

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

André L. A. De Souza,^{a,*} Michele O. Vieira^{a,*}, Barbara B. Polesso^{a,*}, Fabiana W. Cobalchini^a, Franciele L. Bernard^b, Felipe Dalla Vecchia^{a,c,*} e Sandra Einloft^{a,*}

^aEscola Politécnica, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Prédio 30, Av. Ipiranga, 6681, Partenon, 90619-900 Porto Alegre – RS, Brasil

^bEscola de Ciências, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Prédio 12, Av. Ipiranga, 6681, Partenon, 90619-900 Porto Alegre – RS, Brasil

^cInstituto do Petróleo e dos Recursos Naturais, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Av. Ipiranga, 6681, Prédio 96J, Partenon, 90619-900 Porto Alegre – RS, Brasil

Recebido em 08/03/2018; aceito em 20/03/2018; publicado na web em 10/04/2018

CO₂ SORPTION USING IONIC LIQUID ADDITIVATED WITH SURFACE AREA EXTENDERS. The study of environmentally friendly CO₂ sorption agents are growing due to the need of mitigate this gas from atmosphere. Ionic Liquids (ILs) present the advantage of having low vapor pressures and being chemically and thermally stable. Besides, their properties can be designed by varying the groups of the cation or anion. Yet, these compounds present a lower desorption energy when compared to amines based chemical solvents. These characteristics make ILs potentially important for the development of new processes focused on the mitigation of global warming. However, ILs have high viscosity and high cost, making them economically unfeasible. To minimize these problems, bubble glass can be used as an additive in ionic liquids to reduce cost and viscosity. Bubble glass has several applications in industry, presenting low cost and high chemical and mechanical resistance. This work evaluated the CO₂ solubility in [bmim][BF₄] and [mbmim][Tf₂N] pure and mixed with boron silicate bubble glass in volumetric concentrations of 5% to 50%. Data are reported at 27 bar of pressure and temperatures of 303 and 323 K. Mixed systems with 50% concentration of bubble glass showed the best sorption results for both ionic liquids.

Keywords: ionic liquid; carbon dioxide; bubble glass; isochoric saturation cell.

INTRODUÇÃO

A partir da revolução industrial, o desenvolvimento tecnológico ganhou grande impulso, proporcionando um aumento significativo da concentração de dióxido de carbono (CO₂) na atmosfera terrestre.¹ Como consequência, a geração de gases poluentes, provenientes da atividade humana, atinge patamares nunca antes vistos. A concentração de CO₂ apresentou um aumento de 280 ppm na era pré-industrial para uma média global de 406 ppm registrados em 2017.^{2,3}

Para se mitigar os efeitos das altas concentrações de gases de efeito estufa, necessariamente se deve considerar a captura e fixação do CO₂.⁴⁻⁶ Atualmente estão disponíveis tecnologias comerciais para captura do CO₂ de fontes emissoras estacionárias. Estas tecnologias se baseiam nos princípios de absorção química ou física, de adsorção física, de destilação criogênica ou de membranas.⁷⁻¹¹

Os líquidos iônicos (sais orgânicos constituídos por um cátion orgânico e um ânion que pode ser orgânico ou inorgânico, comumente líquidos à temperatura ambiente, com baixo ponto de fusão e alto ponto de ebulição), apesar de serem conhecidos desde o início do século passado,¹²⁻¹⁴ ainda despertam interesse na academia e na indústria por suas características singulares que lhe conferem uma gama de propriedades físicas e químicas.

Os líquidos iônicos, quando utilizados como solventes, apresentam vantagens significativas se comparados aos tradicionais solventes orgânicos, como baixíssima pressão de vapor, estabilidade térmica, reciclabilidade, ampla faixa de solubilidade e uma ampla janela eletroquímica. Estas propriedades físicas são os diferenciais que vêm gerando o grande número de estudos dos líquidos iônicos.^{15,16} Tendo

em vista essas propriedades, os líquidos iônicos são utilizados como solventes em reações, catalisadores, em processos de separação, como eletrólitos em células de combustíveis, como fluídos de transferência de calor, em processos biotecnológicos e como solventes de absorção ou adsorção, principalmente de gases do efeito estufa.¹⁷⁻²⁰

Vários autores têm estudado a influência de nano e micropartículas sólidas no comportamento dos líquidos iônicos quando em soluções coloidais ou emulsões.²¹⁻²⁴ Sabe-se que algumas partículas sólidas, dependendo de sua constituição química, interagem com os líquidos iônicos alterando sua organização espacial e, como consequência, as propriedades físicas e químicas do sistema sólido-líquido.^{25,26}

Entre as partículas já estudadas e com dados publicados na literatura, está o óxido de silício (SiO₂), que interage com os líquidos iônicos. Estas alterações de comportamento dos sistemas híbridos se apresentam de modo diferente para os líquidos iônicos hidrofóbicos e hidrofílicos, sugerindo que dependendo do íon que constitui o líquido iônico, os mesmos interagem com a superfície da partícula sólida, criando arranjos espaciais diferentes daquele do líquido iônico no estado puro.²⁷

