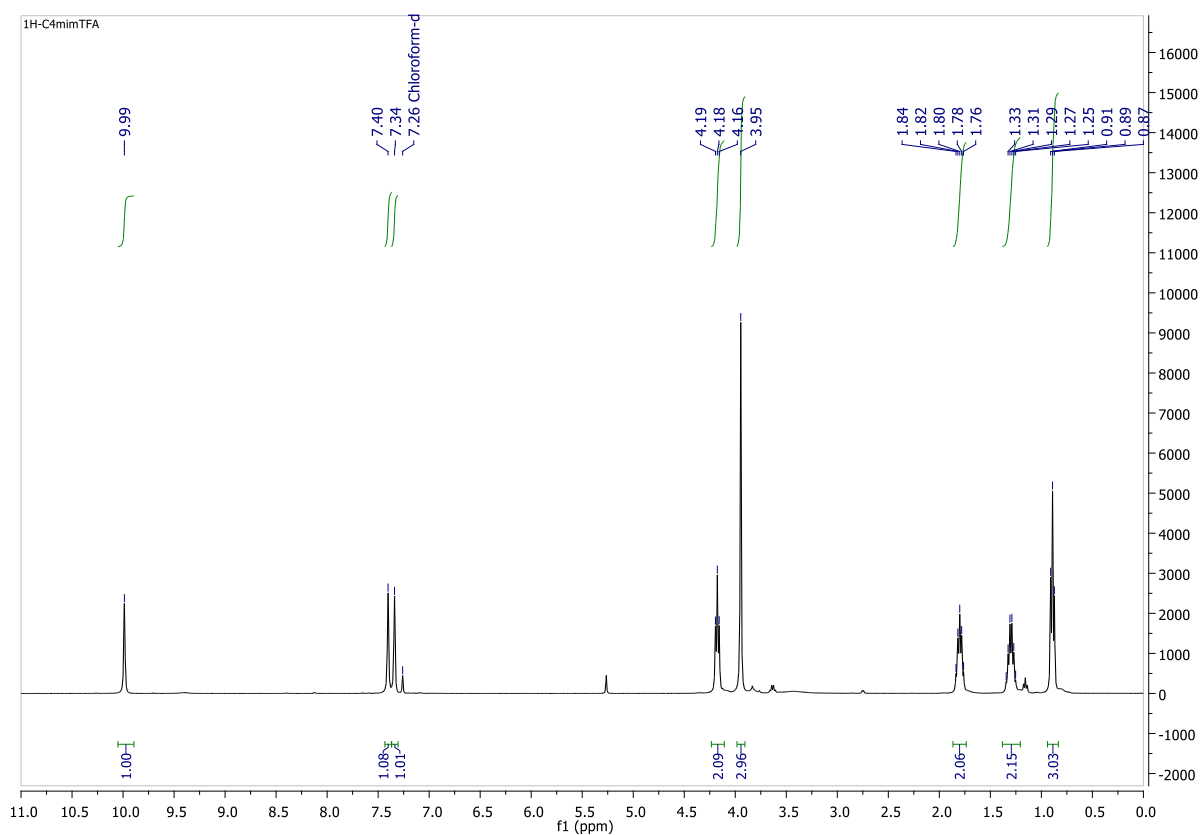


Figura 9.6: Espetro RNM ¹H de [C₄mim][TFA]

