



UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
INSTITUTO DE QUÍMICA

YAMANA HARUMI DIAS NISHIKAWA

ESTUDO TEÓRICO DA CAPTURA DE CO₂ POR LÍQUIDOS IÔNICOS

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

BRASÍLIA – DF

2.º/2018

YAMANA HARUMI DIAS NISHIKAWA

ESTUDO TEÓRICO DA CAPTURA DE CO₂ POR LÍQUIDOS IÔNICOS

Trabalho de Conclusão de Curso em Química Tecnológica apresentado ao Instituto de Química da Universidade de Brasília, como requisito parcial para a obtenção do título de Bacharel em Química Tecnológica.

Orientador: Prof. Dr. Davi A. C. Ferreira

Coorientadora: Prof^ª. Dr^ª. Simone M. e Silva

BRASÍLIA – DF

2.º/2018

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA

Instituto de Química

Curso de Química Tecnológica

Monografia apresentada ao Instituto de Química – IQ, da Universidade de Brasília – UnB, como requisito parcial ao programa de graduação em Química Tecnológica, para obtenção do título de Bacharel em Química Tecnológica.

ESTUDO TEÓRICO DA CAPTURA DE CO₂ POR LÍQUIDOS IÔNICOS

Yamana Harumi Dias Nishikawa

Aprovado por:

Professor Orientador: Dr. Davi A. C. Ferreira

Professora Coorientadora: Dr^a. Simone M. e Silva

Professor: Dr. Fabricio Machado Silva

Professor: Dr. José Joaquin L. León

Brasília, Dezembro de 2018

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer primeiramente ao meus pais, Cleber e Wainy, as minhas avós, Rosa e Maria, e a minha tia Paula que sempre me apoiaram em tudo. Ao meu namorado Alan que esteve comigo durante toda a graduação me incentivando e me dando forças para continuar a cada semestre.

Ao meu Orientador Dr. Daví Alessandro por todo auxílio, paciência e dedicação durante toda a pesquisa e por ter me proporcionado uma grande experiência no PIBIC.

A minha Coorientadora Dra. Simone Monteiro pela dedicação e por ter me ajudado e disponibilizado o laboratório para a realização do experimento.

A Doutoranda Erislene por ter me ajudado com a montagem e realização do experimento.

RESUMO

Desde a revolução industrial, a quantidade de gases poluentes emitidos para a atmosfera tem sido exorbitante, dentre os quais o CO₂. A fim de reduzir essa situação, pesquisadores têm desenvolvido tecnologias para a captura e reutilização desses gases. Nesse trabalho, foi realizado um estudo para verificar a taxa de captura de CO₂ utilizando os Líquidos Iônicos (LIs) constituído de uma parte experimental e outra teórica. Na parte experimental verificou-se o potencial de captura do LI BmimCl. Na parte teórica foi utilizada a Dinâmica Molecular para simular a interação do CO₂ com o BmimCl, BmimBr e o Bmim[PF₆] utilizando o programa Gromacs com o campo de força OPLS-AA para a descrição das interações coulômbicas e de Lennard-Jones. Observou-se que os LIs possuem a capacidade de capturar CO₂. Os valores de massa específica (densidade) encontrados coincidem com os da literatura. No entanto, o valor de viscosidade para o BmimCl não correspondeu ao valor encontrado na literatura. A partir dos valores de $\Delta\bar{H}$, $\Delta\bar{G}$ e $\Delta\bar{S}$ infere-se que o Bmim[PF₆] tem o maior potencial de captura. Analisando os potenciais de interações coulômbicas e do tipo Lennard-Jones concluiu-se que apesar do cátion possuir uma maior interação com o CO₂, a escolha correta do ânion é a que irá proporcionar uma maior captura de CO₂ visto que os valores das interações mudaram consideravelmente para cada cátion a depender no contra-íon. Além disso, foram calculados os valores da constante dielétrica. O LI na presença de CO₂ aumentou a constante dielétrica e consequentemente a condutividade devido à mudança do momento dipolo do CO₂.

Palavras-chave: Captura de CO₂, Líquido Iônico, Dinâmica Molecular.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

$\Delta\bar{H}$	– Entalpia molar padrão
$\Delta\bar{G}$	– Energia livre molar padrão
$\Delta\bar{S}$	– Entropia molar padrão
BmimBr	– Brometo de 1-Butil-3-metilimidazólio
Bmim[BF ₄]	– Tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio
BmimCl	– Cloreto de 1-Butil-3-metilimidazólio
Bmim[PF ₆]	– Hexafluorofosfato de 1-Butil-3-metilimidazólio
Bmim[SCN]	– Tiocianato de 1-Butil-3-metilimidazólio
CaO	– Óxido de cálcio
CH ₃ COOH	– Ácido Acético
BCP	– Bond Critical Point
CCS	– Carbon Capture and Storage
CH ₄	– Metano
CO	– Monóxido de Carbono
CO ₂	– Dióxido de Carbono
DFT	– Teoria do Funcional de Densidade
DM	– Dinâmica Molecular
EAN	– Nitrato de Etilamônio
Emim[BF ₄]	– Tetrafluoroborato de 1-etil-3-metilimidazólio
Emim[EtSO ₄]	– Etilsulfato de 1-etil-3-metilimidazólio
EmiCl	– Cloreto de 1-etil-3-metilimidazólio
HCl	– Ácido Clorídrico
HNO ₃	– Ácido Nítrico
IPCC	– Painel Intergovernamental para Mudanças Climáticas
IEA	– Agência Internacional de Energia
LI	– Líquidos Iônicos
LJ	– Lennard-Jones
MEA	– Monoetanolamina
MgO	– Óxido de Magnésio
Na ₂ CO ₃	– Bicarbonato de Sódio

N ₂ O	– Óxido Nitroso
OH ⁻	– Íon Hidróxido
QM	– Mecânica Quântica
QTAIM	– Teoria Quântica de Átomos em Moléculas
RTILs	– Room Temperature Ionic Liquids
SO ₂	– Dióxido de Enxofre
VOS	– Solventes Orgânicos Voláteis

