
ENG 02298 TRABALHO DE DIPLOMAÇÃO

Síntese de materiais híbridos para o desenvolvimento de novas membranas à base de líquidos iônicos funcionalizados

Tamyres Cabral Rosa
00173698

Professor Orientador: Dra. Annelise Kopp Alves da Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Co-orientadores: Dr. Gilles Guerrero e Dra. Marie-Alix Pizzocaro da Ecole Polytechnique de Montpellier

SUMÁRIO

1	Introdução	1
2	Objetivos.....	3
3	Revisão Bibliográfica.....	4
3.1	Alumina Gama.....	4
3.2	Líquido iônico.....	6
3.3	A ancoragem	10
4	Procedimento Experimental.....	12
4.1	Reagentes e solventes	12
4.2	Síntese do líquido iônico.....	12
4.3	Síntese da alumina gama	15
4.4	Protocolo de ancoragem.....	19
5	Resultados e discussão	22
6	Conclusões.....	26
7	Trabalhos futuros	27
8	Referências Bibliográficas.....	28

SÍMBOLOS E ABREVIações

LI = Líquido Iônico

CH₂Cl₂ = Diclorometano

THF = Tetrahidrofurano

EDX = Espectroscopia de Raios X por Dispersão de Energia

RMN = Ressonância Magnética Nuclear

FTIR = Espectroscopia no Infravermelho utilizando Transformada de Fourier

[C4mim][PF₆] = Hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazólio

CDCl₃ = Clorofórmio deuterado

BET = método de Brunauer, Emmett e Teller

RESUMO

O objetivo desse trabalho é de estudar e de contribuir ao aperfeiçoamento do uso de líquidos iônicos na absorção seletiva e na capacidade de separação de gases. Para isso, foi sintetizado um pó cerâmico de alumina gama no qual um líquido iônico funcionalizado por grupos trimetoxisilanos é ancorado na sua superfície. Esse pó poderá ser utilizado em trabalhos futuros para o desenvolvimento de uma membrana na qual poderá ser feito o ensaio de separação de gases.

A utilização destes agentes de acoplamento tem por objetivo realizar uma ancoragem covalente do líquido iônico sobre a membrana permitindo então o aumento da estabilidade da fase orgânica. Num primeiro momento foram sintetizados o suporte (de alumina gama) e o líquido iônico: A alumina gama é obtida pelo processo sol-gel. Primeiramente há a peptização e desagregação do precursor (boemita) para se obter o “sol” e secagem para obtenção do “gel”. Uma etapa final de calcinação é feita para obter a estrutura metaestável da alumina gama que é estocada sob atmosfera inerte. O LI é sintetizado, sem solvente, em uma autoclave de micro-ondas, e para a análise do avanço da reação é utilizada a ressonância magnética nuclear (RMN^1H). Após alcançado o rendimento máximo obtido por essa técnica, é feita a destilação sob pressão reduzida. Num segundo momento foi feita a ancoragem do líquido iônico sintetizado sobre o suporte. Para tal, a solução de LI é posta em contato com o suporte de alumina, com temperatura e tempo controlados, sem haver agitação. Após é feita uma etapa de centrifugação para obtenção do suporte com o LI ancorado em sua superfície.

A caracterização da ancoragem foi feita através de ensaios de Análise de energia dispersiva (EDX), Infravermelho (FTIR) e Ressonância Magnética Nuclear (RMN). Através deste projeto, foi otimizado um protocolo de ancoragem de um líquido iônico de função metoxisilano sobre um suporte de alumina gama. Nas melhores condições, 60% de uma monocamada do líquido iônico foram ancoradas na superfície do suporte. Levando em conta este protocolo, foi possível transpor sobre uma membrana de suporte cerâmico. As perspectivas para um futuro trabalho são de testar a separação de gases ácidos utilizando um suporte ancorado com um líquido iônico e comparar a um suporte contendo um líquido iônico aprisionado mecanicamente na matriz.

1 Introdução

A utilização de combustíveis fósseis – carbono, petróleo e gás natural – como principais fontes de produção de energia resulta num problema ambiental ao planeta devido às emissões de gases causadores do efeito estufa, como o dióxido de carbono (CO₂).

Diversas soluções podem ser consideradas a fim de reduzir as emissões do dióxido de carbono: (i) limitar o consumo de energia fóssil ao melhorar a eficiência energética, (ii) substituir as energias fósseis por outras fontes de energia que não emitem ou que emitem pouco dióxido de carbono, como a energia nuclear, hidráulica, eólica, solar, etc, (iii) evitar a emissão do dióxido de carbono na atmosfera, captando o gás na sua fonte de produção e o estocando no subsolo em sítios geológicos apropriados (Carbon Capture and Sequestration ou CCS) onde o dióxido de carbono não contribuirá mais para o aquecimento do planeta. Essa última tecnologia pode ser utilizada em diversos setores onde a produção de CO₂ é elevada, como nos setores de produção de energia e de grandes indústrias como cimenteiras, refinarias e centros siderúrgicos.

A captação de efluentes gasosos nas indústrias pode ser feita por: (i) captação por absorção química, (ii) captação por adsorção em fase sólida, (iii) captação por criogenia e (iv) captação por separação por membranas. A técnica mais atrativa para a separação de uma mistura de gases é a absorção seletiva utilizando líquidos. A seletividade ligada às diferentes interações líquido-gás é a base para os processos de separação. Nesses sistemas, a pressão de vapor da fase líquida é um problema.

Atualmente, processos para a captação pós-combustão de gases ácidos por solventes, realizados em colunas de absorção, vêm sendo propostos. A utilização dessa tecnologia de captação, compressão, transporte e estocagem do dióxido de carbono representa um custo total de aproximadamente 60 euros por tonelada de dióxido de carbono evitado [1].

É então necessário o estudo da absorção de gases ácidos por novos meios absorventes. As condições necessárias para o desenvolvimento dessas novas soluções seriam, entre outros, uma boa qualidade de absorção (taxa e cinética), uma baixa energia de regeneração, baixas pressões de vapor, estabilidade térmica e baixo custo. A procura desses solventes ideais e específicos para a separação de gases e absorção do dióxido de carbono levou ao estudo dos líquidos iônicos.

Líquidos iônicos são sais que possuem uma temperatura de fusão inferior a 100°C (frequentemente inferior à temperatura ambiente) constituídos de um cátion, normalmente orgânico, e de um ânion. A diversidade das propriedades obtidas resultantes da associação de um cátion específico com diferentes ânions e o número de combinações possíveis faz desses líquidos

iônicos compostos que podem ser fabricados “sob medida” para uma dada aplicação. As propriedades dos líquidos iônicos são fortemente influenciadas pela presença da água e dependem do tamanho e da natureza dos íons que os compõem.

Existem diversas rotas de fabricação para os líquidos iônicos, em função da sua estrutura química. Em geral é feita a “quaternização”, que se trata de uma substituição nucleofílica, com um haloalcano para a obtenção do cátion e do ânion de interesse. É possível fazer uma etapa de metátese para a substituição do ânion obtido por quaternização para o ânion de interesse.

A ideia inicial de aplicação dos líquidos iônicos era como possíveis eletrólitos para baterias e células solares, porém atualmente encontram-se relatos de aplicações em diversas áreas da química, como síntese, catálise química, biocatálise, reações de polimerização, extração e até mesmo como solventes, lubrificantes e cristais líquidos [2].

A imobilização de um líquido iônico em matrizes híbridas ou cerâmicas é uma rota pesquisada para separação seletiva de diferentes espécies químicas. Classicamente, o líquido iônico é preso mecanicamente dentro da matriz, mas esses sistemas têm uma utilização industrial limitada devido à instabilidade. É nesse contexto que nós procuramos desenvolver uma nova membrana à base de líquidos iônicos funcionalizados por grupos trimetoxisilanos capazes de se ligarem de maneira covalente à superfície do suporte permitindo ancoragem sob o suporte e, portanto, o aumento da estabilidade da fase orgânica [3]. A alumina gama foi escolhida como modelo de suporte por ser utilizada na literatura [4], porém com diferentes líquidos iônicos, possibilitando então futuras comparações.

2 Objetivos

O objetivo geral deste projeto de pesquisa foi sintetizar materiais híbridos nos quais um líquido iônico é ligado quimicamente à superfície de um material mesoporoso.

O projeto consistiu mais precisamente em:

- sintetizar um líquido iônico e alumina gama;
- sintetizar materiais híbridos orgânicos-inorgânicos ancorando líquidos iônicos a funções metoxisilano sobre a alumina gama e;
- caracterizar os materiais ancorados por diferentes técnicas de análise: infravermelho, RMN²⁹Si, RMN¹³C e EDX.

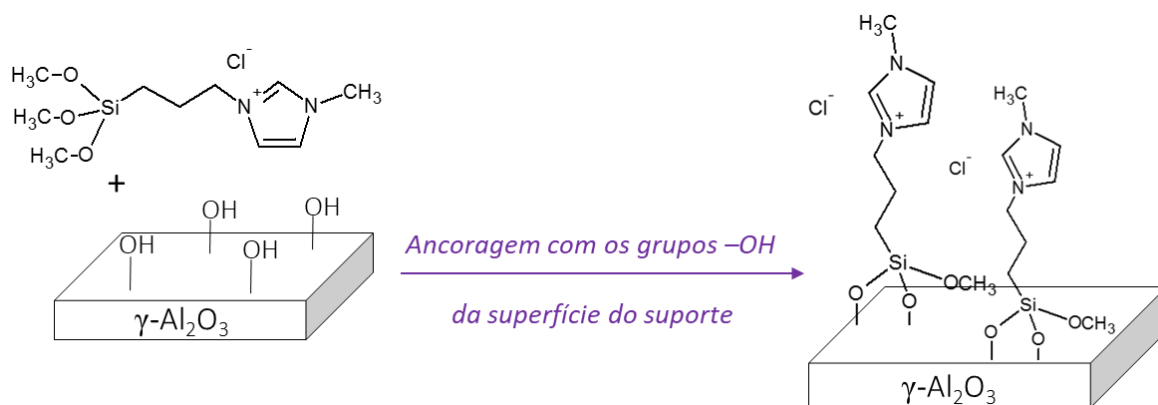


Figura 1: Ancoragem de líquido iônico em suporte na forma de pó de alumina gama.