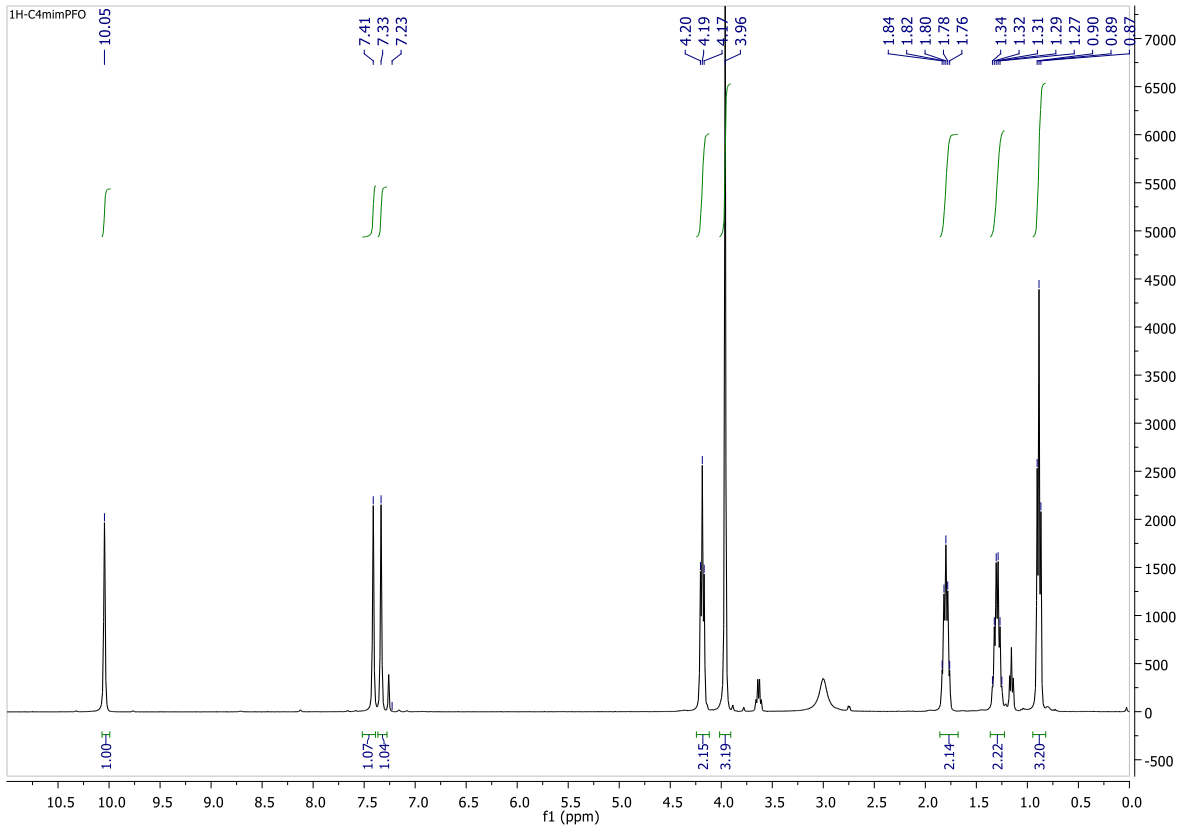


Figura 9.7: Espectro RNM ¹H de [C₄mim][PFO].