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1 Reação do cátion 1-etil-3-metilimidazólio gerando um Líquido Iônico	11
Esquema 2 Reações envolvendo Líquidos Iônicos	12

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 Evolução da temperatura segundo dados do IPCC 2007	05
Figura 2 Tecnologias para a separação de CO ₂	06
Figura 3 Processo de recuperação de CO ₂ utilizando absorção química	07
Figura 4 Exemplos de cátions e ânions comuns nas estruturas de LI	09
Figura 5 Ilustração esquemática do BCP entre dois átomos	19
Figura 6 Sistema montado para a captura de CO ₂	20
Figura 7 Caixa do LI BmimBr antes e após minimização de energia	22
Figura 8 Caixa do LI BmimCl antes e após minimização de energia	23
Figura 9 Caixa do LI Bmim[PF ₆] antes e após minimização de energia	24
Figura 10 Caixa do LI BmimBr com o CO ₂	25
Figura 11 Caixa do LI BmimCl com o CO ₂	25
Figura 12 Caixa do LI Bmim[PF ₆] com o CO ₂	26
Figura 13 Caixa do LI BmimBr com o CO ₂ após minimização de energia	30
Figura 14 Caixa do LI BmimCl com o CO ₂ após minimização de energia	30
Figura 15 Caixa do LI Bmim[PF ₆] com o CO ₂ após minimização de energia	30

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 Emissão mundial de CO ₂ nos anos de 1980 a 2018	03
Gráfico 2 Solubilidade do CO ₂ em diversos LI a 25°C	13
Gráfico 3 Interações coulômbicas e de Lennard-Jones do cátion Bmim com o CO ₂	33
Gráfico 4 Interações coulômbicas e de Lennard-Jones dos ânions com o CO ₂	33
Gráfico 5 Momento dipolo do BmimBr puro e na presença de CO ₂	34
Gráfico 6 Momento dipolo do BmimCl puro e na presença de CO ₂	35
Gráfico 7 Momento dipolo do BmimPF ₆ puro e na presença de CO ₂	35

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 Propriedades LIs a 30°C e 1bar	10
Tabela 2 Dados de solubilidade de CO ₂ utilizando imidazol	14
Tabela 3 Quantidade de CO ₂ produzido e capturado	27
Tabela 4: Fração molar CO ₂ encontradas na literatura para os LIs	27
Tabela 5 Média de LI e do CO ₂ capturado e erros referentes às replicatas	28
Tabela 6 Valores de densidade e viscosidade encontradas para os LIs	29
Tabela 7 Valores de densidade e viscosidades encontradas na literatura para os LIs	29
Tabela 8 Valores de $\Delta\bar{H}$, $\Delta\bar{G}$ e $\Delta\bar{S}$ calculadas para os LIs na presença de CO ₂	31
Tabela 9 Interações coulômbicas para os LIs	31
Tabela 10 Interações de Lennard-Jones para os LIs	32
Tabela 11 Somatória das interações dos LIs	32
Tabela 12 Valores da constante dielétrica para os LIs puros e na presença de CO ₂	34

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	1
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
1. EMISSÃO DE CO ₂	3
2. TECNOLOGIAS PARA CAPTURA DE CO ₂	6
3. LÍQUIDOS IÔNICOS	8
3.1 DEFINIÇÃO E PROPRIEDADES	8
3.2. HISTÓRICO DOS LIs	10
3.3 LI PARA CAPTURA DE CO ₂	13
4. CÁLCULO COMPUTACIONAL.....	15
4.1 DINÂMICA MOLECULAR CLÁSSICA	15
4.2 TEORIA DO FUNCIONAL DE DENSIDADE (DFT)	17
4.3 TEORIA QUÂNTICA DE ÁTOMOS EM MOLÉCULAS (QTAIM).....	18
METODOLOGIA	20
1. PARTE EXPERIMENTAL.....	20
2. PARTE TEÓRICA	21
RESULTADOS E DISCUSSÕES	27
1. PARTE EXPERIMENTAL.....	27
2. SIMULAÇÕES.....	29
CONSIDERAÇÕES FINAIS	36
REFERÊNCIAS	37

INTRODUÇÃO

A revolução industrial foi um período marcado pelo intenso aumento na produção manufatureira, sendo possível, dentre outros motivos, devido à utilização de combustíveis fósseis como fonte de energia (LEUNG; CARAMANNA; MAROTO-VALER, 2014). A partir dessa época, houve uma elevação na degradação ambiental e na emissão de gases poluentes provenientes da queima desses combustíveis (YU, 2004).

A intensa emissão de gases poluentes tem intensificado o efeito estufa e, conseqüentemente, aumentando a temperatura global. Diante disso, a partir da década de 70, surgiram iniciativas governamentais a fim de reduzir a emissão de gases poluentes na atmosfera utilizando-se de fontes renováveis de energia e de tecnologias de captura desses gases (SONGOLZADEH et al., 2014).

A captura e armazenamento de carbono (CCS) é uma das tecnologias existentes para diminuir a emissão de CO₂ proveniente de combustíveis fósseis para a atmosfera. Os métodos de captura de CO₂ podem ser por meio de membranas seletivas, separação criogênica, adsorção e absorção.

O grupo mais utilizado em captura de CO₂ por absorção é a monoetanolamina (MEA) porém a MEA possui alta corrosão de equipamentos, elevada pressão de vapor e é necessária uma grande quantidade de energia de regeneração. Essas desvantagens tornam o processo ineficiente. Diante disso, os líquidos iônicos têm recebido bastante atenção devido às suas propriedades físico-químicas, tais como alta estabilidade térmica, baixa pressão de vapor e as inúmeras variações de cátions e ânions.

Os líquidos iônicos (LI) são normalmente definidos como sais, com baixo ponto de fusão, compostos completamente por íons. As características dos LIs permitem que sejam usados como potenciais solventes e catalisadores (WERNER; HAUMANN; WASSERSCHEID, 2010). Além disso, os LIs podem ser utilizados para a captura de CO₂. O processo requer menor energia pois a absorção se dá, muitas vezes, através da fisissorção que envolve fraca associação entre o LI e o CO₂ e conseqüentemente uma menor energia de regeneração é requerida.