3 Revisão Bibliográfica

3.1 Alumina Gama

Aluminas são óxidos de alumínio (Al_2O_3) que existem em diferentes formas, como calcinada, hidratada, gama, alfa, tabular, eletrofundida, entre outras. O óxido de alumínio é obtido por desidratação térmica (calcinação) de hidróxidos e óxidos de alumínio. A alumina existe sobre diferentes fases, a fase gama é obtida por calcinação a $450\text{ }^\circ\text{C}$ enquanto que a fase alfa é obtida a mais de $1000\text{ }^\circ\text{C}$ (Figura 2). A alumina pode, dependendo do precursor utilizado para a síntese, ser micro ou mesoporosa [4].

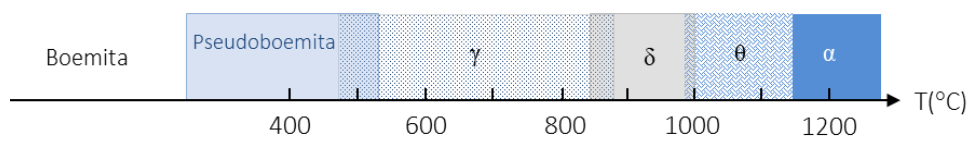


Figura 2: As diferentes fases da alumina formadas pela calcinação da boemita.

A alumina gama constitui uma fase cristalina metaestável do óxido de alumínio, largamente empregada como suporte catalítico para reações químicas e como agente adsorptivo de metais pesados.

A alumina gama tem uma rede cristalina ortorrômbica, em geral uma superfície específica elevada e uma boa resistência mecânica, porém apresenta a desvantagem de ser higroscópica, altamente sensível a umidade do ar. O interesse na utilização desta fase é a sua superfície ativa, que apresenta grupos $-\text{OH}$ permitindo a realização de reações de condensação com agentes de ancoragem [5] (Figura 3).

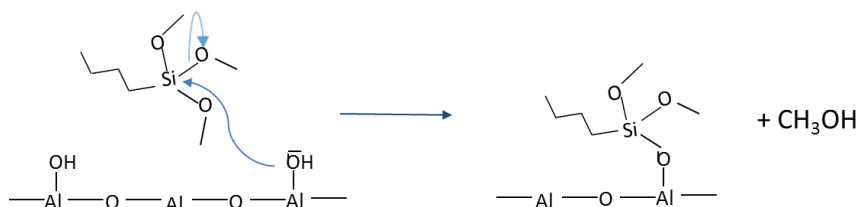


Figura 3: Ancoragem de um agente de acoplamento silano sobre a alumina em pó de alumina gama.

As principais aplicações da alumina gama são como catalisador e como suporte de catalisador. No caso específico deste projeto, a alumina gama será utilizada como suporte de um líquido iônico para a elaboração de uma membrana híbrida capaz de separar gases ácidos. O suporte mesoporoso permite uma penetração do agente de ancoragem no interior do suporte [5] (Figura 4).

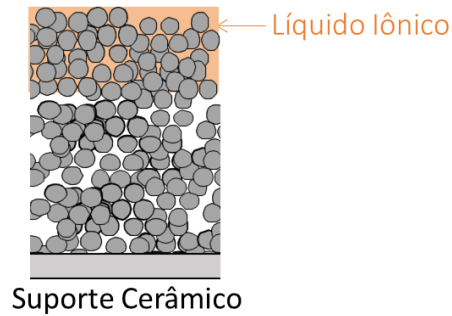


Figura 4: Representação da penetração do agente de acoplamento (LI) no suporte cerâmico (alumina gama).

Os suportes membranares comerciais utilizados para os ensaios de separação de gases ácidos apresentam na superfície tamanhos de grão de alumina gama de 5 nm (Figura 5). Dessa maneira, nesse trabalho a síntese da alumina gama foi feita de tal maneira a obter grãos de tamanho semelhante para futuras comparações.

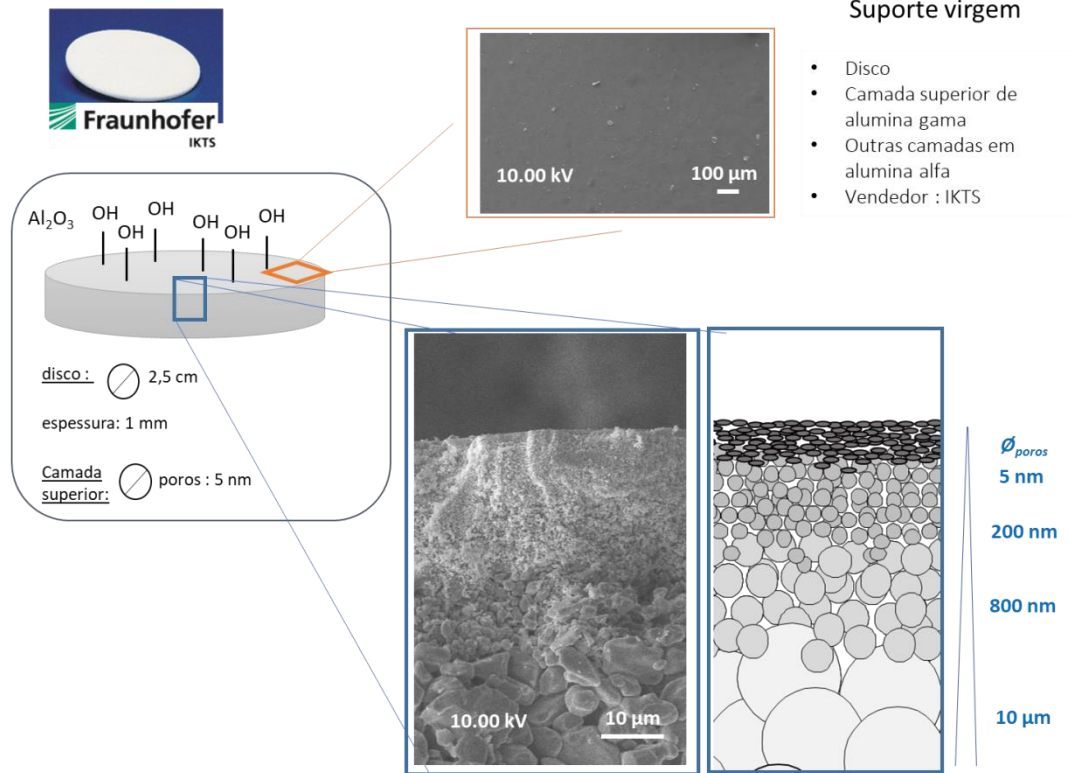


Figura 5: Suporte comercial, membrana de alumina.

3.2 Líquido iônico

Líquidos iônicos (LI) são geralmente líquidos compostos unicamente de íons, sais, cujos pontos de fusão são inferiores a 100 °C. Esses sais são constituídos de cátions orgânicos volumosos e dissimétricos, os mais utilizados são aromáticos como o imidazol, e ânions orgânicos ou inorgânicos relativamente pequenos, como o cloreto ou ânions moleculares como o hexafluorofosfato [6] (Figura 6).

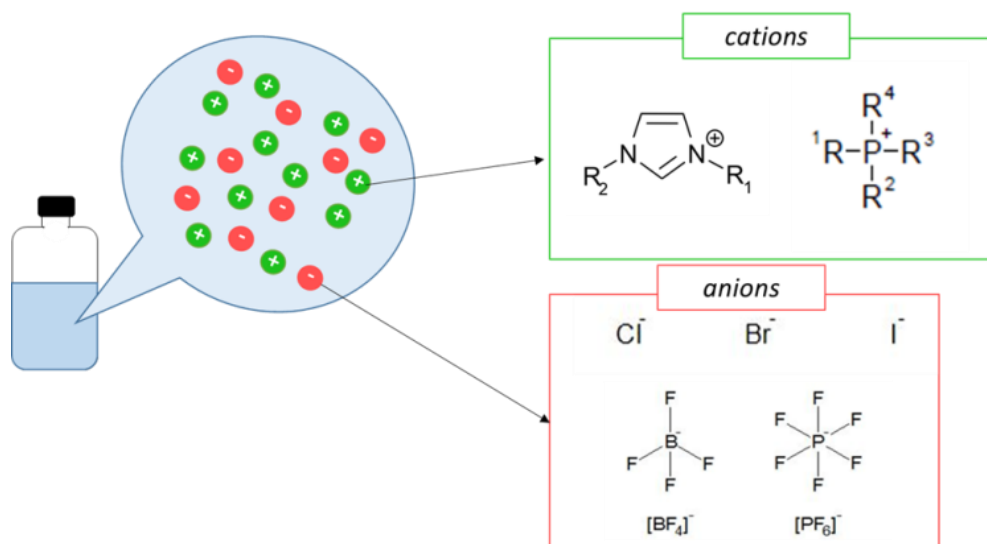


Figura 6: Representação de um líquido iônico.

A reação que conduz a formação de um líquido iônico é chamada “reação de quaternização”. Se trata da reação de um heteroátomo possuindo um duplete não ligante (hidrogênio, fósforo ou enxofre) com um halogênio de alquila. A Figura 7 é um exemplo, o amônio quaternário é formado a partir da alquilação de uma amina terciária (X representa um halogênio). A modificação do ânion ocorre geralmente em uma etapa final e consiste numa troca aniônica.

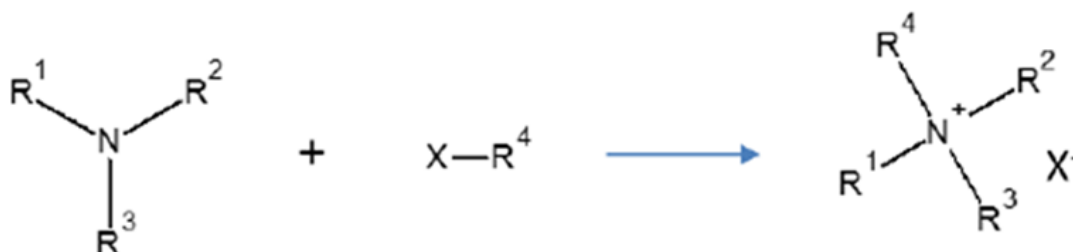


Figura 7: Princípio da reação de quaternização conduzindo à formação de um líquido iônico.

A variedade de combinações cátion/ânion influencia as propriedades físico-químicas dos líquidos iônicos (condutividade, temperatura de fusão, densidade, viscosidade, miscibilidade com a água)[7], bem como a capacidade de solubilizar compostos orgânicos, inorgânicos ou gases[8]. A associação de cátions e ânions de tamanhos diferentes confere aos líquidos iônicos estruturas moleculares assimétricas, boa estabilidade térmica e baixa tensão de vapor que os torna não inflamáveis e facilmente recicláveis.