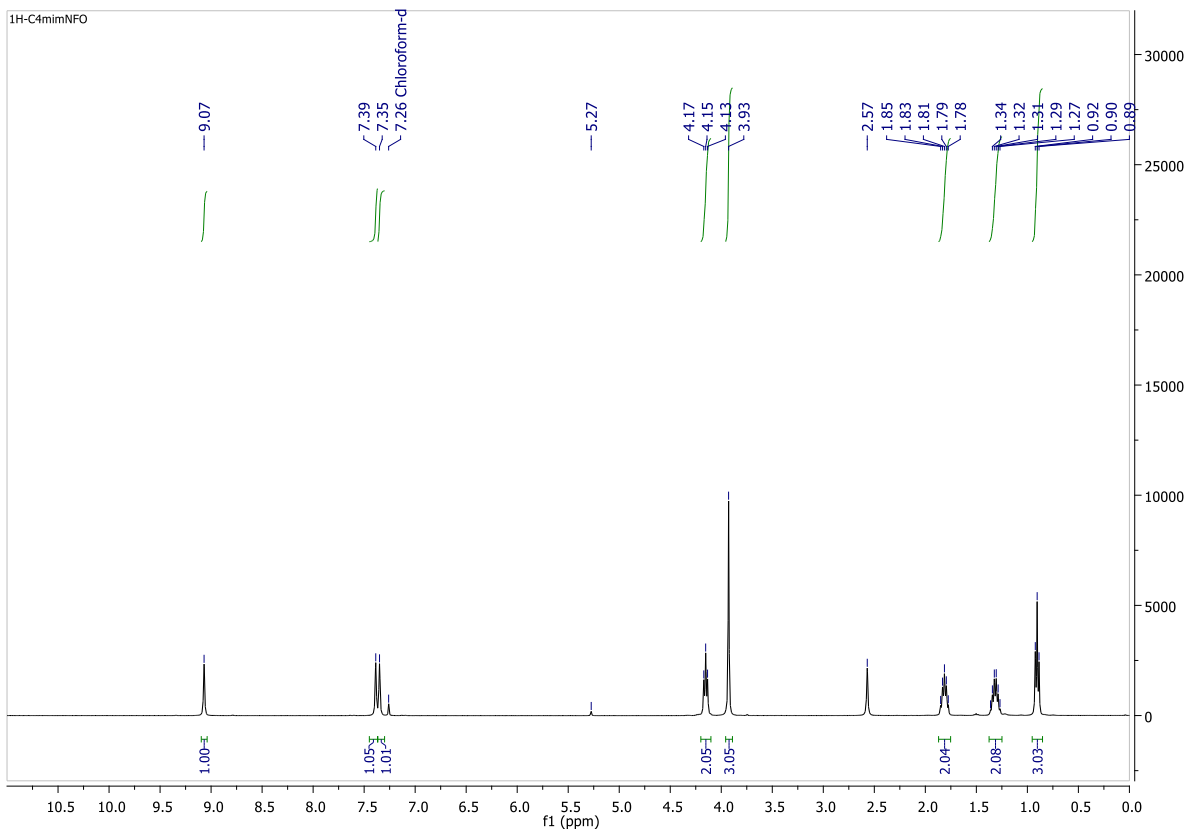


Figura 9.8: Espectro RNM ¹H de [C₄mim][NFO].

9.3 Anexo III – Procedimento experimental detalhado da reação de Hidrogenação

Procedimento experimental para a preparação da reação de hidrogenação detalhado:

1. Ligar o equipamento elétrico;
2. Colocar o *set-point* do banho de óleo a 40°C e deixar aquecer;
3. A um frasco de 5mL de vidro adicionar, 1 mL de líquido iónico, 0,04g de Ru(COD)(2-metilalil)₂ (125µmol) e um agitador magnético;
4. Colocar o frasco no reator e fechar o mesmo;
5. Conectar o reator à linha de H₂ e ao compressor, bem como à linha de vácuo;
6. Colocar o reator no banho de óleo;
7. Ligar a bomba de vácuo, abrir a válvula V-6, que conecta o vácuo ao sistema e efetuar vácuo durante 10 min;
8. Após o vácuo fechar primeiro a válvula V-6 e de seguida desligar a bomba;
9. Abrir e fechar a garrafa de hidrogénio, verificar a pressão na garrafa e abrir as válvulas na seguinte ordem: V-1, V-2, V-4;
10. Adicionar cerca de 7 bar de H₂ ao sistema e reaplicar vácuo ao sistema durante 10 min, verificando a presença de vácuo no manómetro;
11. Voltar a abrir e fechar a garrafa de hidrogénio, adicionar 40 bar de H₂ ao sistema e deixar o sistema estabilizar durante 15 min;
12. Muito cuidadosamente abrir a válvula de purga, V-3 e libertar todo o hidrogénio da linha;
13. Fechar todas as válvulas da linha de H₂ na ordem inversa à do ponto 9
14. Registrar a pressão final de H₂, P_{H₂};
15. Adicionar lentamente CO₂ ao sistema de modo a que a pressão total seja 76 bar. Apesar da pressão desejada ser 80 bar, o CO₂ é um gás compressível o que implica a pressão dentro do reator não se encontra estável sendo necessários períodos de estabilização superiores a 30 min até se atingirem os valores desejados;
16. Aumentar a temperatura do banho de óleo para 150°C e esperar 60 min pela estabilização da pressão (normalmente a pressão estabiliza por volta dos 120 bar)
17. Registrar a hora, pressão e temperatura e iniciar a agitação magnética. Considera-se que a reação tem início quando se começa a agitação;
18. Após 24h desligar a agitação magnética e retirar o reator do banho de óleo;
19. Colocar o *set-point* do banho de óleo a 40°C e esperar que a temperatura chegue aos 40°C;
20. Voltar a colocar o reator dentro do banho de óleo e esperar que a pressão dentro do reator estabilize;
21. Conectar a ratoeira ao reator;
22. Fazer passar uma pequena quantidade de gás pela ratoeira;
23. Retirar uma amostra com uma seringa de gases;
24. Purgar os gases dentro do reator para a hotte;
25. Desmontar o reator e armazenar o frasco com o solvente e catalisador