A indústria do vidro soprado, desde o ano de 1914, produz um subproduto de baixo custo, conhecido como contas de vidro, que nada mais são que microesferas ocas de vidro com alta resistência mecânica e térmica. As propriedades físicas das microesferas de vidro lhes conferem baixo peso específico, elevada área superficial, alta resistência mecânica à compressão, alta resistência térmica, baixa viscosidade e baixíssimo custo (microesferas de vidro são comercializadas por aproximadamente US\$ 17 kg⁻¹ e quando se considera seu peso específico de 200 kg m⁻³, o custo volumétrico é de aproximadamente US\$ 3 L⁻¹) quando comparado com o dos líquidos iônicos.^{28,29}

Buscando associar as características destes dois materiais, a interação entre microesferas de vidro com os líquidos iônicos [mbmim]

*e-mail: einloft@puers.br

[#]Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais

[NTf₂] (hidrofóbico) e [bmim][BF₄] (hidrofílico) foi estudada pela adição destas esferas no processo de sorção de CO₂ a alta pressão (27 bar) nas temperaturas de 30, 40 e 50 °C. O objetivo é melhorar a performance de sorção de CO₂ com a diminuição do volume de líquido iônico (material de alto custo) por substituição pelas microesferas de vidro (material de baixo custo) nas concentrações de 5, 10 e 50%.

PARTE EXPERIMENTAL

Materiais

1-clorobutano (Acros Organics, 99,0%), 1-metilimidazol (Sigma Aldrich, 99,0%), acetona (Vetec, 99,5%), acetonitrila (Merck 99,0%), bis-(trifluorometanosulfonyl)imidato de lítio (Alfa Aesar, 98,0%), dióxido de carbono (Air liquids, 99,998%), tetrafluoroborato de sódio (Acros Organics, 98,0%), toluene (Merck, 99,9%) foram usados sem purificação.

Síntese e caracterização dos líquidos iônicos

Os líquidos iônicos bis-(trifluorometanosulfonyl)imidato de 1-(3-metilbutil)-3-metilimidazólio [mbmim][NTf₂] e tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio [bmim][BF₄] foram sintetizados seguindo procedimentos já descritos na literatura.³⁰⁻³²

Os líquidos iônicos foram caracterizados por Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) usando um espectrofotômetro Perkin-Elmer modelo Spectrum 100 FT-IR, com acessório de refletância atenuada total (ATR), assim como Ressonância Magnética Nuclear de Próton (¹H-NMR) num espectrofotômetro Varian, modelo VNMRS 300 MHz, usando DMSO-d₆ como solvente em tubos de vidro de 5 mm de diâmetro.

[mbmim][NTf₂] - ¹H-NMR (300 MHz, DMSO-d₆) δ (ppm): 9,13 [s, 1H]; 7,79 [d, 1H, J=1,7 Hz]; 7,70 [d, 1H, J=1,8 Hz]; 4,24 [t, 2H]; 3,85 [s, 3H]; 1,69 [m, 2H, J=7,2 Hz]; 1,51 [m, 1H, J=13,4]; 6,5 Hz]; 0,92 [s, 6H]. FTIR ν (cm⁻¹): 3157-3121 (C-H aromática), 2964 (C-H de CH₂), 2877 (C-H de CH₃), 1628 (C=N aromática), 1573-1471

(C=C aromática), 1226 (C-N aromática), 1180 (C-N alifática), 1048 (S=O), 846 (N-S), 789 (C-S), 739-653 (C-F).

[bmim][BF₄] - ¹H-NMR (300 MHz, DMSO-d₆) δ (ppm): 9,17 [s, 1H]; 7,85 [d, 1H, J=1,7 Hz]; 7,79 [d, 1H, J=1,6 Hz]; 4,26 [t, 2H, J=7,2 Hz]; 3,94 [s, 3H]; 1,95-1,76 [m, 2H, J=14,9; 7,5 Hz]; 1,36 [dt, 2H, J=14,6; 7,3 Hz]; 1,00 [t, 3H, J=7,3 Hz]. FTIR ν (cm⁻¹): 3164-3121 (C-H aromática), 2964 (C-H de CH₂), 2877 (C-H de CH₃), 1628 (C=N aromática), 1575-1466 (C=C aromática), 1285 (C-N aromática), 1169 (C-N alifática), 1030-843 (B-F).

Caracterização das microesferas de vidro

As microesferas de vidro foram fornecidas pela 3M do Brasil na especificação K20. Este material é formado por microesferas ocas de vidro soda-cal boro silicato com a aparência de um pó branco muito fino. As especificações das microesferas de vidro, fornecidas pelo fabricante, é apresentada na Tabela 1.

A caracterização das microesferas de vidro foi realizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) em equipamento FEI Inspect F50 no modo de elétrons secundários (SE). As amostras foram dispostas em stubs e recobertas com uma fina camada de ouro. Para a obtenção das micrografias foi aplicada uma tensão de 10 kV.

A Figura 1 apresenta imagens (MEV) mostrando que as microesferas analisadas possuem superfícies rugosas (Figura 1a) e diâmetros não uniformes (Figura 1b) que variam de 2 a 30 microns.

Ensaio de sorção de CO₂

Os ensaios de sorção foram realizados numa célula de equilíbrio de volume constante com janelas de safira e os cálculos realizados pelo método da saturação isocórica. O esquema de montagem da célula de equilíbrio é ilustrado na Figura 2.