As diferentes propriedades físico-químicas dos líquidos iônicos devidas ao seu caráter modulável permitem diversas aplicações. Por exemplo, sua baixa pressão de vapor permite a sua utilização como solvente, substituindo os solventes convencionais, orgânicos e voláteis, reduzindo assim a quantidade de resíduos orgânicos e diminuindo o impacto ambiental. Além disso, encontram-se em aplicações como em células solares, baterias, lubrificantes, transporte de medicamentos, etc.[3].

Neste projeto de pesquisa em particular, objetiva-se a utilização de líquidos iônicos para a separação de gases ácidos, visando aplicação no setor industrial [8,9](Figura 8). De acordo com estudos na literatura [10,11], a solubilidade do dióxido de carbono (CO_2) no líquido iônico [C4mim][PF6] é muito maior (de uma a três ordens de grandeza) comparada à de outros gases, como hidrocarbonetos leves (metano é etano), ou ainda o oxigênio, o hidrogênio e o nitrogênio. Os líquidos iônicos são então uma solução para a captação seletiva e direta do gás carbônico (CO_2). Outros sistemas CO_2 -Líquido iônico, com LIs associados a diversos tipos de ânions e cátions têm sido estudados na literatura [12]. Segundo esses estudos, a solubilidade do dióxido de carbono é mais afetada pela natureza do ânion do que pela cadeia alquila do cátion.

Existem também estruturas de LI nas quais são introduzidos grupos funcionais particulares, ligados de maneira covalente ao ânion ou ao cátion [13-15]. O objetivo desses estudos é de unir as propriedades únicas dos líquidos iônicos com um processo de absorção química e física, conduzindo a uma quantidade de CO_2 absorvida mais elevada que aquela nos LI convencionais (absorção física).

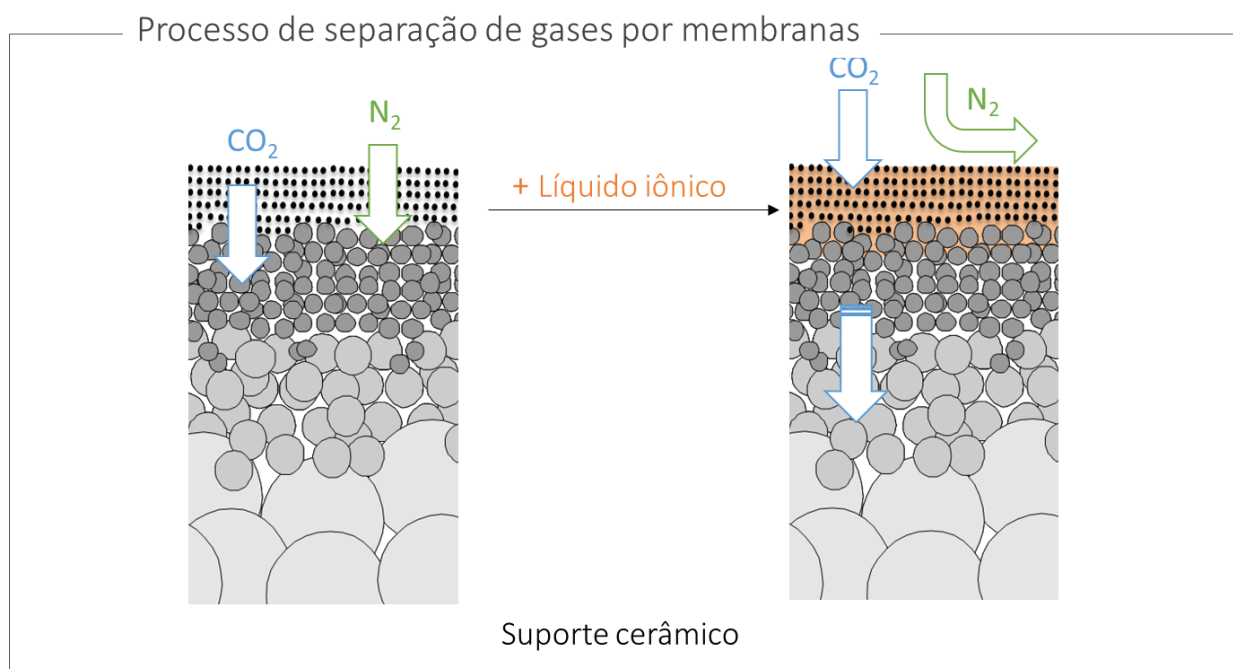


Figura 8: Papel dos LI como o separador de gases.

O termo de adsorção agrupa dois conceitos: solubilidade (associada a fenômenos puramente físicos) e reação química. Não existe até hoje nenhuma explicação definitiva sobre a natureza dos fenômenos envolvidos na absorção de gases ácidos, como o dióxido de carbono, por esses líquidos iônicos [9].

Contanto, Marginn [16] propôs recentemente que para os líquidos iônicos de ânion carboxilato, a absorção do gás é devida a uma reação química entre o líquido iônico e o dióxido de carbono. O mecanismo consiste na desprotonação do anel imidazólico em posição C2 (reação ácido base de Lewis) (Figura 9).

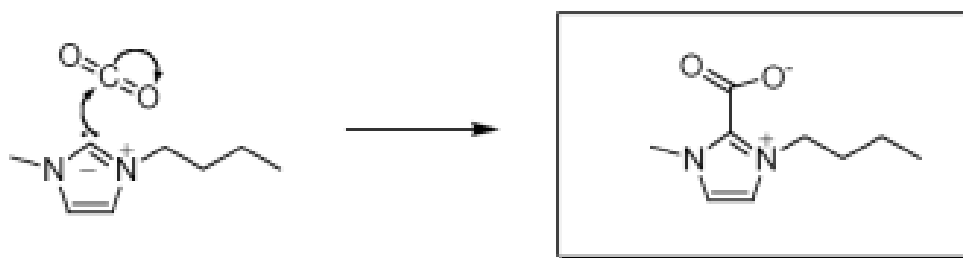


Figura 9: Reação química entre o ciclo do LI imidazol e dióxido de carbono proposto por Marginn[16].

Atualmente, alguns estudos descrevem a utilização de líquidos iônicos presos mecanicamente no centro de um suporte cerâmico [9] para a separação de gases ácidos. Esses materiais apresentam a desvantagem de não serem estáveis durante a sua utilização (possibilidade de migração do líquido iônico para fora do material quando houver um forte débito de gás). Neste contexto, o objetivo deste projeto é avaliar a possibilidade de utilizar líquidos iônicos com funções de ancoragem trimetoxisilano que permitem uma ancoragem sobre o suporte e então, uma maior estabilidade.

3.3 A ancoragem

Os grupos silanos do LI possuem a desvantagem de reagir com água (hidrólise) o que é geralmente seguido de uma reação de condensação, tendo como consequência a formação de ligações Si-O-Si. Assim, três fenômenos podem se passar na superfície da alumina gama (Figura 10):

- A ancoragem dos agentes de ancoragem Si-O-CH₃ sobre os grupos Al-OH da superfície da alumina gama (fenômeno desejado). Para isto acontecer deve-se controlar a taxa de umidade e então é preciso trabalhar sob atmosfera inerte e utilizar solvente e secos

- A hidrólise seguida de homocondensação das funções Si-O-CH₃ do agente de ancoragem (formação de ligações Si-O-Si), devido a presença de água durante o processo de ancoragem e/ou durante a síntese do líquido iônico.

- A ancoragem parcial dos agentes de ancoragem Si-O-CH₃ sobre os grupos Al-OH da superfície da alumina gama seguida de uma homocondensação das funções Si-O-CH₃ do agente de ancoragem (formação de ligações Si-O-Si).

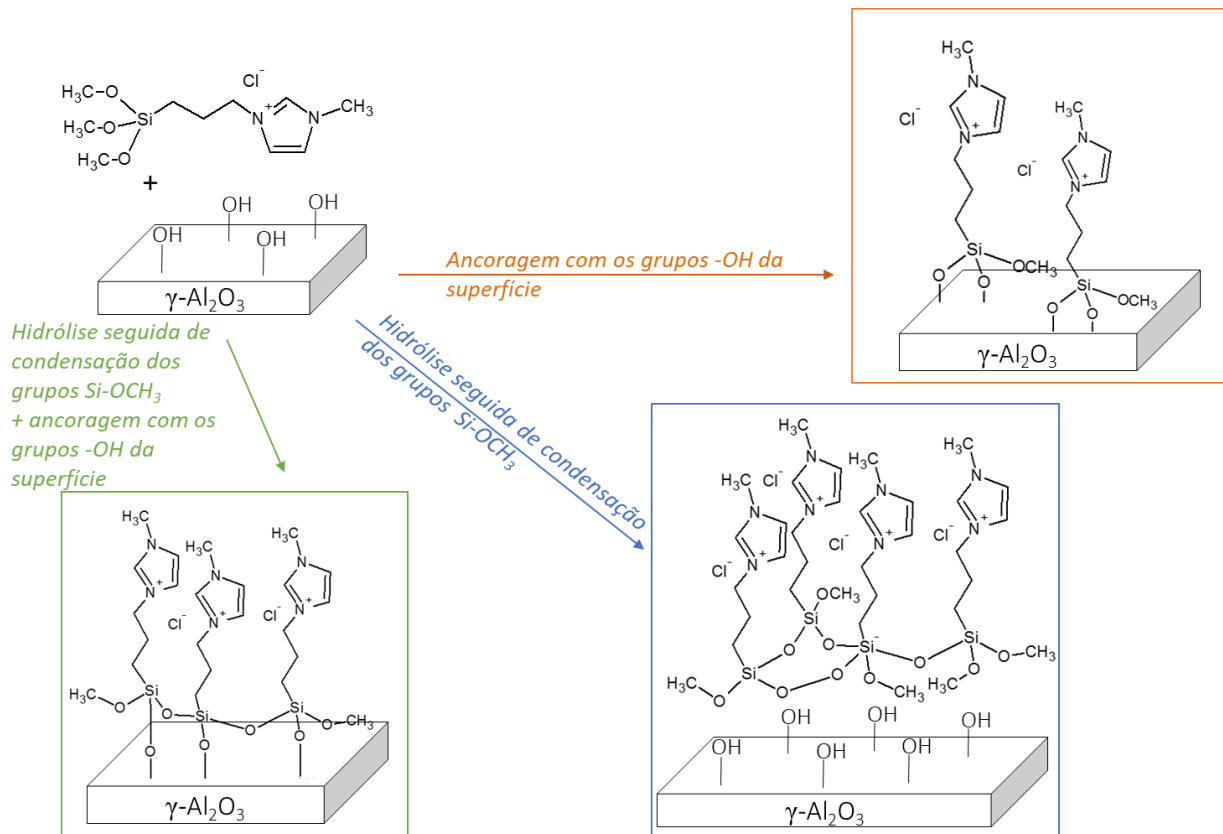


Figura 10: Os fenômenos que podem ocorrer na superfície da alumina gama durante o processo de ancoragem do LI.