Anexo IV – Lista completa de reações realizadas

Reação	Líquido Iônico	PH ₂ (bar)	P'CO ₂ (bar)	Ptotal40 (bar)	Ptotal150 (bar)	Rendimento	Conversão de CO ₂	TON
CB39	[C ₄ mim][NFO]	42.50	42.92	84.94	121.92	53.98%	11.18%	49.04
CB41	[C ₈ mim][NFO]	42.92	42.30	84.59	120.61	84.39%	18.01%	78.01
DR01	[C ₈ mim][NTf ₂]	42.78	41.75	84.04	120.75	64.41%	13.93%	67.30
DR02	[C ₈ mim][NTf ₂]	41.95	46.37	87.77	127.37	0%	0%	0
DR05	[C ₈ mim][NTf ₂]	42.02	41.40	82.94	119.65	62.24%	13.32%	55.80
DR06	[C ₈ mim][NTf ₂]	42.16	41.26	83.01	121.79	60.92%	13.15%	54.80
DR07	[C ₈ mim][NTf ₂]	42.02	41.06	82.66	127.72	40.54%	8.77%	36.34
DR08	[C ₈ mim][NTf ₂]	42.09	45.40	87.08	137.52	40.11%	7.63%	36.02
DR09	[C ₈ mim][NTf ₂]	41.88	41.40	82.87	122.89	53.56%	11.42%	47.87
DR10	[C ₈ mim][NTf ₂]	41.75	42.57	83.97	131.24	42.08%	8.63%	37.49
DR11	[C ₈ mim][TFA]	42.02	41.33	82.87	117.71	0%	0%	0
DR12	[C ₈ mim][PFO]	42.09	43.13	84.59	120.20	50.01%	10.18%	45.94
DR13	[C ₈ mim][MeSO ₃]	41.95	42.92	84.25	119.58	0%	0%	0
DR14	[C ₄ mim][TFA]	42.09	41.40	82.87	117.16	0%	0%	0
DR15	[C ₈ mim][PF6]	42.09	41.68	83.08	118.06	0%	0%	0
DR16	[C ₄ mim][MeSO ₃]	42.23	42.16	83.84	117.71	0%	0%	0
DR17	[C ₈ mim][NTf ₂]	43.33	41.68	83.70	105.10	0%	0%	0
DR19	[C ₈ mim][NTf ₂]	42.23	42.64	84.18	120.47	0%	0%	0
DR20	[C ₈ mim][OTf]	43.61	47.20	89.50	117.40	59.32%	11.17%	89.66
DR21	[C ₈ mim][OTf]	42.37	41.88	83.35	119.37	58.69%	12.50%	53.31
DR22	[C ₈ mim][NFO]	42.30	46.85	88.39	127.86	80.17%	14.71%	72.52
DR23	[C ₈ mim][NFO]	42.30	45.26	86.87	124.89	75.34%	14.47%	68.15
DR24	[C ₈ mim][NFO]	42.09	45.68	87.08	127.86	72.51%	13.68%	65.27
DR25	[C ₈ mim][NFO]	42.37	43.33	85.08	122.54	67.68%	13.79%	63.46
DR26	[C ₈ mim][NFO]	42.23	42.85	84.46	120.75	60.24%	12.41%	54.40
DR27	[C ₈ mim][NFO]	42.44	42.23	83.97	118.96	fuga		
DR28	[C ₄ mim][PFO]	42.85	48.02	89.42	126.89	60.73%	10.95%	54.02
DR29	[C ₈ mim][NTf ₂]	42.78	43.26	84.94	121.03	61.79%	12.76%	56.80
DR30	[C ₈ mim][NTf ₂]	42.37	41.54	83.01	111.64	0%	0%	0
DR31	[C ₈ mim][NTf ₂]	42.37	51.06	92.60	135.72	0%	0%	0
DR32	[C ₈ mim][NFO]	42.37	42.09	83.49	119.09	0%	0%	0
DR33	[C ₈ mim][NTf ₂]	42.57	41.75	83.49	119.78	23.02%	4.95%	20.64
DR34	[C ₄ mim][NTf ₂]	42.57	42.02	83.49	117.99	24.10%	5.14%	22.20
DR35	[C ₈ mim][NTf ₂]	61.55	27.60	88.04	119.37	57.04%	24.39%	49.89
DR36	[C ₄ dmim][NTf ₂]	42.44	42.71	84.18	119.72	58.38%	12.15%	53.19