O objetivo desse trabalho é estudar o mecanismo de captura de CO₂ realizada por alguns líquidos iônicos. Para isso foi realizado experimento de captura de CO₂ utilizando-se o líquido iônico BmimCl para verificar o seu potencial de captura de CO₂. Na parte teórica foram realizados cálculos de Dinâmica Molecular a fim de verificar as forças intermoleculares

estabelecidas pelos LI BmimCl, BmimBr e Bmim[PF₆] com o CO₂ e analisar a influência dos substituintes com o cátion Bmim.

Este trabalho está dividido da seguinte forma:

O capítulo inicial trata de revisão bibliográfica, que foi dividido em alguns subcapítulos. O primeiro é sobre o excesso de emissão de gases poluentes tendo como principal o CO₂. Posteriormente foi realizada uma revisão literária a respeito de alguns métodos de captura de CO₂. O segundo subcapítulo, a respeito dos LI, abordando: definição, propriedades, histórico e a sua utilização para a captura de gases. O último envolve os cálculos computacionais.

O segundo aborda as metodologias, apresentando como foram desenvolvidas a parte experimental e a parte teórica, tal como as condições de sua realização e os programas computacionais utilizados.

Um outro capítulo, contendo os resultados e discussões, inclusive com gráficos, tabelas e imagens obtidos a partir das propriedades calculadas.

No último capítulo consta a conclusão e as devidas considerações a respeito do realizado.

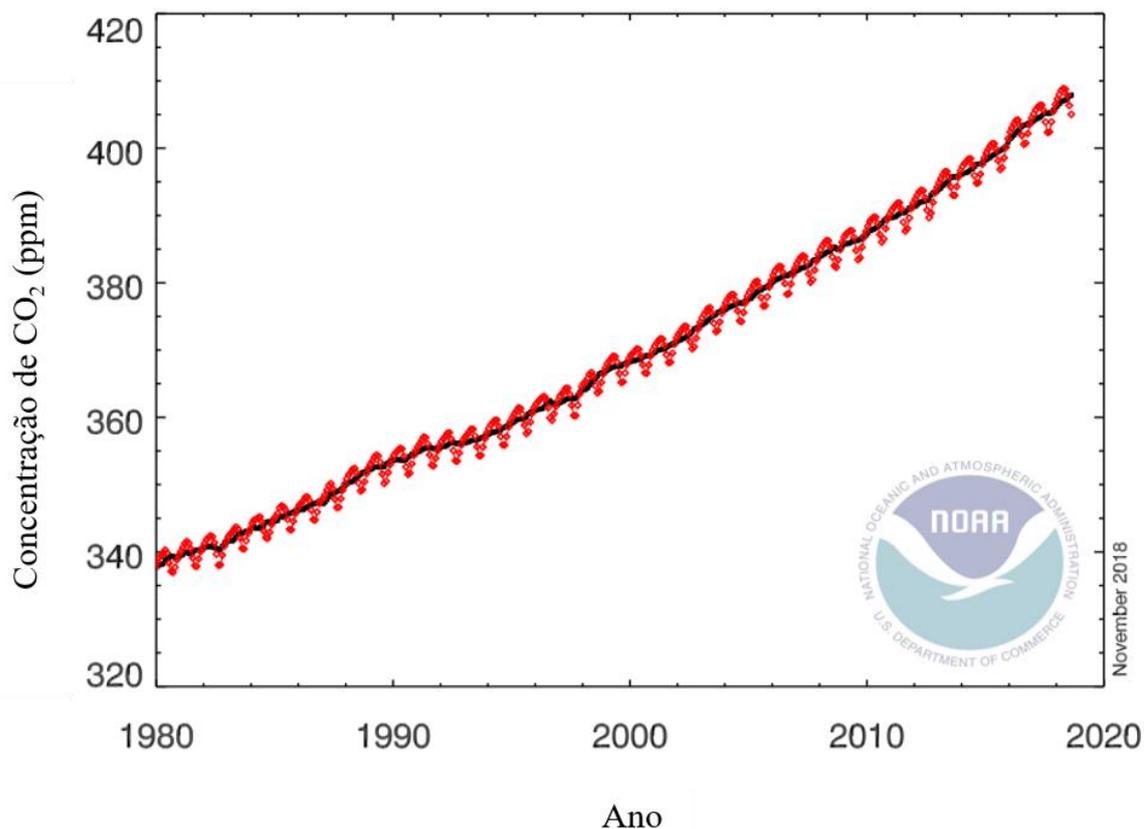
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1. EMISSÃO DE CO₂

Durante a revolução industrial, caracterizada pela mecanização dos sistemas de produção, utilizou-se como fonte de energia combustíveis fósseis como o petróleo, o gás natural e o carvão (LEUNG; CARAMANNA; MAROTO-VALER, 2014). Nesse período, devido ao aumento na produção de mercadorias, houve uma intensificação na degradação ambiental e na produção de gases, como o dióxido de carbono (CO₂), proveniente da queima desses combustíveis (YU, 2004).

Pesquisadores têm observado que, quando comparado a era pré-industrial, a emissão de gases presentes na atmosfera - que agravam o efeito estufa - tem aumentado consideravelmente. Em 2018, a concentração de CO₂ (406ppm) foi 20% maior que dos anos 80, ou seja, um crescimento de aproximadamente 2ppm/ano. O gráfico abaixo mostra a emissão mundial de CO₂ de 1980 a 2018 (ESRL).

Gráfico 1: Emissão mundial de CO₂ nos anos de 1980 a 2018.