No primeiro caso, há a formação de uma camada única de LI sobre a superfície da alumina gama, de maneira controlada; havendo somente a ancoragem do LI com os grupos -OH da superfície. A quantidade de agente de ancoragem será auto limitado pela superfície do suporte. Por outro lado, se há a homocondensação (terceiro caso) não haverá limitação pelos grupos -OH de superfície então a quantidade de agente de ancoragem em superfície deverá ser bem maior do que aquele necessário para a formação de uma única camada.

4 Procedimento Experimental

4.1 Reagentes e solventes

Os solventes utilizados (diclorometano (CH_2Cl_2) e tetrahidrofurano (THF)) foram secos utilizando uma coluna de agente dessecante (PureSolv), o que permite eliminar rapidamente uma grande parte de água presente nestes materiais. As especificações dos demais reagentes utilizados como recebidos, estão apresentadas na Tabela 1:

Reagente	Provedor	Pureza	Massa molar
3-(Cloropropil)-trimetoxissilano	Sigma-Aldrich	97%	198.72
1-metilimidazol	Sigma-Aldrich	99%	82.10
Boemita	CTI		59,99
Brometo de 1-n-butil-3-metil-imidazol	Sigma-Aldrich	97%	219.12

Tabela 1 : Características dos reagentes usados.

4.2 Síntese do líquido iônico

A síntese do líquido iônico passa por uma etapa de quaternização entre o heteroátomo portador de um dublete não ligante (o 1-metilimidazol) e um haleto de alquila (o (3-cloropropil)-trimetoxissilano) como esquematizado na Figura 11:

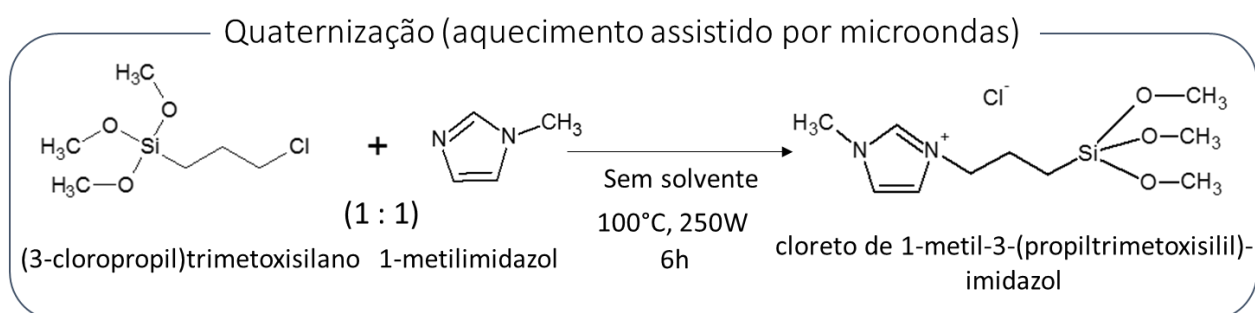


Figura 11: Diagrama de síntese da LI

Em uma autoclave de micro-ondas, 27,5 mL (correspondente a 138 milimol) de (3-cloropropil)trimetoxissilano e 12,35 mL (correspondente a 150 milimol) de 1-metilimidazol são adicionados. Após agitação, programa-se o micro-ondas para funcionamento: três ciclos a 100 °C (250 Watts) durante duas horas. Ao final de cada ciclo, a autoclave é aberta e colocada sob argônio a fim de transferir o LI a um frasco de Schlenk antes de começar um novo ciclo.

Após cada ciclo, uma análise de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN^1H) é realizada para analisar o avanço da reação. Os picos que deveriam permitir a análise do avanço

normalmente seriam aqueles dos prótons implicados na ligação C-N que é formada (caracterizando assim a quaternização). Porém, o próton alfa do (3-cloropropil)trimetoxissilano apresenta um sinal próximo àquele do próton do grupo Si(OCH₃)₃ tornando difícil sua integração. Para contornar esse problema, o avanço é calculado utilizando as integrais dos sinais de prótons beta e gama da cadeia alquila (como representado na Figura 12). No final, após o terceiro ciclo, o avanço da reação é de 88%.

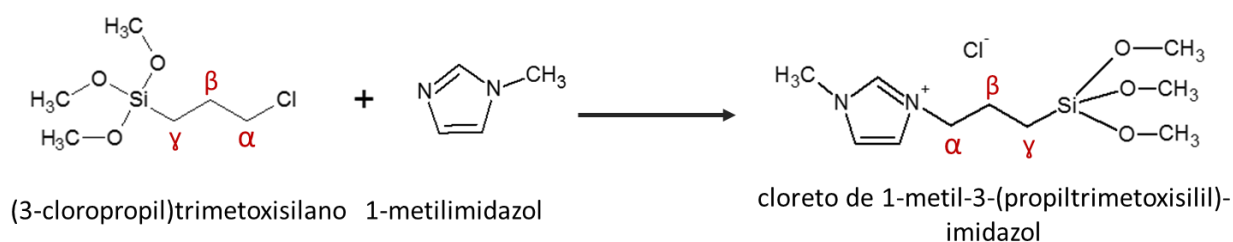


Figura 12: Representação das posições dos átomos de hidrogênio usados no cálculo do avanço da reação por RMN¹H.

Após a síntese, o líquido viscoso obtido é destilado sob pressão reduzida (0,35 mbar) a 120 °C em um balão sob agitação. O rendimento final da síntese foi de 72,5 % (Figura 13).

$$\begin{array}{l}
 m_{\text{final}} = 29\text{g} \\
 \bar{M} = 280\text{ g/mol} \quad \left. \vphantom{\begin{array}{l} m_{\text{final}} \\ \bar{M} \end{array}} \right\} n_{\text{prática}} = 0,10\text{ mol} \\
 \\
 \text{Reativo limitante} = (3\text{-cloropropil})\text{trimetoxissilano} \\
 n_{\text{reativo}} = 0,138\text{ mol} \quad \left. \vphantom{\text{Reativo limitante}} \right\} n_{\text{teórico}} = 0,138\text{ mol} \\
 \\
 \text{Rendimento} = \frac{n_{\text{prática}} = 0,10\text{ mol}}{n_{\text{teórico}} = 0,138\text{ mol}} \times 100 = 72,5\%
 \end{array}$$

Figura 13: Cálculo do desempenho da reação de síntese do LI.

A vantagem desta rota de síntese é que ela é feita sem uso de solvente, o que evita riscos de hidrólise do LI por um solvente mal seco.

A caracterização do produto foi realizada por RMN¹H e RMN²⁹Si (CDCl₃ como solvente em ambos os casos), conforme figuras abaixo:

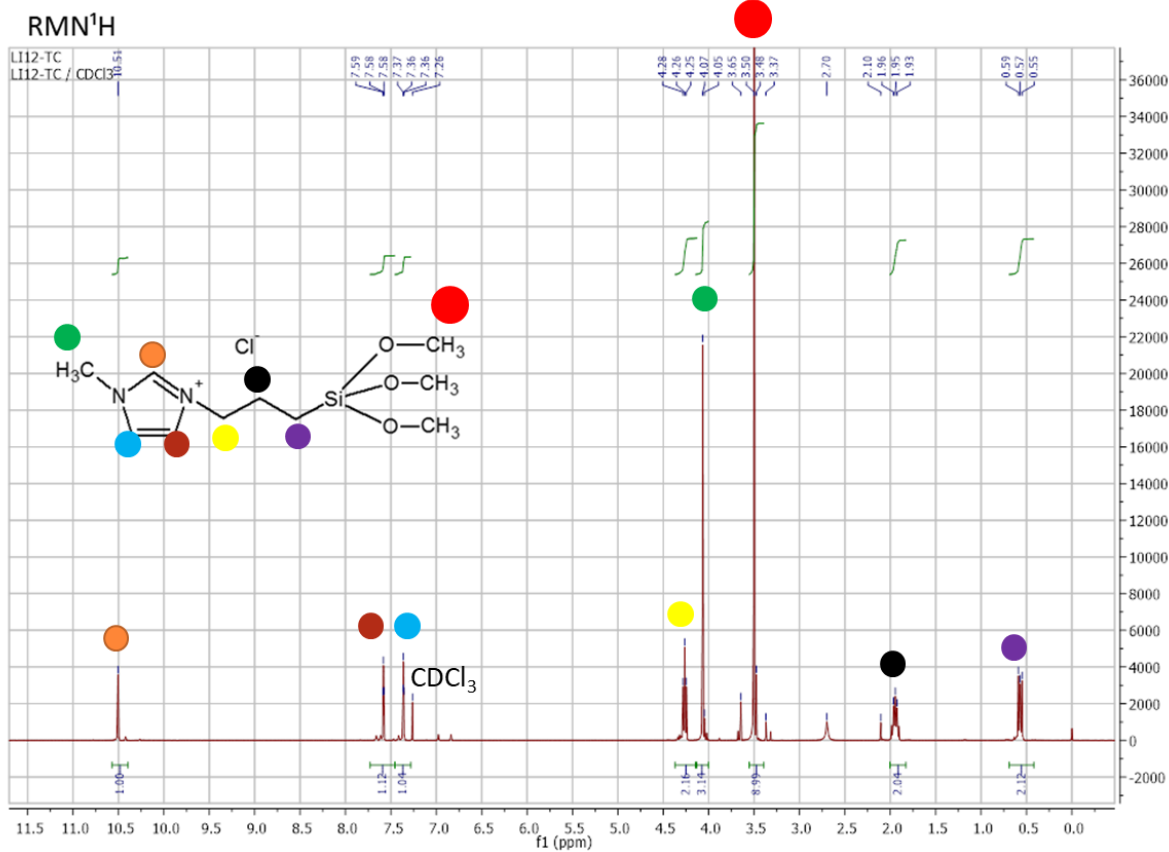


Figura 14: Caracterização do LI: RMN¹H do LI antes da ancoragem.