Para o ensaio de sorção, foram testados os líquidos puros, e misturas de 5%, 10% e 50% de microesferas nos líquidos iônicos. Essas porcentagens dizem respeito ao volume de microesferas, ou seja, a amostra LI 10% mesf corresponde a 90% do volume de líquido iônico

Tabela 1. Especificação das microesferas de vidro²⁹

Tipo	Resistencia isostática ao esmagamento (bar)	Peso específico (g cm ⁻³)	Condutividade térmica a 21°C (W m ⁻¹ K ⁻¹)	Estabilidade térmica (K)	Flotação (% vol. bruto ⁻¹)
K20	34,45	0,20	0,070	873	96

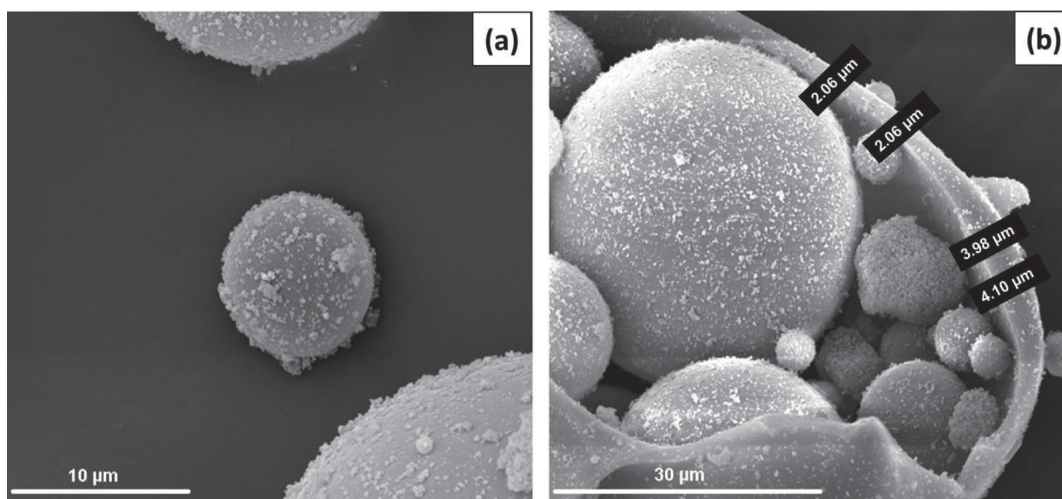


Figura 1. MEV da microesfera de vidro

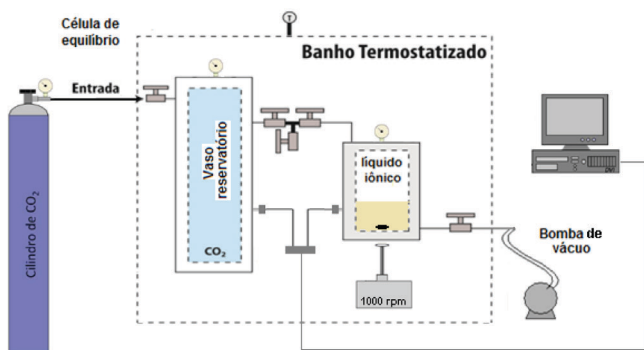


Figura 2. Esquema de montagem do sistema da célula de equilíbrio de saturação isocórica

e os outros 10% do volume de microesferas de vidro. As misturas foram preparadas e uma massa aproximada de 12 g de amostra (mistura LI + mesf) foi adicionada no interior da célula de equilíbrio e aplicado 1 h de vácuo (10^{-2} bar) para retirada de umidade residual da amostra. Os ensaios de sorção foram realizados em triplicata. Para cada teste, o vaso reservatório foi pressurizado com $\text{CO}_{2(g)}$ até a pressão de 27 bar nas temperaturas de 30 °C, 40 °C ou 50 °C. Após a pressurização da célula de equilíbrio com o CO_2 do vaso reservatório, o sistema foi mantido sob agitação constante em 1000 rpm, até que a amostra de líquido iônico e o $\text{CO}_{2(g)}$ alcançassem o equilíbrio termodinâmico. Para a etapa de desorção do CO_2 no líquido, entre cada medida foi aplicado 1 h de vácuo. As equações empregadas nos cálculos são as seguintes (Eq. 1-7):

$$n_1^{liq} = \frac{P_i \cdot V_{reservatório}}{Z_{1(P_i, T_i)} \cdot R \cdot T_i} - \frac{P_{eq} \cdot (V_{total} - V_{liq})}{Z_{1(P_{eq}, T_{eq})} \cdot R \cdot T_{eq}} \quad (1)$$

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2} \quad (2)$$

$$Z_1 = 1 + \frac{P \cdot B_{22}}{R \cdot T} \quad (3)$$

em que P_i e T_i são a pressão e a temperatura na primeira determinação PVT, e P_{eq} e T_{eq} são a pressão e a temperatura no equilíbrio. Z_1 é o fator de compressibilidade para o gás puro, e B_{22} ($\text{cm}^3 \text{ cm}^{-1}$) é o segundo coeficiente virial para o gás puro, conforme a Eq. 4.