Fonte: (ESRL)

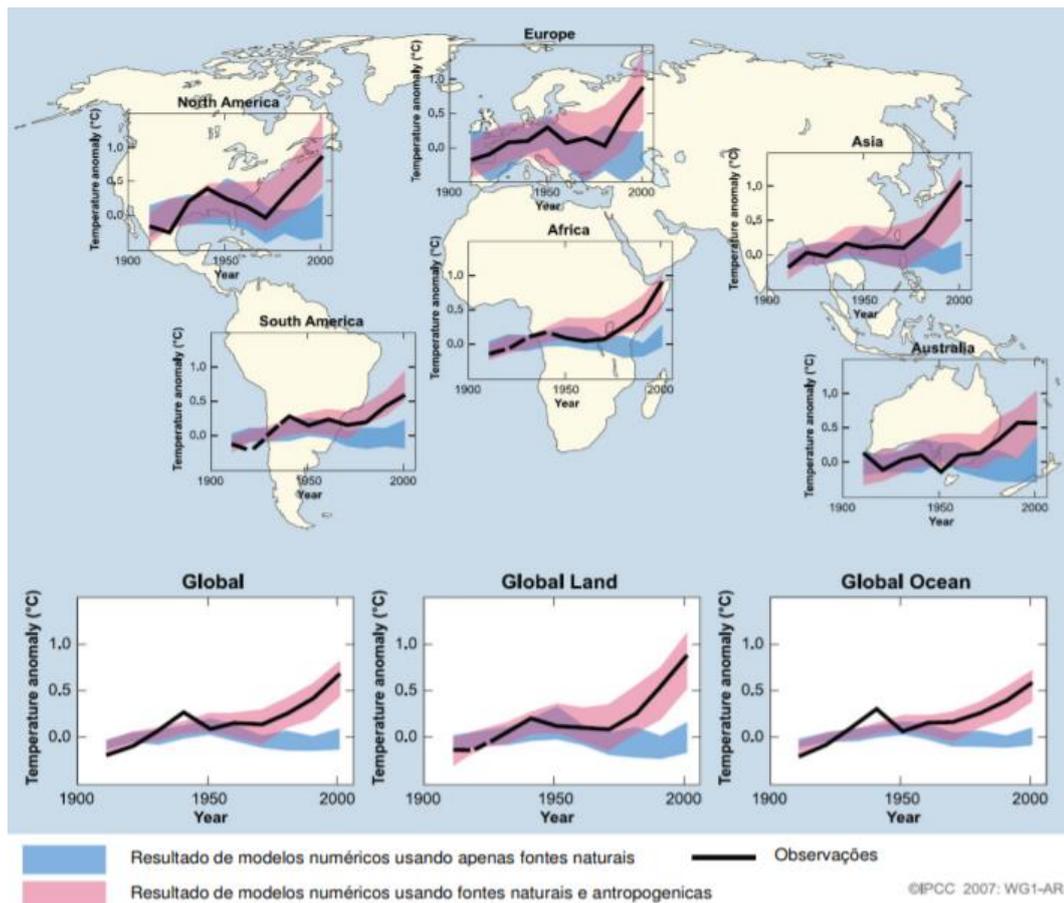
A mudança climática é um processo natural, porém, em decorrência da velocidade e a intensidade com que está ocorrendo, tem sido objeto de preocupação de cientistas e líderes mundiais nas últimas décadas. Essa mudança climática, deve-se, especialmente, a grande quantidade de gases presentes na atmosfera, que tem agravado o efeito estufa. Gases como o CO₂ absorvem parte da radiação infravermelha, emitida, principalmente, pela superfície terrestre, e dificultam seu escape para o espaço, aumentando a temperatura do planeta. O *Third Assessment Report* do Painel Intergovernamental para Mudanças Climáticas-IPCC de 2001 confirmou um aumento da temperatura média global em 0,6°C ao longo do século XX (IPCC, 2001).

A mudança climática pode estar ocorrendo devido à processos internos e/ou forças externas. Algumas influências internas, como mudanças na radiação solar, ocorrem naturalmente e contribuem com o clima. As forças externas, no entanto, como a mudança da composição da atmosfera, que teve início com a revolução industrial, é resultado da atividade antropogênica.

De acordo com o relatório IPCC de 2007, a atividade humana, proveniente, principalmente, da queima de combustíveis fósseis que conduzem à emissão de gases, é uma das causas do aquecimento global (IPCC, 2007). Dentre os principais gases emitidos encontram-se o dióxido de carbono (CO₂), monóxido de carbono (CO), óxido nitroso (N₂O), metano (CH₄) e compostos orgânicos voláteis, sendo o CO₂ o principal responsável, representando cerca de 58% da emissão mundial (IEA 2017).

A figura a seguir ilustra um modelo de evolução de temperatura nos continentes considerando fontes naturais e antropogênicas. Observa-se que o aumento de temperatura está ligado principalmente a questões antropogênicas.

Figura 1: Evolução da temperatura segundo dados do IPCC 2007.



Fonte: IPCC 2007 WG1-AR4

Além da elevação da temperatura global, o relatório do IPCC aponta um aumento do nível do mar decorrente da expansão volumétrica associada ao degelo parcial das geleiras e das calotas polares; a diminuição da disponibilidade de água em zonas semiáridas, em especial em regiões subtropicais; a redução de produtividade agrícola nos trópicos e subtropicais; o aumento da incidência de mortalidade por estresse gerado pelo calor e do número de pessoas expostas a doenças transmissíveis por vetores e pela água (IPCC, 2007).

Diante das mudanças climáticas, a partir da década de 70, surgiram iniciativas governamentais como o Protocolo de Kyoto, Declaração de Copenhague e Acordo de Paris com o objetivo de reduzir a emissão de poluentes na atmosfera (ONU, 2018).

A redução de gases pode ser feita através da melhoria da eficiência energética, aumento de tecnologias renováveis e o surgimento de novas tecnologias para a captura de gases (PLASYNSKI, S; CHEN, Z., 2000), (SONG, 2002).