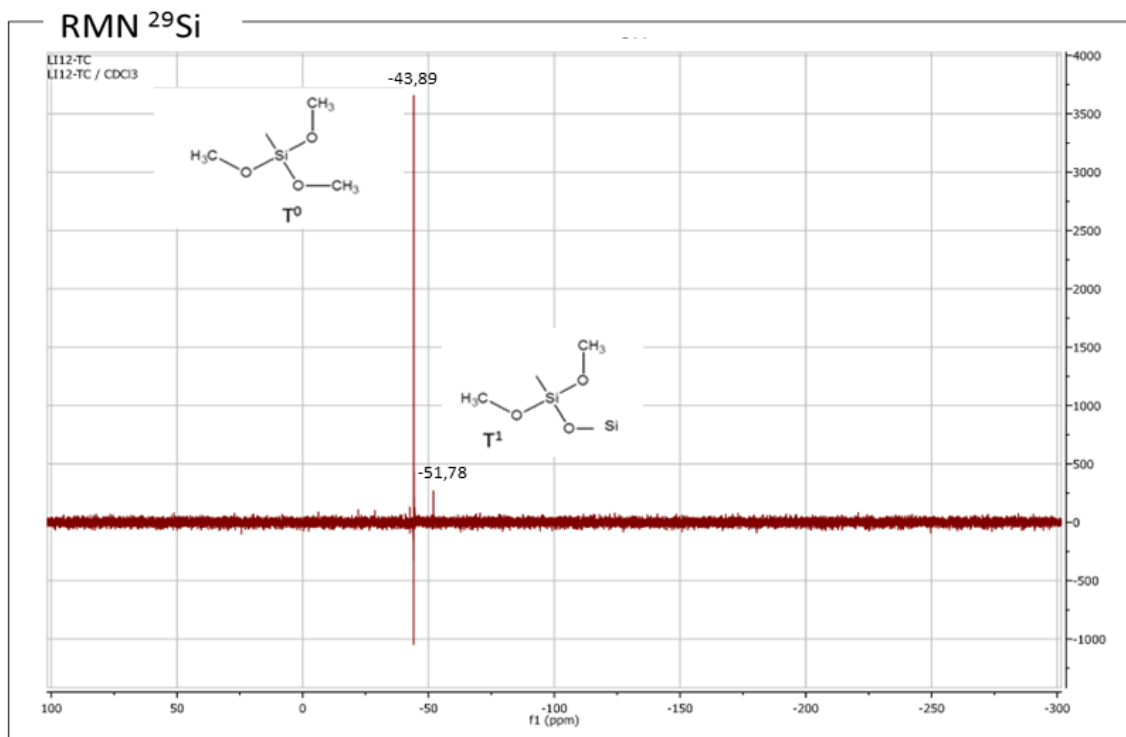


Figura 15: Caracterização do LI: RMN²⁹Si antes da ancoragem.

O espectro hidrogênio nos permite de concluir quanto à formação do líquido iônico funcionalizado pela presença de um triplete a 4,26 ppm, característico dos prótons do metileno da ligação N-CH₂, e igualmente pela presença de 3 singletes a 10,51; 7,58 e 7,37 ppm, característicos dos prótons do ciclo imidazolium (CH₃-C).

É possível notar a presença de um singlet a 4,05 ppm característico dos prótons do grupo metil do ciclo (CH₃-N). Há também a presença de picos característicos da função trimetoxisilano: um triplete a 3,5 ppm (Si(OCH₃)₃), a 1,95 ppm (CH₂-CH₂-CH₂) e a 0,57 ppm (-CH₂-Si).

A função trimetoxisilano do LI funcionalizado pode ser observada pelo RMN²⁹Si devido a presença do pico T a -43,89 ppm característico do silício no grupo -Si(OCH₃)₃. Outro pico T1 a -51,78 ppm de menor intensidade corresponde ao silício da ligação Si(OCH₃)₂OSi, o que indica que, apesar das precauções operatórias, uma reação de hidrólise da ligação Si-O-CH₃ com Si-OH seguida de uma reação de condensação ocorreu, em baixa proporção, durante a síntese.

4.3 Síntese da alumina gama

O protocolo utilizado nesse projeto permitiu preparar partículas de granulometria equivalente à da alumina gama presente em superfície dos suportes comerciais. Nesse trabalho a ancoragem foi feita utilizando a alumina gama em forma de pó, para que fosse possível realizar as caracterizações como RMN¹³C para verificar a ancoragem. O esquema geral da síntese da alumina gama é representado abaixo:

Protocolo de síntese da γ -alumina

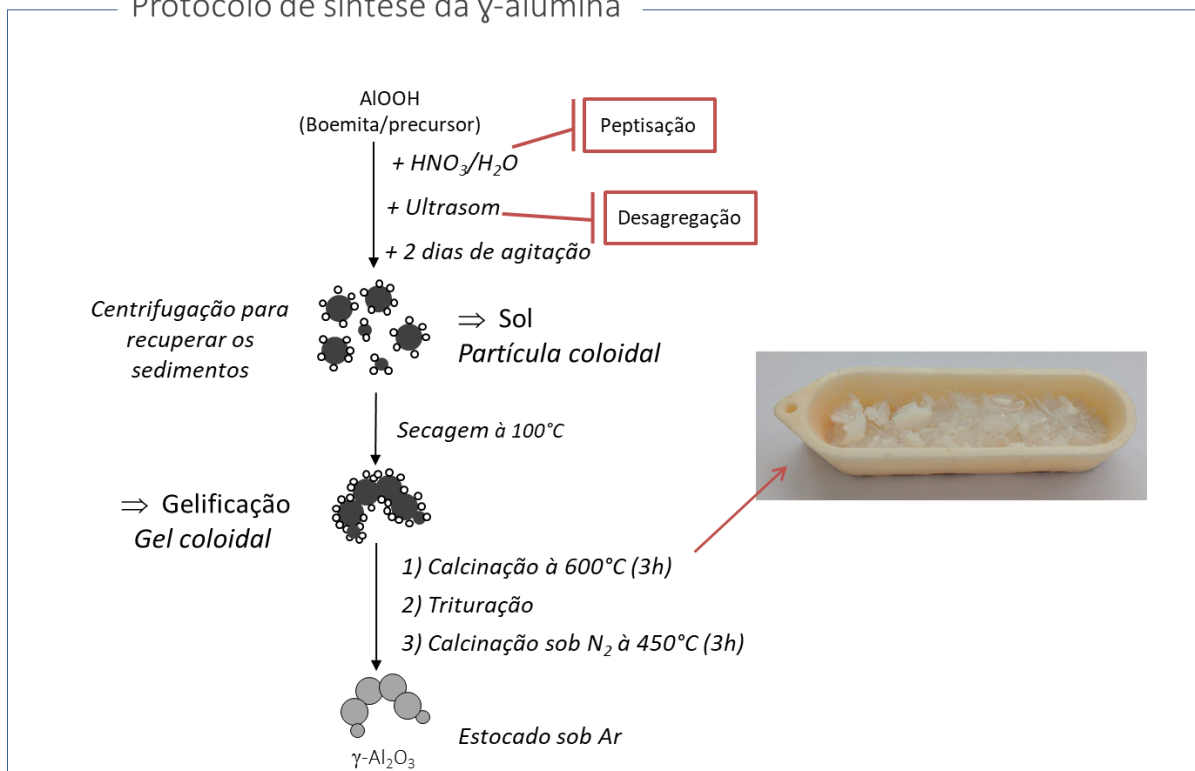


Figura 16: Diagrama da síntese de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

A peptização da boemita é um procedimento que permite a formação de uma dispersão estável de partículas coloidais de hidróxido de alumínio (AlOOH) em água. Ácido nítrico é utilizado para obter a estabilização e a peptização da solução. O ácido age sobre as partículas não carregadas a fim de conduzir à adsorção de prótons e a formação de partículas carregadas positivamente. A utilização de ultrassom permite a desagregação. A centrifugação permite a separação da suspensão coloidal dos sedimentos.

O protocolo geral de obtenção de alumina gama é:

Em um frasco em vidro de 200 mL, 9,73 gramas de boemita são pesados e 3,1 mL de ácido nítrico (2M) são adicionados. Após, 188 mL de água ultrapura (mili-Q) são adicionados e a solução é deixada sob ação de ultrassom durante 15 min e então, sob agitação durante 48 h.

A suspensão obtida é então centrifugada a 8500 rpm durante 30 minutos. A solução residual é filtrada com um filtro com poros de 0,45 micrômetros. A solução filtrada é então vertida em um cristalizador e evaporada em uma estufa a 100 °C durante aproximadamente 4 h, até o ponto de geleificação. Esta etapa é realizada pois o suporte cerâmico utilizado para a calcinação é poroso e a solução poderia penetrar no suporte durante a calcinação.

O gel de alumínio obtido é então vazado em um suporte cerâmico para calcinação. A primeira calcinação é realizada sob ar, aumentando-se lentamente a temperatura até 600°C (Figura 17) para formar a alumina gama. Os filmes de alumina são em seguida moídos e armazenados. A segunda calcinação é feita sob N₂ a 450 °C durante 3h para obtenção da alumina gama seca e sem traços de umidade. O suporte cerâmico é rapidamente retirado do forno e o pó é transferido para um frasco Schlenk e armazenado em atmosfera de argônio.

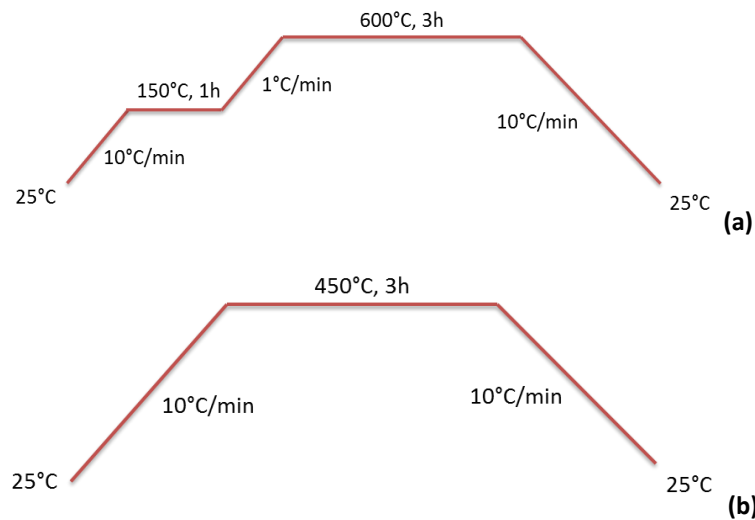


Figura 17: a) primeira calcinação de alumina (ar) e, b) segunda calcinação de alumina (N₂)

Após a síntese, uma análise de Ressonância Magnética Nuclear de Alumínio (RMN²⁷Al) em fase sólida da alumina gama sintetizada foi realizada (Figura 18). Foi possível verificar a existência das estruturas hexagonais (Al_{VI}), pentagonais (Al_V) e tetragonais (Al_{IV}) na superfície da alumina gama devido ao desaparecimento dos grupos -OH durante a calcinação[5].