$$B = a - b \exp \left\{ c \left(\frac{K}{T} \right) \right\} \quad (4)$$

Os coeficientes a , b e c para o CO_2 foram consultados em banco de dados eletrônico (NPL, 2008), conforme segue: $a = 137,6$; $b = 87,7$ e $c = 325,7$. A solubilidade foi, então, expressa em fração molar e calculada a constante de Henry para cada líquido iônico.^{33,34}

$$x_1 = \frac{n_1^{liq}}{n_2^{liq} + n_1^{liq}} \quad (5)$$

$$H_{1,2(p,T)} = \lim_{x_1 \rightarrow 0} \frac{f_1(P, T, y_1)}{x_1} = \lim_{x_1 \rightarrow 0} \frac{\phi_1(P, T) \cdot p}{x_1} \approx \frac{\phi_1(P, T) \cdot p}{x_1} \quad (6)$$

$$\phi_{1(p,T)} = \exp \left[\frac{P \cdot B_{22(T)}}{R \cdot T} \right] \quad (7)$$

sendo f_1 a fugacidade do soluto, e ϕ_1 é o coeficiente de fugacidade do soluto.

Determinação da densidade das misturas

A determinação da densidade das misturas de líquido iônico com as microesferas de vidro nas concentrações de 5, 10 e 50% foi realizada com um picnometro de vidro de 10 mL devidamente calibrado e a densidade foi calculada segundo Eq. 8:

$$d = \frac{m_{Pic+amostra} - m_{Pic}}{V_{Pic}} \quad (8)$$

A Tabela 2 mostra os resultados de densidade obtidos experimentalmente a 30 °C das misturas.

Tabela 2. Densidades experimentais das amostras a 30 °C

Líquido iônico	Densidade			
	LI puro	LI 5% mesf	LI 10% mesf	LI 50% mesf
[mbmim][NTf ₂]	1,375	1,351	1,315	1,143
[bmim][BF ₄]	1,199	1,179	1,153	1,000

Determinação das propriedades termodinâmicas

Quando consideramos as funções termodinâmicas de estado, energia livre de Gibbs (G), entalpia (H) e entropia (S), as mesmas são correlacionadas pela Eq. 9, uma das equações fundamentais da termodinâmica.³⁵

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

A função $\Delta G(T)$, não havendo mudança de fase, quando representada graficamente comporta-se como uma reta,³⁶ sendo $\Delta H(T)$ o coeficiente linear e $\Delta S(T)$ o coeficiente angular. Considerando-se as grandezas H e S , à pressão constante, estas são também funções da temperatura, conforme demonstrado nas Eq. 10 e 11:

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

$$\Delta S(T) = \Delta S_r(T) + \int_r^T \left(\frac{\Delta C_p(T)}{T} \right) dT = \Delta S(T) + \ln S(T) \quad (11)$$

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Sorção de CO_2

Os resultados obtidos com a célula de equilíbrio isocórica para os sistemas de líquidos iônicos [mbmim][NTf₂] (Tabela 3) e [bmim][BF₄] (Tabela 4) puros e com as microesferas de vidro nas concentrações 5%, 10% e 50% são apresentados e representados na Figura 3, na qual é apresentado o efeito da adição das microesferas de vidro no valor de solubilidade de CO_2 obtido em função da temperatura.

Como pode-se observar na Figura 3, se constata que o sistema híbrido microesferas de vidro – [mbmim][NTf₂] (hidrofóbico) apresenta um comportamento homólogo àquele desenvolvido pelo LI [bmim][BF₄], e que apresentaram resultados de adsorção melhores do que aos o LI puro, independente da concentração de microesferas e da temperatura. No entanto, no caso presente com [bmim][BF₄], o incremento de capacidade de adsorção foi menor do que aquele obtido com o líquido iônico [mbmim][NTf₂].

Observamos que o sistema híbrido com LI hidrofóbico ([mbmim][NTf₂]), Figura 3a, apresentou uma sorção de CO_2 superior àquela do líquido iônico puro em qualquer das concentrações

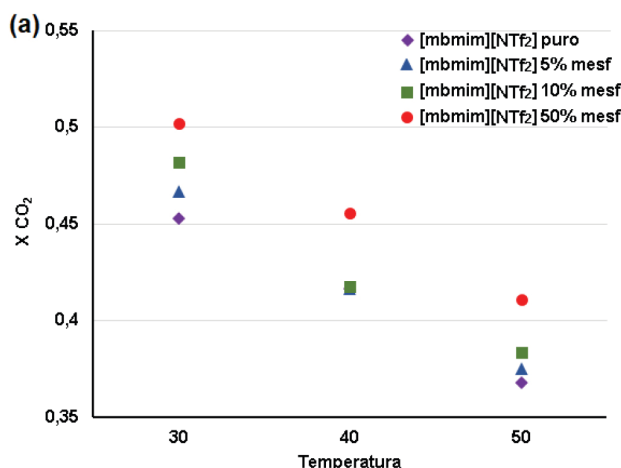
Tabela 3. Valores experimentais para o [mbmim][NTf₂]