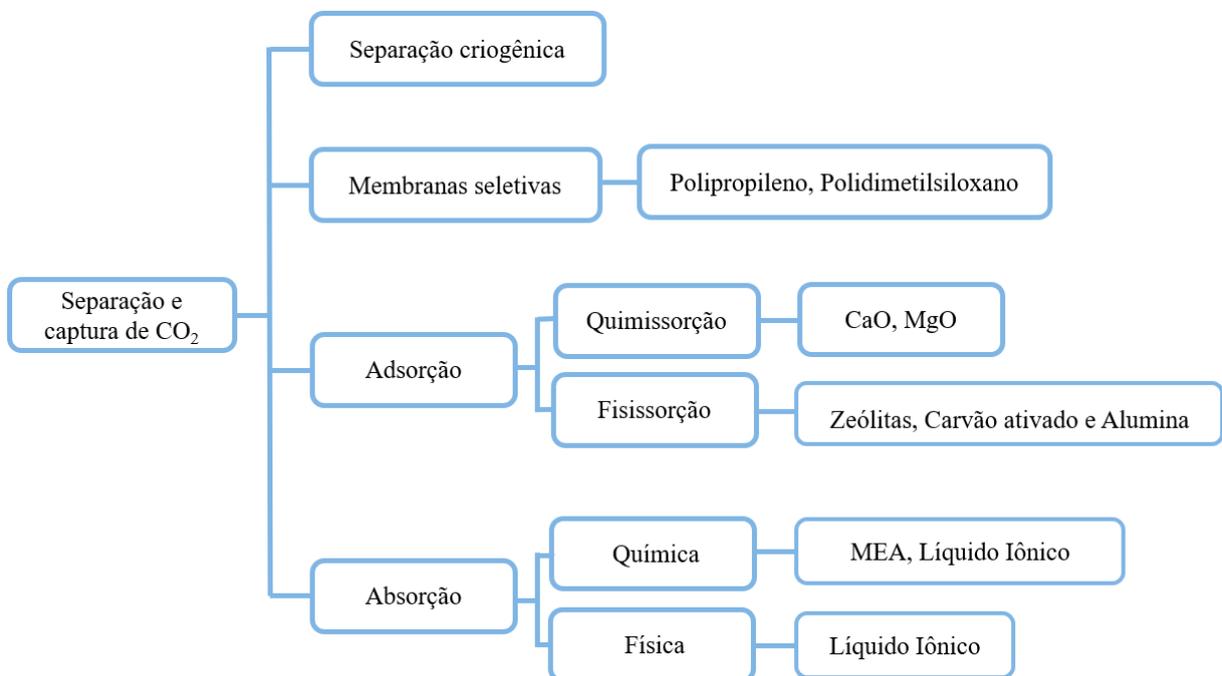
2. TECNOLOGIAS PARA CAPTURA DE CO₂

A captura e armazenamento de carbono (CCS) é uma estratégia crucial para diminuir a emissão de CO₂ proveniente de combustíveis fósseis para a atmosfera. Além disso, o CO₂ quando separado dos gases de combustão pode ser utilizado em reservatórios de petróleo. O CO₂ injetado auxilia a manter a alta pressão do reservatório. (HERZOG; HATTON; MELDON, 2009; PIRES et al., 2011).

CCS é um processo que tem como objetivo reduzir a liberação de CO₂ para a atmosfera (LEUNG; CARAMANNA; MAROTO-VALER, 2014). Consiste, basicamente, em três etapas: separação do CO₂, transporte e armazenamento.

Os métodos de captura de CO₂ podem ser feitos por meio de membranas seletivas, separação criogênica, adsorção e absorção, como apresentados na figura seguinte:

Figura 2: Tecnologias para a separação de CO₂.



Fonte: Figura modificada (SONGOLZADEH et al., 2014)

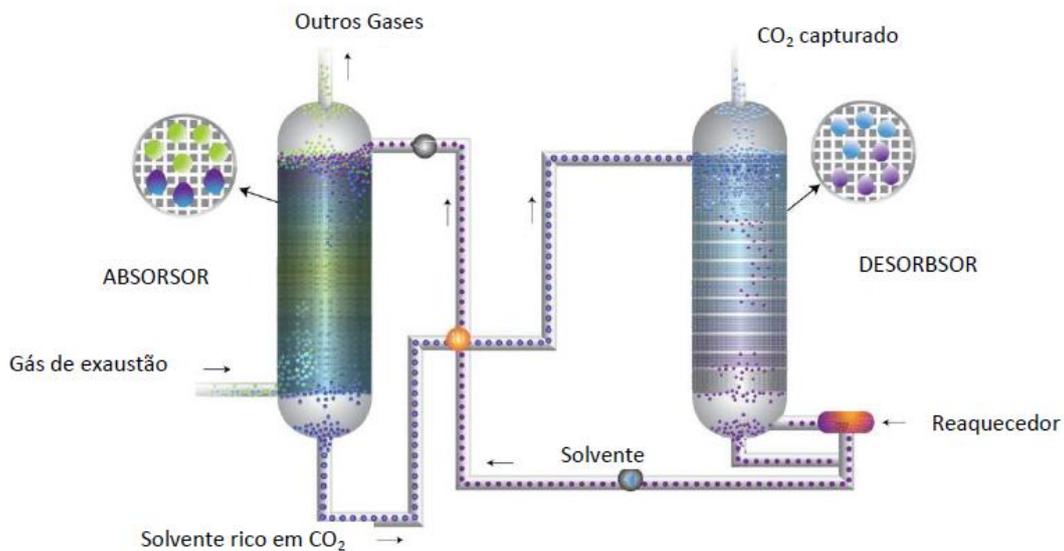
Separação criogênica é um método que utiliza baixas temperaturas para a captura de CO₂ por uma série de etapas de compactação, resfriamento e expansão. A desvantagem desse processo são as grandes quantidade de energia necessária para fornecer a refrigeração.

O método de separação por membrana é um processo contínuo realizado através da difusão do gás através da membrana, não havendo interação química.

Na adsorção utiliza-se solventes sólidos com grande área superficial, alta seletividade e com grande capacidade de regeneração. Nela o CO_2 é adsorvido no solvente e com a redução da pressão ou aumento da temperatura ocorre a dessorção do gás e o CO_2 é capturado.