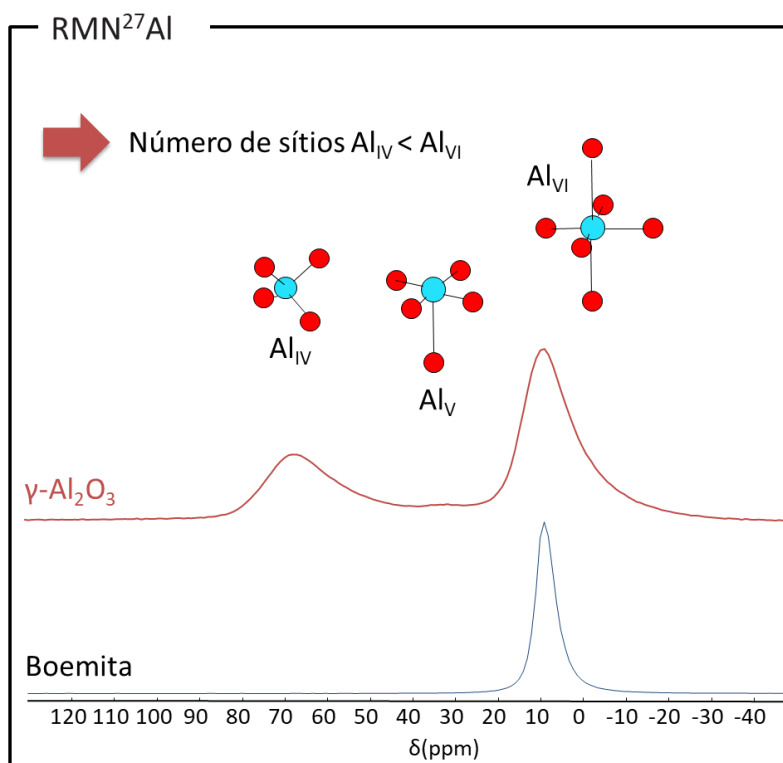


Figura 18: Caracterização da alumina gama: RMN²⁷Al antes da ancoragem.

A alumina gama sintetizada foi caracterizada pelo método de adsorção de nitrogênio (método de Brunauer, Emmett, Teller - BET) para a determinação da área superficial específica (de aproximadamente 218 m²/g). Este valor foi utilizado no cálculo da determinação da quantidade de líquido iônico necessário para se obter uma única camada de LI na superfície da alumina gama:

Para 400 mg de alumina gama, a superfície específica é de :

$$S = 0.4 \text{ g} \times 218 \text{ m}^2/\text{g} = 87.2 \text{ m}^2 = 8.72 \times 10^{19} \text{ nm}^2$$

Considerando que para se obter uma camada de LI é preciso 5 moléculas/nm²*, então para um excesso de LI equivalente à 10 vezes uma camada são necessárias 50 moléculas/nm².

A quantidade (em mol) de líquido iônico necessária é então de :

$$n_{LI} \text{ (mol)} = \frac{50 \frac{\text{moléculas}}{\text{nm}^2} \times 8.72 \times 10^{19} \text{ nm}^2}{6.02 \times 10^{23} \text{ moléculas}} = 7.2 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

Sabendo que a massa molar do LI é de 280 g/mol, a massa de LI para se obter 10 vezes uma camada é :

$$m_{LI} = 280 \text{ g/mol} \times 7.2 \times 10^{-3} \text{ mol} \Rightarrow m_{LI} = 2.016 \text{ mg}$$

* Valor obtido por modelagem: superfície projectada sobre a posição ocupada pelo agente de acoplamento.

A quantidade máxima de agente de ancoragem na superfície da alumina gama para se obter uma monocamada completa pode ser estimada a partir de modelamentos estruturais. A superfície ocupada pelo agente de ancoragem, projetada sobre a superfície da alumina gama, é de aproximadamente 20 a 25 Å², o que equivale a 4 a 5 cinco agentes de ancoragem por nm² (Figura 19).

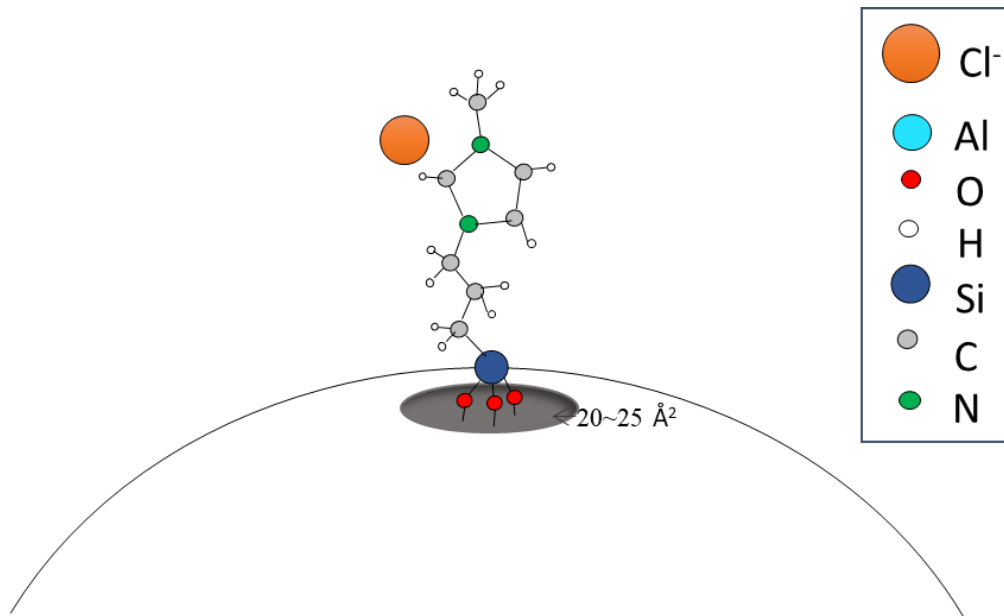


Figura 19: Representação da área ocupada por uma molécula do agente de acoplamento em uma partícula do pó de gama alumina

4.4 Protocolo de ancoragem

O protocolo geral de ancoragem é representado no diagrama da Figura 20.

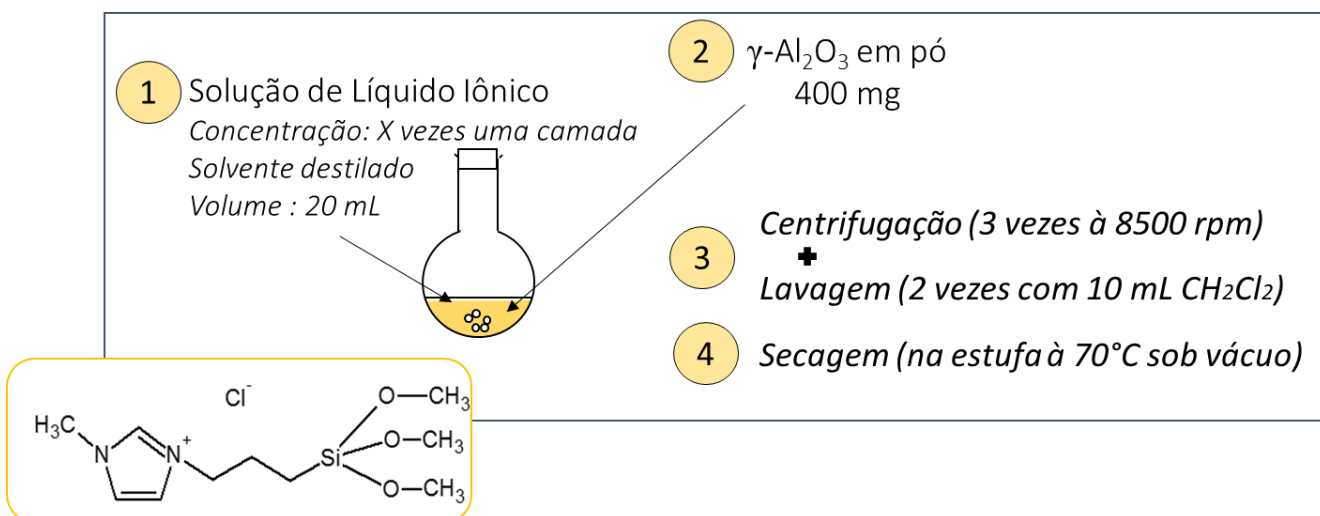


Figura 20: Protocolo geral da ancoragem.

Nesta etapa, diferentes parâmetros foram testados: temperatura, tempo, natureza do solvente, concentração em agente de ancoragem (expresso em excesso de agente de ancoragem em relação à quantidade necessária para formar uma única camada) e pós-tratamento térmico (Tabela 2).

Amostra	m_{LI} (g) Z	Solvente	Temperatura (° C) X	tempo (h) Y
TC01 (branco)	-	CH ₂ Cl ₂	30	24
TC02	0,392	CH ₂ Cl ₂	30	24
TC03	2.3	CH ₂ Cl ₂	30	24
TC04	2.3	CH ₂ Cl ₂	40	24
TC05	2.3	THF	65	24
TC06	2.3	CH ₂ Cl ₂	30	48
TC07*	2.3	CH ₂ Cl ₂	30	24
TC08*	2.3	CH ₂ Cl ₂	40	24
TC09	2.3	CH ₂ Cl ₂	30	24
TC10	2.3	CH ₂ Cl ₂	30	48
TC11	2.3	CH ₂ Cl ₂	30	144
TC12**	2.3	CH ₂ Cl ₂	30	24
TC13**	2.3	CH ₂ Cl ₂	40	24

Tabela 2: Parâmetros testados no processo de ancoragem

* Após a ancoragem, as amostras são colocadas em estufa a 80 °C durante 2 h e não são lavadas antes da secagem. Esse pós-tratamento destina-se a terminar a condensação na superfície.

** Após a ancoragem, as amostras são centrifugadas a 8500 rpm por 5 min, o sobrenadante resultante é removido e são postos numa estufa a 80 °C por 2 h e são tratados de forma equivalente aos outros (centrífuga e lavar). Esse pós-tratamento destina-se a terminar a condensação na superfície.