Temperatura	LI puro	LI 5% mesf	LI 10% mesf	LI 50% mesf
	X CO ₂	X CO ₂	X CO ₂	X CO ₂
30 °C	0,4499	0,4666	0,4867	0,5049
	0,4566	0,4670	0,4768	0,5022
	-	0,4686	0,4817	0,5010
Valor médio	0,4532	0,4670	0,4817	0,5022
Desvio padrão	0,0047	0,0010	0,0049	0,0020
40 °C	0,4163	0,4218	0,4483	0,4493
	0,4168	0,4166	0,4176	0,4582
	-	0,4104	0,4151	0,4544
Valor médio	0,4166	0,4166	0,4176	0,4555
Desvio padrão	0,0004	0,0057	0,0185	0,0046
50 °C	0,3654	0,3818	0,4001	0,4190
	0,3704	0,3756	0,3850	0,4053
	-	0,3745	0,3837	0,4113
Valor médio	0,3679	0,3756	0,3837	0,4113
Desvio padrão	0,0035	0,0039	0,0138	0,0069

de microesferas. No sistema híbrido hidrofílico ([bmim][BF₄]), Figura 3b, observou-se um comportamento diferente. Uma sorção superior no LI hidrofílico foi obtida somente na concentração de 50% de microesferas, nas demais concentrações de microesferas o sistema apresentou frações molares de CO₂ inferiores aquelas do líquido iônico puro.

Nos sistemas híbridos [mbmim][NTf₂] – microesferas de vidro se observa resultados de sorção significativamente melhores do que o do LI puro e resultados consistentes de aumento da sorção à medida que se aumentou o volume de microesferas, sugerindo que o aumento da área superficial disponível no sistema facilita a difusão e sorção do CO₂ pelo líquido iônico. Já no sistema híbrido com [bmim][BF₄], o comportamento só se altera com concentrações elevadas de microesferas, nas quais a disponibilidade de área superficial passa a ser significativa.

Na Tabela 5 são apresentados os valores de fração molar em função da temperatura dos sistemas mistos com 50% de microesferas comparado com o líquido iônico puro, bem como o incremento da fração molar obtida pela adição das microesferas onde se pode observar a diferença de comportamento entre os líquidos iônicos hidrofílico e hidrofóbico. No caso do líquido iônico hidrofílico ([bmim][BF₄]),

**Tabela 4.** Valores experimentais para o [bmim][BF₄]

Temperatura	LI puro	LI 5% mesf	LI 10% mesf	LI 50% mesf
	X CO ₂	X CO ₂	X CO ₂	X CO ₂
30 °C	0,2807	0,2733	0,2556	0,2931
	0,2965	0,2988	0,2765	0,2898
	0,2808	0,2804	0,2708	0,2897
-	0,2876	0,2826	-	
Valor médio	0,2808	0,2849	0,2737	0,2898
Desvio padrão	0,0091	0,0109	0,0116	0,0019
40 °C	0,2364	0,2362	0,2887	0,2358
	0,2395	0,2351	0,2671	0,2571
	0,2401	0,2346	0,2266	0,2526
-	0,2457	0,2420	-	
Valor médio	0,2395	0,2356	0,2546	0,2526
Desvio padrão	0,0020	0,0052	0,0274	0,0112
50 °C	0,2087	0,2084	0,2470	0,2289
	0,1929	0,2565	0,2109	0,2269
	0,2099	0,1970	0,2038	0,2288
-	0,2081	0,2092	-	
Valor médio	0,2087	0,2082	0,2100	0,2288
Desvio padrão	0,0095	0,0265	0,0198	0,0011

o aumento de temperatura do sistema melhorou o desempenho de sorção, enquanto que no sistema com líquido iônico hidrofóbico ([bmim][BF₄]) o aumento de temperatura não impactou significativamente o desempenho de sorção, mantendo-se praticamente constante em função da temperatura.

Para os sistemas híbridos, o sistema composto pelo líquido iônico [mbmim][NTf₂] foi o que apresentou o maior incremento de fração molar. Essa melhoria na sorção com o aumento da temperatura no sistema hidrofílico pode ser explicada pela relação entre o aumento de temperatura com o aumento da energia cinética das moléculas, enfraquecendo as prováveis ligações de hidrogênio que ligam os íons dos LIs aos silanóis da superfície das microesferas de vidro, aumentando as distâncias intermoleculares e assim facilitando a difusão das moléculas do CO₂.³⁷

No arranjo tridimensional dos líquidos iônicos derivados dos imidazólios, os cátions e os ânions se auto arrancam, formando empilhamentos moleculares com canais onde os ânions se localizam

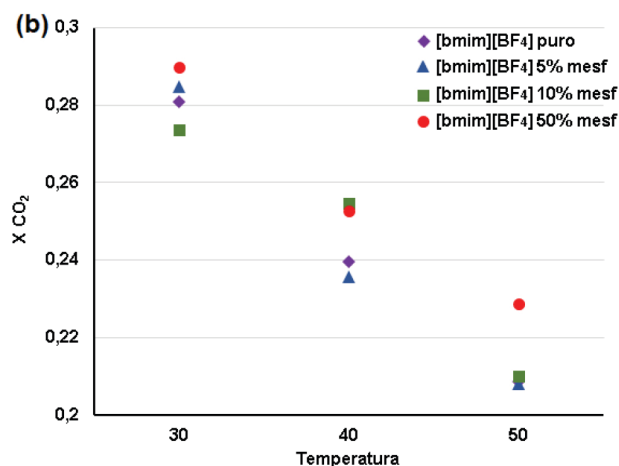
**Figura 3.** Valores experimentais da sorção do CO₂ no [mbmim][NTf₂] (a) e [bmim][BF₄] (b) puro e nos sistemas híbridos com microesferas de vidro