Na absorção o componente desejado na mistura do gás é dissolvido em um solvente. Nela, o gás de combustão (contendo CO_2) é resfriado e alimentado à coluna de absorção onde o solvente absorve CO_2 . A solução rica em CO_2 é aquecida e em seguida, vai para outra coluna para a liberação do CO_2 . Então, o CO_2 liberado é comprimido e a solução absorvente regenerada é resfriada e reciclada para a coluna absorvente. O processo está ilustrado na imagem abaixo.

Figura 3: Processo de recuperação de CO_2 utilizando absorção.



Fonte: (GASPAR, 2014)

O grupo mais importante e utilizado em captura de CO_2 por quimissorção são as alcanolaminas, porém suas desvantagens tais como a corrosão de equipamentos e a alta energia requerida para a regeneração do solvente tornam o processo pouco eficiente. Além das alcanolaminas utiliza-se também aminoácidos, amônia, piperazina e líquidos iônicos.

Recentemente, os líquidos iônicos têm recebido bastante atenção devido às propriedades físico-químicas e às inúmeras combinações possíveis de íons podendo ser uma alternativa mais viável para a captura de CO_2 . Para facilitar a compreensão acerca da importância dessa classe de solventes, a seguir serão expostos alguns aspectos gerais sobre os LIs e suas aplicações em captura de CO_2 .

3. LÍQUIDOS IÔNICOS

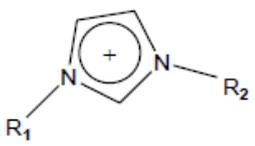
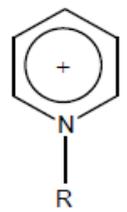
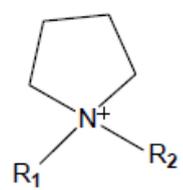
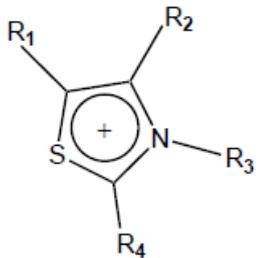
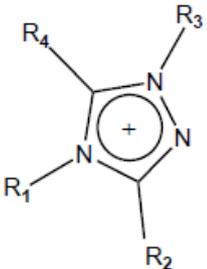
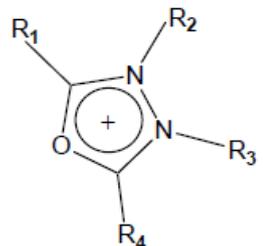
3.1 DEFINIÇÃO E PROPRIEDADES

Os líquidos iônicos (LI) são normalmente definidos como sais, com ponto de fusão abaixo de 100°C, compostos completamente por íons. Apresentam baixa pressão de vapor e podem dissolver uma grande variedade de compostos orgânicos e inorgânicos. (WERNER; HAUMANN; WASSERSCHIED, 2010)

Como uma classe não-convencional de solventes, os líquidos iônicos estão tornando-se cada vez mais importantes. Propriedades como a densidade, o ponto de fusão, a miscibilidade em água, a viscosidade, a polaridade, o caráter ácido/básico e a habilidade de coordenação podem ser obtidas pela seleção adequada do cátion e/ou do ânion. Além disso, os LI apresentam alta estabilidade térmica e baixa pressão de vapor. Essas características, além de vantagens como a facilidade de contenção, recuperação de produtos e capacidade de reciclagem, permitem que os LIs sejam usados como solventes, substituindo os solventes orgânicos voláteis (VOS) em uma grande variedade de processos químicos industriais.

Na figura seguinte, alguns cátions e ânions presentes nos LIs e, na tabela seguinte, propriedades de alguns LIs:

Figura 4: Exemplos de cátions e ânions comuns nas estruturas de LI.

Cátions		
Amônio $[NR_xH_{(4-x)}]^+$	Sulfônio $[PR_xH_{(4-x)}]^+$	Fosfônio $[SR_xH_{(3-x)}]^+$
Imidazólio 	Piridínio 	Pirrolidínio 
Tiazólio 	Triazólio 	Oxazólio 
R, R ₁ , R ₂ , R ₃ , R ₄ = H, alquil...		
Ânions		
NO_3^-	PF_6^-	$Al_2Cl_7^-$
BF_4^-	F^-, Cl^-, Br^-	$Al_3Cl_{10}^-$

Fonte: (SATO, 2011)

Tabela 1: Propriedades LIs a 30°C.

Líquidos Iônicos	Massa molar (g.mol ⁻¹)	Densidade (g.cm ⁻³)	Viscosidade (cP)	Ponto de fusão (K)	Referências
Bmim[PF ₆]	284,18 ¹	1,3443 ²	199,7 ³	265,15 ⁴	(sigmaaldrich) ¹ (KILARU; CONDEMARIN; SCOVAZZO, 2008) ² (QI et al., 2008) ³ (CARDA-BROCH; BERTHOD; ARMSTRONG, 2003) ⁴
BmimCl	174,671 ¹	1,10 ²	3950 ³	338,15 ²	(sigmaaldrich) ¹ (BERTHOD; RUIZ- ÁNGEL; CARDA- BROCH, 2008) ² (KUANG; ZHANG; WANG, 2007) ³
BmimBr	219,12 ¹	1,30 ^{2*}	150 ^{2*}	338-348 ³	(sigmaaldrich) ¹ (TSHIBANGU; NDWANDWE; DIKIO, 2001) ² (chemspider) ³

*Observação: os valores de densidade e viscosidade do BmimBr são valores aproximados retirados das tabelas referentes a temperatura de 30°C

3.2. HISTÓRICO DOS LIs

O primeiro relato a respeito dos líquidos iônicos foi feito em 1914 por Paul Walden. Walden obteve o nitrato de etilamônio (EAN), um sal fundido a temperatura ambiente (RTILs), neutralizando etilamina com ácido nítrico (HNO₃) concentrado. Observou que o EAN possuía algumas propriedades físicas similares as da água: translúcido e inodoro, e possuía uma viscosidade relativamente alta com ponto de fusão de 12°C. Além disso, a condutividade de EAN era similar a de uma composição formada unicamente por ânions e cations. (WALDEN; MOLEKULARGR, 1914)

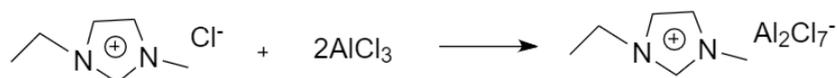
Em 1951, Hurley e Wier sintetizaram outro líquido iônico, o cloreto-brometo de N-etilpiridínio. Os líquidos iônicos sintetizados nessa época foram considerados de primeira geração, porém sua natureza higroscópica restringiu o seu avanço. (HURLEY; WIER, 1951).