De maneira geral, **Z** gramas do líquido iônico (correspondentes a 2 ou 10 vezes a monocamada) são pesados e transferidos a um balão de 250 mL sob refrigeração. O balão é então rapidamente colocado em atmosfera de argônio e 20 mL de solvente seco são adicionados ao balão. A solubilização é feita sob agitação durante 5 minutos. A seguir, 400 mg de γ -Al₂O₃ são rapidamente dispersados nesta solução e o meio é colocado a **X** °C (banho de óleo) sobre atmosfera inerte e deixado **Y** horas em repouso (sem agitação).

A temperatura ambiente, a solução é transferida para um tubo de centrifugação. Após o primeiro ciclo de centrifugação a 8500 rpm durante 5 minutos, a solução de ancoragem (o sobrenadante) é retirada e 10 mL de solvente seco são adicionados ao pó de Al₂O₃ ancorado com o LI (no fundo do tubo). A suspensão é então mantida sob agitação magnética por 10 minutos. Um total

de 3 centrifugações e 2 lavagens (intercaladas) foram realizadas. O sobrenadante da lavagem é retirado e o pó é seco a 70 °C, sob vácuo, em uma estufa durante 17h.

As amostras TC09 e TC10 foram sintetizadas para se analisar a reprodutibilidade das amostras TC03 e TC06. As amostras TC12 e TC13 foram sintetizadas com o mesmo protocolo de ancoragem utilizado na obtenção das amostras TC07 e TC08, respectivamente, mas com uma lavagem após o pós-tratamento para o estudo do efeito da condensação em superfície durante a secagem na estufa.

5 Resultados e discussão

Para verificar a realização da ancoragem, análise de infravermelho foi realizada para as amostras TC02 e TC03 (possuindo uma quantidade de LI necessárias para se obter 2 e 10 vezes a monocamada, respectivamente) a fim de evidenciar a natureza das espécies químicas presentes em superfície.

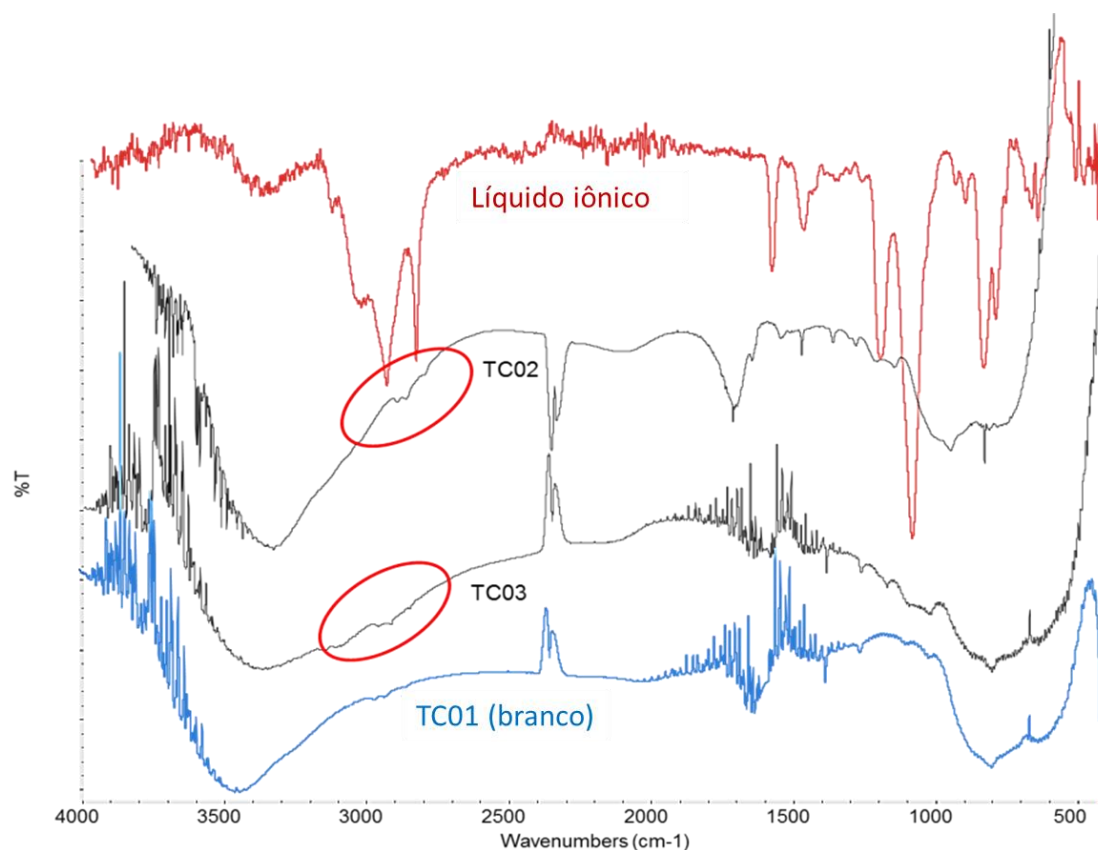


Figura 21: Análise de infravermelho do LI e das amostras TC02 e TC03, bem como uma amostra de referência (branco TC01 (alumina gama nas mesmas condições de síntese que TC02 e TC03 mas sem o LI)).

É possível perceber a presença de pequenos picos entre 2.800 e 3.000 cm^{-1} encontrados nas amostras ancoradas, assim como no LI, relativos a vibração da ligação dos grupos metílicos do líquido iônico, indicando a presença do agente de ancoragem na superfície do suporte.

Porém, mesmo aumentando-se a relação da quantidade de agente de ancoragem (mais vezes a monocamada), a análise dos resultados se mostrou difícil, pois a presença do LI não gera picos de fácil percepção na análise de FTIR. Assim, as análises de RMN¹³C e EDX foram realizadas para caracterizar a eficiência da ancoragem nas demais amostras, cujos resultados serão apresentados posteriormente.

Para calcular o valor do percentual de monocamada obtida (Tabela 3) é preciso saber que a massa de LI para a obtenção de uma monocamada completa sobre 400 mg de alumina (quantidade utilizada em todas as ancoragens) é de 0,777 g, o que corresponde a uma massa em silício de 0,02 g. Então, para se obter uma monocamada com 400 miligramas de alumina, é preciso observar em EDX um percentual em massa de silício de 3,6 %. Desta maneira, é possível calcular o percentual de monocamada atingida após a ancoragem.

Informações sobre a Alumina		
Alumina utilizada	G12	
Superfície específica (m ² /g)	217	
Massa da alumina utilizada para a ancoragem (g)	0,4	
S (m ²)	86,8	
S (nm²)	8,68E+19	
Quantas moléculas de LI pode-se ancorar sobre essa alumina para ter uma única camada?		
Número de moléculas para se ter uma camada (mol/nm ²)	5	
Número de mols de LI necessários para se ter uma camada		
Na	6,02E+23	
n(mol)	0,00072	
n (mmol)	0,7209	
Em 1 mol de LI há uma % em massa de Si de :		
C ₈ H ₁₅ ClN ₂ O ₃ Si	M (g/mol)	245
	% em massa Si	11,83673469
Em 400 mg de alumina o equivalente em massa de LI para ter uma camada é de :		
Equivalente em massa		
(b) C ₈ H ₁₅ ClN ₂ O ₃ Si	m (g)	0,177
O que corresponde a uma massa de Si de :	m (Si) em g	0,020906977
Então para se obter uma camada com 400 mg de alumina é preciso observar no EDX uma % em massa de Si de :		
C ₈ H ₁₅ ClN ₂ O ₃ Si	% em massa Si	3,626

Tabela 3: Cálculo da quantidade de Si encontrados em uma camada completa de LI na superfície de 400 mg da alumina gama.

A alumina ancorada com o LI foi então analisada por espectrometria EDX. Essa técnica permite quantificar o teor de certos elementos e de julgar a homogeneidade da ancoragem em escala micrométrica. Para tal, para cada amostra, foi feita a análise em 3 pontos diferentes e então fez-se uma média desses 3 valores, como representado na Figura 24 abaixo.

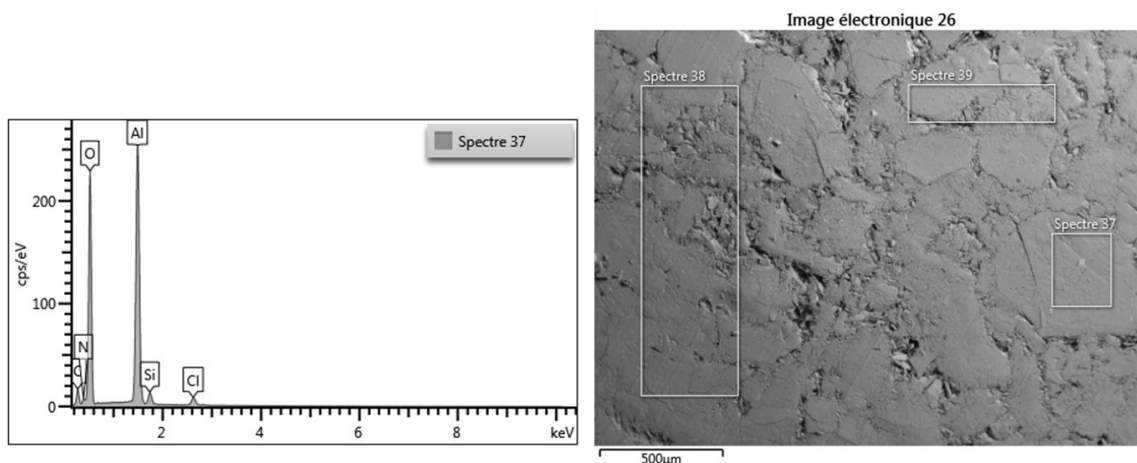


Figura 22: Espectroscopia de raios X de uma amostra após ancoragem.

Os valores da porcentagem em massa de silício de todas as amostras caracterizadas são dados na tabela abaixo:

Nome da amostra	TC02	TC03	TC04	TC06	TC07	TC08	TC09	TC10	TC12	TC13
Resultado EDX %p (Si)	1.5	1.82	2.16	2.3	4	3.9	1.58	1.57	1,75	1.6
% da monocamada obtida	41	50	60	63	110	108	44	43	48	44

Tabela 4: Teor de silício e percentual de monocamada obtida.

Como pode-se notar a partir da análise dos dados da tabela 4, os valores de porcentagem de monocamada atingida não variam muito, sendo possível então concluir que houve homogeneidade do LI ancorado. Os valores encontrados correspondentes às amostras TC07 e TC08 devem ser desconsiderados por não haver uma etapa de lavagem antes da análise, podendo então haver LI presente, mas não ancorado ao suporte. As amostras TC12 e TC13 correspondem às duas amostras precedentes nas quais foram adicionadas uma etapa final de lavagem. É possível notar que a porcentagem em silício das amostras que sofreram lavagem após a ancoragem corresponde então à formação de uma monocamada incompleta (~50%). Mesmo utilizando um excesso de agente de ancoragem (10x a monocamada) um máximo de 60% de uma monocamada completa foi formada sobre o suporte.