Tabela 5. Valores de fração molar de CO₂ adsorvido nos sistemas LI puro e com 50% de microesferas de vidro e a diferença % entre os valores do gás adsorvido

Temperatura	[bmim][BF ₄] puro XCO ₂	[bmim][BF ₄] + 50% mesf XCO ₂	Incremento %
30 °C	0,2807	0,2897	3,20
40 °C	0,2394	0,2572	5,46
50 °C	0,2087	0,2288	9,64
	[mbmim][NTf ₂] puro XCO ₂	[mbmim][NTf ₂] + 50% mesf XCO ₂	Incremento %
30 °C	0,4532	0,5021	10,80
40 °C	0,4165	0,4555	9,35
50 °C	0,3679	0,4113	11,80

no centro destes túneis.³⁸ Os líquidos iônicos interagem fortemente com os silanóis presentes nas partículas de SiO₂ formando ligações de hidrogênio, como mostrado na Figura 4.³⁹

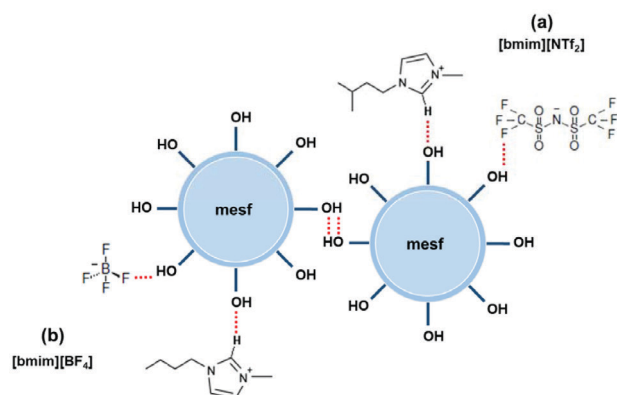


Figura 4. Interação do [mbmim][NTf₂] (a) e [bmim][BF₄] (b) com as microesferas de vidro

Sabemos que a hidrofobicidade depende diretamente da densidade de carga do ânion,^{40,41} assim, se considerarmos que a carga do ânion [NTf₂⁻] é mais deslocada do que a do [BF₄⁻], os líquidos iônicos com ânions [NTf₂⁻] são mais hidrofóbicos que os líquidos iônicos com [BF₄⁻], o que nos permite deduzir que a forte atratividade entre as moléculas dos silanóis e os ânions [BF₄⁻] provoca a formação de ligações de hidrogênio e a aproximação espacial destas, enquanto que ligações de van der Waals geram uma fraca atratividade do ânion hidrofóbico [NTf₂⁻] e os silanóis e, portanto, espacialmente mais afastada, justificando os comportamentos diferenciados dos líquidos iônicos estudados. Neste último caso, a maior disponibilidade de espaços vazios intermoleculares facilitaria a permeação e fixação das moléculas de dióxido de carbono. Por estas interações (pontes de hidrogênio e van der Waals) serem fracas, nenhuma delas é visível por espectroscopia na região do infravermelho.^{42,43}

Constantes termodinâmicas da sorção de CO₂

Com os dados de equilíbrio líquido vapor obtidos foram calculadas a entalpia molar, a entropia molar e a energia livre de Gibbs para a sorção do CO₂ nos diversos sistemas estudados. Estes resultados são apresentados na Tabela 6 para os sistemas com os líquidos iônicos [mbmim][NTf₂] e [bmim][BF₄], respectivamente. Os valores obtidos para variação de entalpia, de entropia e da energia livre de Gibbs

dos sistemas estudados são consistentes com aqueles publicados anteriormente.^{44,45}

Tabela 6. Funções termodinâmicas molares de solução para o CO₂ no [bmim][BF₄] e [mbmim][NTf₂] a 40 °C e 27 bar

SISTEMA	ΔH (kJ mol ⁻¹)	ΔS (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔG (kJ mol ⁻¹)
[mbmim][NTf ₂] puro	-8,39	-61,67	10,30
[mbmim][NTf ₂] 5% mesf	-9,06	-63,75	10,27
[mbmim][NTf ₂] 10% mesf	-8,48	-61,82	10,25
[mbmim][NTf ₂] 50% mesf	-7,53	-58,45	10,18
[bmim][BF ₄] puro	-13,17	-80,99	11,39
[bmim][BF ₄] 5% mesf	-11,68	-76,24	11,43
[bmim][BF ₄] 10% mesf	-10,38	-72,30	11,53
[bmim][BF ₄] 50% mesf	-8,81	-66,64	11,39

Para melhor se visualizar o efeito das microesferas de vidro na espontaneidade do sistema híbrido – CO₂, foi construído um gráfico de ΔG versus % de microesferas de vidro boro silicato, apresentado na Figura 5.