Nos anos 80, Seddon et al. começaram a utilizar os LIs como solventes polares para estudos de eletroquímica e espectroscopia de metais de transição complexos. Os LIs permanecem líquidos a uma temperatura de 200-300°C e praticamente não possuem pressão de vapor, podendo ser utilizados como solventes verdes e podem substituir solventes orgânicos voláteis em diversas reações químicas (APPLEBY et al., 1986).

Nessa década, ocorreu o primeiro estudo computacional envolvendo o cátion dialquilimidazólio (WILKES et al., 1982). Após esse estudo, ocorreram diversos cálculos de mecânica quântica (QM) utilizando métodos *ab initio*, enfatizando as interações cátion-ânion e propriedades espectroscópicas do LI.

Posteriormente, em 1992, Wilkes e Zaworotko prepararam um líquido iônico estável na presença do ar e da umidade utilizando-se o cloreto de 1-etil-3-metilimidazólio (EmiCl) com cloreto de alumínio gerando o cloroaluminato de acordo com o Esquema 1 mostrado a seguir.

Esquema 1: Reação do cátion 1-etil-3-metilimidazólio gerando um líquido iônico com p.f.= -80°C.



Fonte: A autora (2018)

Esses LIs foram considerados de segunda geração, denominados como estáveis em água e ar e atraíram bastante atenção em diferentes campos da ciência. Diante dessa descoberta, os LIs começaram a ser aplicados como solventes e catalisadores na síntese orgânica (WILKES; ZAWOROTKO, 1992).

Welton utilizou os LIs como solventes em síntese e catálise. Ele concentrou seu estudo sobre a interação de LIs com espécies de soluto e tentou substituir solventes ambientalmente prejudiciais (WELTON, 1999).

Jessop et al. indicaram que os grupos funcionais podem ser incorporados em LIs e fazê-los comportar-se não apenas como um meio de reação mas também como um reagente ou catalisador em algumas reações ou processos. Este grupo de LIs foi nomeado como LI de tarefa específica (JESSOP et al., 2005).

Ao longo dos anos 2000 começaram a surgir as primeiras simulações envolvendo esses sistemas. Após esse ano, surgiu uma considerável explosão de interesse desses sistemas na química computacional. Um dos primeiros modelos foi desenvolvido por Hanke e Lynden-Bell, onde foram comparadas modelagens de moléculas rígidas (HANKE; ATAMAS; LYNDEN-

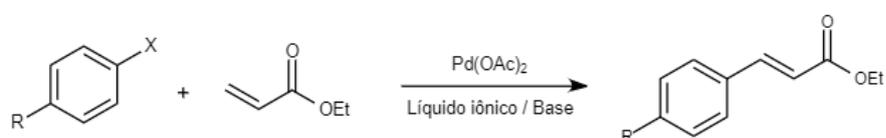
BELL, 2002). Posteriormente foram surgindo novas pesquisas utilizando-se diversos tipos de LIs com diferentes campos de forças. Em 2017 Izgorodina et al. deram uma visão global em como prever propriedades energéticas e espectroscópicas utilizando métodos empíricos e quânticos (IZGORODINA et al., 2017).

O potencial de líquidos iônicos para novas tecnologias químicas está começando a ser reconhecido devido a sua aplicação em diversas áreas. Apesar de serem mais utilizados como solventes e catalisadores em diversas reações, os LIs também têm aplicação em células solares, células combustíveis, capacitores e eletrólito para baterias.

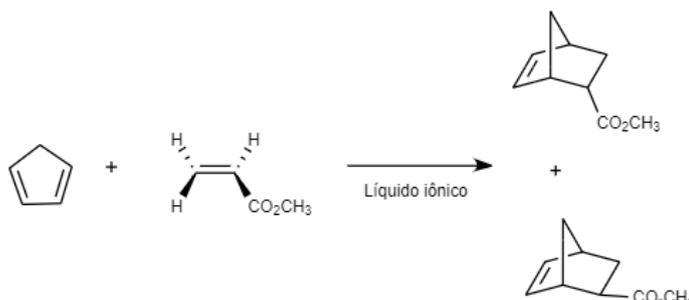
Alguns exemplos de reações envolvendo LIs estão apresentadas no Esquema abaixo.

Esquema 2: Reações envolvendo Líquidos Iônicos.

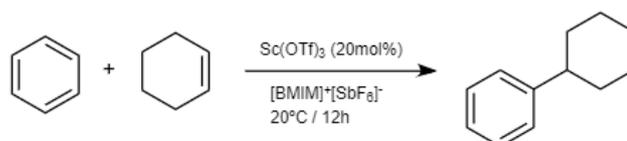
Reações de Heck de haletos de arilas em líquido iônico



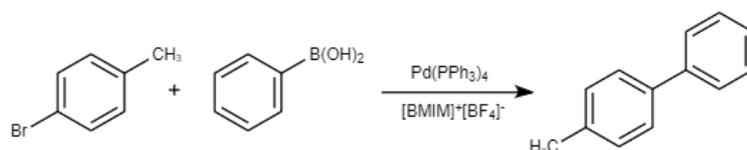
Reações de Diels-Alder entre o ciclopenteno e o acrilato de metila



Reações de Alquilação de Friedel-Crafts



Reação de Suzuki



Fonte: A autora (2018)

Além dessas aplicações, os LI podem ser utilizados para a absorção de gases poluentes como o CO_2 e SO_2 . O mecanismo de captura é muitas vezes baseado na fisissorção (podendo ser por quimissorção) envolvendo fraca associação entre o líquido iônico e moléculas de CO_2 . Em vista disso, uma das vantagens da utilização de LI é a baixa quantidade de energia necessária para a regeneração de solventes (D'ALESSANDRO; SMIT; LONG, 2010).