A análise em RMN¹³C sólido foi realizada para todas as amostras e todas apresentaram o mesmo resultado. Na Figura 25 encontra-se o espectro obtido para a amostra TC03 (10x a monocamada, com lavagem) a partir do qual é possível verificar a conservação da integridade do LI após a ancoragem em comparação com o RMN¹³C do líquido iônico.

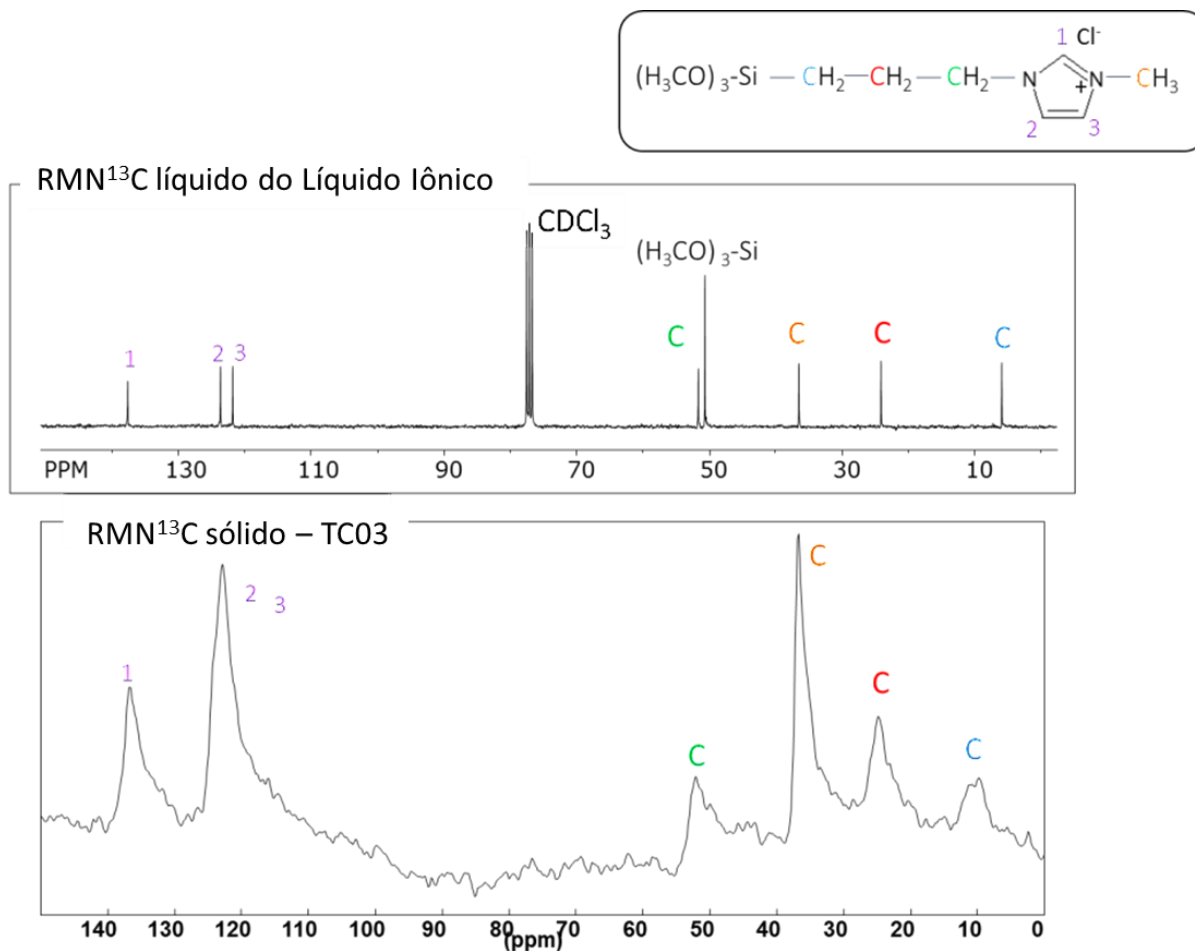


Figura 23: Comparação entre RMN¹³C (líquido) do LI e RMN¹³C (sólido) do pó enxertado.

Foi possível notar a presença de picos representativos do agente de ancoragem no RMN¹³C sólido do suporte ancorado, o que permite concluir que houve a conservação da integridade do líquido iônico após a ancoragem.

Sendo assim, houve a efetiva reação de ancoragem do LI sobre o suporte de alumina gama, mesmo que não tenha sido possível se obter uma camada completa de LI sobre a superfície, sendo então necessário modificar parâmetros como umidade e condições de estocagem para se tentar obter uma maior quantidade de LI ancorado no suporte.

6 Conclusões

Neste trabalho foi estudada a ancoragem de um líquido iônico com função metoxisilano em um suporte de alumina gama. O líquido iônico foi obtido a partir da chamada “reação de quaternização” entre (3-cloropropil)trimetoxisilano e 1-metilimidazol. A alumina gama foi obtida através da calcinação da boemita (hidróxido de alumínio). Para a ancoragem foi utilizada uma metodologia de deposição do LI sobre o substrato, sem agitação, com temperatura e tempo controlados.

Considerando-se as melhores condições de síntese, obteve-se uma camada parcial de líquido iônico (~60%) ancorada na superfície do suporte de alumina gama. Levando em conta a metodologia utilizada, estima-se que é possível transpô-lo a um suporte cerâmico membranar.

Foi possível perceber que a questão da reprodutibilidade é uma dificuldade para o processo de ancoragem, o que demanda um estudo mais aprofundado dos parâmetros que influenciam este problema, tais como o tempo de contato com o ar, a limpeza das vidrarias, condições de estocagem do solvente seco, entre outros.

7 Trabalhos futuros

As perspectivas para trabalhos futuros são de realizar diferentes caracterizações, como RMN²⁹Si e mapeamento de raio X, otimizar as condições operatórias para obtenção de uma camada completa e transpôr sobre um suporte membranar para então poder caracterizar a separação de gases ácidos utilizando uma membrana cerâmica de alumina gama com o líquido iônico funcionalizado com a função trimetoxisilano ancorado em sua superfície e comparar o resultado com aquele obtido utilizando o suporte contendo um líquido iônico preso mecanicamente, de maneira a estudar se há uma melhora efetiva na vida útil desses materiais com a ancoragem, ou seja, sem a perda do LI devido às altas pressões nos processos de separação gasosa.

8 Referências Bibliográficas

- [1] Heintz, Y. J., Sehabiague, L., Morsi, B. I., Jones, K. L., & Pennline, H. W. (2008). Novel physical solvents for selective CO₂ capture from fuel gas streams at elevated pressures and temperatures. *Energy & Fuels*, 22(6), 3824-3837.
- [2] Dupont, J. (2004). On the solid, liquid and solution structural organization of imidazolium ionic liquids. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 15(3), 341-350.
- [3] Maroneze C. M. et al (2014). Electroactive Properties of 1-propyl-3-methylimidazolium Ionic Liquid Covalently Bonded on Mesoporous Silica Surface: Development of an Electrochemical Sensor Probed for NADH, Dopamine and Uric Acid Detection. *Electrochimica Acta*. Vol. 123, pp. 435-440
- [4] Munhoz A.H., de Paiva H., Figueiredo de Miranda L., de Oliveira E.C., Andrades R., Ribeiro R.R. (2014). Study of Gamma Alumina Synthesis – Analysis of the Specific Surface Area. *Advances in Science and Technology*. Vol. 87, pp. 54-60
- [5] Trueba, M., & Trasatti, S. P. (2005). γ -Alumina as a support for catalysts: a review of fundamental aspects. *European journal of inorganic chemistry*, 2005(17), 3393-3403.
- [6] Crosthwaite, J. M., Muldoon, M. J., Dixon, J. K., Anderson, J. L., Brennecke, J. F. J. (2005). *Chem. Thermodyn.* Vol. 37, pp. 559
- [7] Seki, S., Kobayashi, T., Kobayashi, Y., Takei, K., Miyashiro, H., Hayamizu, K., Tsuzuki, S., Mitsugi, T., Umebayashi, Y. J. (2010). *Mol. Liq.* Vol. 152, pp. 9-1
- [8] Holbrey, J. D., Rogers, R. D. (2003). *Ionic liquids in synthesis* 1st ed. Wasserscheid, P.; Welton, T. (Eds.), Wiley-VCH Verlag. pp. 41
- [9] Stevanovic, S. (2012). Absorption sélective de gaz par des liquides ioniques basés sur des anions carboxylates ou des anions tris (pentafluoroethyl) trifluorophosphates (Doctoral dissertation, Université Blaise Pascal-Clermont-Ferrand II).
- [10] Anthony, J. L., Maginn, E. J., & Brennecke, J. F. (2002). Solubilities and thermodynamic properties of gases in the ionic liquid 1-n-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate. *The Journal of Physical Chemistry B*, 106(29), 7315-7320.

- [11] Jacquemin, J., Gomes, M. F. C., Husson, P., & Majer, V. (2006). Solubility of carbon dioxide, ethane, methane, oxygen, nitrogen, hydrogen, argon, and carbon monoxide in 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate between temperatures 283K and 343K and at pressures close to atmospheric. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 38(4), 490-502.
- [12] Moura, L., Santini, C. C., & Gomes, M. F. C. (2016). Gaseous Hydrocarbon Separations Using Functionalized Ionic Liquids. *Oil & Gas Science and Technology—Revue d'IFP Energies nouvelles*, 71(2), 23.
- [13] Bates, E. D., Mayton, R. D., Ntai, I., & Davis, J. H. (2002). CO₂ capture by a task-specific ionic liquid. *Journal of the American Chemical Society*, 124(6), 926-927.
- [14] Wang, C., Mahurin, S. M., Luo, H., Baker, G. A., Li, H., & Dai, S. (2010). Reversible and robust CO₂ capture by equimolar task-specific ionic liquid–superbase mixtures. *Green Chemistry*, 12(5), 870-874.
- [15] Yokozeki, A., Shiflett, M. B., Junk, C. P., Grieco, L. M., & Foo, T. (2008). Physical and chemical absorptions of carbon dioxide in room-temperature ionic liquids. *The Journal of Physical Chemistry B*, 112(51), 16654-16663.
- [16] Maginn, E. J. (2005). Quarterly Technical Report to DOE.