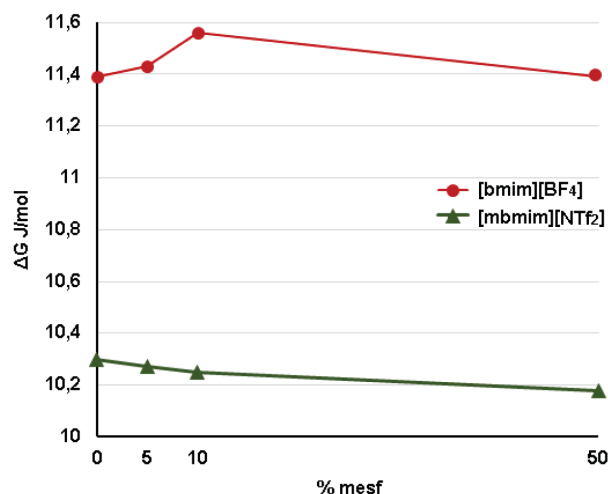


Figura 5. Energia Livre de Gibbs versus % microesferas de vidro para o sistema puro e misto de [bmim][BF₄] e [mbmim][NTf₂] com microesferas de vidro

Os valores de energia de Gibbs apresentados para o [bmim][BF₄] estão de acordo com aqueles apresentados anteriormente por Jacquemin⁴⁴ e nos mostram que a adição de microesferas de vidro até concentrações de 10% torna o sistema menos espontâneo, ou seja, requerendo maior quantidade de energia para a sorção do CO₂. Ao se atingir concentrações de microesferas de 50% em volume no sistema misto a variação da energia de Gibbs do sistema retorna a valores próximos ao do LI puro, justificando o melhor desempenho na sorção do CO₂. Já no caso do [mbmim][NTf₂] se pode visualizar que a adição de microesferas de vidro favoreceu a sorção do CO₂ ao diminuir a energia livre de Gibbs à medida que o percentual de microesferas de vidro cresceu até o limite testado de 50%.

Custo dos sistemas híbridos LI – microesferas de vidro

Dos resultados apresentados, fica comprovado que os líquidos iônicos são materiais capazes de sorver gases e que a formação de material misto com microesferas de vidro aumenta a capacidade de sorção de CO₂. Além deste aumento de eficiência de sorção, o impacto econômico destes novos materiais é expressivo. Considerando-se que

as microesferas de vidro têm um custo aproximado de US\$ 3 L⁻¹,^{28,29,46} em comparação com o alto custo dos líquidos iônicos, é preferível uma viabilidade econômica bastante significativa destes sistemas híbridos.

CONCLUSÃO

A adição de microesferas de vidro altera o comportamento dos líquidos iônicos imidazólios quanto à capacidade de sorção do CO₂. Para o líquido iônico [mbmim][NTf₂] com 50% em volume de microesferas, o aumento de capacidade de sorção do dióxido de carbono foi da ordem de 11% frente ao LI puro.

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

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

O aumento de eficiência na captura de CO₂ nos sistemas mistos com microesferas de vidro trazem uma redução de custo do fluido de sorção proporcional ao ganho de eficiência quando comparado ao custo dos LI puros.

AGRADECIMENTOS

A Capes pelas bolsas de estudo concedidas e a 3M do Brasil pelas microesferas de vidro K20 doadas. SE agradece ao CNPq pela bolsa DT.

REFERÊNCIAS

- Herzog, H.; Szulczewski, M.; Macminn, C.; Juanes, R.; *PNAS* **2012**, *109*, 5185.
- NOAA – National Organic & Atmospheric Administration; *Trend in Atmospheric Carbon Dioxide – Mauna Loa*, **2017**. http://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/mlo.html#mlo_full, acessada em Março 2018.
- IPCC – Intergovernmental Panel on Climate Change; *Special Report. Renewable Energy Sources and Climate Change Mitigation*, **2011**.
- Vieira, M. O.; Aquino, A. S.; Schütz, M. K.; Vecchia, F. D.; Ligabue, R.; Seferin, M.; Einloft, S.; *Energy Procedia* **2017**, *114*, 7141.
- Aquino, A. S.; Bernard, F. L.; Vieira, M. O.; Borges, J. V.; Rojas, M. F.; Vecchia, F. D.; Ligabue, R. A.; Seferin, M.; Menezes, S.; Einloft, S.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2014**, *25*, 2251.
- Vieira, M. O.; Monteiro, W. F.; Neto, B. S.; Ligabue, R.; Chaban, V. V.; Einloft, S.; *Catal. Lett.* **2018**, *148*, 108.
- Bernard, F. L.; Polesso, B. B.; Cobalchini, F. W.; Chaban, V. V.; Do Nascimento, J. F.; Dalla Vecchia, F.; Einloft, S.; *Energy Fuels* **2017**, *31*, 9840.
- Bernard, F. L.; Duczinski, R. B.; Rojas, M. F.; Fialho, M. C. C.; Carreño, L. Á.; Chaban, V. V.; Vecchia, F. D.; Einloft, S.; *Fuel* **2018**, *211*, 76.
- Fernández, R. M.; Pacheco, M. L.; Martinez, R. A.; Pradilla Q. K.; Bernard, F.; Einloft, S.; Carreño D. L. A.; *Fluid Phase Equilib.* **2017**, *452*, 103.
- Bernard, F. L.; Polesso, B. B.; Cobalchini, F. W.; Donato, A. J.; Seferin, M.; Ligabue, R.; Chaban, V. V.; Do Nascimento, J. F.; Dalla Vecchia, F.; Einloft, S.; *Polymer* **2016**, *102*, 199.
- Fernández, M.; Carreño, L. Á.; Bernard, F.; Ligabue, R.; Einloft, S.; *Macromol. Symp.* **2016**, *368*, 98.
- Wasserscheid, P.; Welton, T.; *Ionic Liquids in Synthesis*, 2nd ed., Wiley-VCH Verlag GmbH & Co.: Weinheim, 2008.
- Bourbigou, H. O.; Magna, L.; Morvan, D.; *Appl. Catal., A* **2010**, *373*, 1.
- Welton, T.; *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 2459.
- Francisco, M.; Arce, A.; Soto, A.; *Fluid Phase Equilib.* **2010**, *294*, 39.
- Figueroa, J. D.; Fout, T.; Plasynski, S.; McIlvried, H.; Srivastava, R.; *Int. J. Greenhouse Gas Control* **2008**, *2*, 9.
- Li, L.; Zhao, N.; Wei, W.; Sun, Y.; *Fuel* **2011**, *108*, 112.
- Plechkova, N. V.; Seddon, K. R.; *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 123.
- Rahman, M. H.; Siaj, M.; Larachi, F.; *Chem. Eng. Process.* **2010**, *49*, 313.
- Vieira, M. O.; Monteiro, W. F.; Ligabue, R.; Seferin, M.; Chaban, V. V.; Andreeva, N. A.; Nascimento, J. F.; Einloft, S.; *J. Mol. Liq.* **2017**, *241*, 64.
- He, Z.; Alexandridis, P.; *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 18238.
- Park, Y.; Lin, K. Y. A.; Park, A. H. A.; Petit, C.; *Front. Energy Res.* **2015**, *3*, 1.
- Monteiro, W. F.; Vieira, M. O.; Aquino, A. S.; Souza, M. O.; Lima, J.; Einloft, S.; Ligabue, R.; *Appl. Catal., A* **2017**, *544*, 46.
- Aquino, A. S.; Bernard, F. L.; Borges, J. V.; Mafra, L.; Vecchia, F. D.; Vieira, M. O.; Ligabue, R.; Seferin, M.; Chaban, V. V.; Cabrita, E. J.; Einloft, S.; *RSC Adv.* **2015**, *5*, 64220.
- Lad, V. N.; Murphy, Z. V. P.; *J. Ind. Eng. Chem.* **2014**, *201*, 274.
- Frost, D.; Nofen, E. M.; Dai, L. L.; *Adv. Colloid Interface Sci.* **2014**, *206*, 92.
- Kowsari, E.; *The Design of Nanoscale Inorganic Materials with Controlled Size and Morphology by Ionic Liquids*, 2nd ed., Wiley-VCH Verlag GmbH & Co.: Weinheim, 2008.
- <http://www.glass-bubble.com>, acessada em Março 2018.
- <http://www.3m.com/engineeredadditives>, acessada em Março 2018.
- Welton, T.; *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 2071.
- Jain, N.; Kumar, A.; Chauhan, S.; Chauhan, S. M. S.; *Tetrahedron* **2005**, *61*, 1015.
- Gordon, C. M.; Muldoon, M. J. Em *Ionic Liquids in Synthesis*; Wasserscheid, P., Welton, T., eds.; Wiley-VCH: Weinheim, 2008.
- Jacquemin, J.; Gomes, M. F. C.; Husson, P.; Majer, V.; *J. Chem. Thermodyn.* **2006**, *38*, 490.
- Borg, P. H.; Majer, V.; Gomes, M. F. C.; *J. Chem. Eng. Data* **2003**, *48*, 480.
- Mccabe, L. W.; Smith, J. C.; *Unit operations of chemical engineering*, 2nd ed., McGraw-Hill: New York, 1967.
- Simoni, J. A.; Chagas, A. P.; *Quim. Nova* **2007**, *30*, 501.
- Shiflett, M. B.; Yokozeki, A.; *Ind. Eng. Chem. Res.* **2005**, *44*, 4453.
- Dupont, J.; Scholten, J. D.; *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 1780.
- He, Z.; Alexandridis, P.; *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 18238.
- Smith, D. E.; Haymet, A. D. J.; *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 6445.
- Grossman, J. C.; Schwegler, E.; Galli, G.; *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 15865.
- Mutua, F. N.; Lin, P.; Koech, J. K.; Wang, Y.; *Mater. Sci. Appl.* **2012**, *3*, 856.
- Patankar, S. N.; Das, A.; Kranov, Y. A.; *Composites, Part A* **2009**, *40*, 897.
- Jacquemin, J.; Gomes, M. F. C.; Husson, P.; Majer, V.; *J. Chem. Thermodyn.* **2006**, *38*, 490.
- Anthony, J. L.; Margin, E. J.; Brenneck, J. F.; *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 7315.
- <http://www.apdmro.com/3M-Glass-Bubbles-K20-p>, acessada em Março 2018.