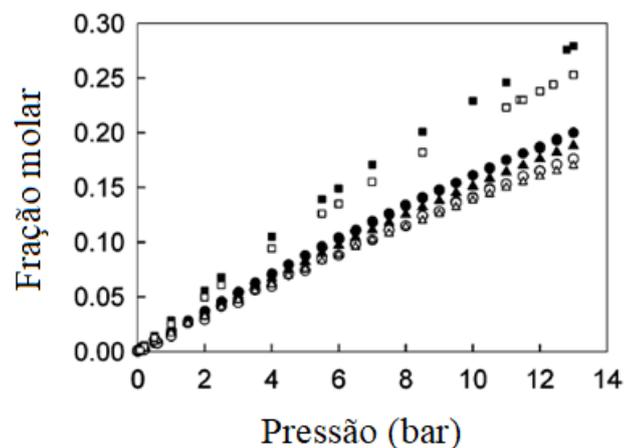
3.3 LI PARA CAPTURA DE CO_2

A primeira medida de solubilidade de CO_2 utilizando LI foi feita em 1999 (BLANCHARD et al., 1999). Posteriormente, surgiram inúmeros estudos com diversos tipos de LI e foi observado que a capacidade de solubilidade depende, principalmente, do tipo de ânion utilizado.

Kazarian et al analisaram misturas de CO_2 com hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazólio ($\text{Bmim}[\text{PF}_6]$) e tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio ($\text{Bmim}[\text{BF}_4]$). Utilizando espectroscopia ATR-IR, encontraram evidências de uma interação entre o CO_2 e os ânions do LI. Exploraram soluções de LI em água que confirmaram, ainda, a importância da interação, neste caso, via ligação de hidrogênio, do soluto com o ânion (CAMMARATA et al., 2001; KAZARIAN; BRISCOE; WELTON, 2000).

Cadena et al. realizaram um estudo utilizando o cátion imidazólio. Os resultados mostraram que a solubilidade do CO_2 é mais afetada pela natureza do ânion. No gráfico abaixo, são apresentados os resultados obtidos da quantidade de CO_2 absorvida para diversos líquidos iônicos variando-se a pressão (CADENA et al., 2004).

Gráfico 2: Solubilidade do CO_2 em $[\text{emim}][\text{Tf}_2\text{N}]$, ■; $[\text{Emmim}][\text{Tf}_2\text{N}]$, □; $[\text{Bmim}][\text{PF}_6]$, ●; $[\text{Bmmim}][\text{PF}_6]$, ○; $[\text{Bmim}][\text{BF}_4]$, ▲; $[\text{Bmmim}][\text{BF}_4]$, △ a 25°C.



Fonte: (CADENA et al., 2004)

A Tabela abaixo contém alguns dados de solubilidade de CO₂ utilizando imidazólio.

Tabela 2: Dados de solubilidade de CO₂ utilizando imidazólio.

Líquido iônico	T(K)	P(bar)	χ_{CO_2}	Referências
Emim[BF ₄]	298,15	8,75	0,106	(KIM et al., 2005)
Emim[EtSO ₄]	333	94,61	0,4570	(BLANCHARD; GU; BRENNECKE, 2001)
Bmim[PF ₆]	303	10	0,1662	(SÁNCHEZ, 2008)
Bmim[PF ₆]	333	10	0,1012	(SÁNCHEZ, 2008)
Bmim[BF ₄]	303	10	0,1461	(SÁNCHEZ, 2008)
Bmim[BF ₄]	333	10	0,0895	(SÁNCHEZ, 2008)
Bmim[SCN]	303	10	0,0978	(SÁNCHEZ, 2008)
Bmim[SCN]	333	10	0,0661	(SÁNCHEZ, 2008)

Fonte: tabela modificada (TORRALBA-CALLEJA; SKINNER; GUTIÉRREZ-TAUSTE, 2013)

Uma das vantagens do LI está na simplicidade de sua sintetização e na possibilidade de se alterar as propriedades por meio da troca do ânion. O cátion permite o LI ser líquido a temperatura ambiente, porém o ânion controla as propriedades como solubilidade e estabilidade com relação a umidade. Os LIs possuem capacidade de promover reações químicas a temperatura ambiente simplificando processos e reduzindo a quantidade de energia necessária. Entretanto, o preço desses solventes, torna seu uso menos atraente.

Com o intuito de familiarizar o leitor com os métodos químico-computacionais aplicados neste trabalho, foi feita uma breve introdução aos modelos baseados na Mecânica Quântica e equações de movimento da Dinâmica Molecular Clássica.

4. CÁLCULO COMPUTACIONAL

4.1 DINÂMICA MOLECULAR CLÁSSICA

A metodologia da dinâmica molecular (DM) é fundamentada nos princípios da mecânica clássica. Nela as moléculas são tratadas como uma coleção de átomos descritos como esferas rígidas governados por forças newtonianas e/ou eletrostáticas, tal que se pode obter informações acerca do comportamento dinâmico microscópico, dependente do tempo, das cargas e das dimensões dos átomos que compõem o sistema. Então, classicamente para um sistema atômico, pode-se inferir que a equação (1) deva ser obedecida:

$$F_i(t) = m_i a_i \quad (1)$$

onde F_i é a força que atua sobre cada partícula do sistema em um instante de tempo t , e a_i é a aceleração da partícula i de massa m_i . Logo, a força também pode ser representada pelo gradiente da energia potencial:

$$F_i = -\nabla_i V \quad (2)$$

$$F_i = -\frac{\partial V(r_i)}{\partial \vec{r}_i} \quad (3)$$

Combinando a equação 1 com a 3 tem-se que:

$$-\frac{dV_i}{dr_i} = m_i \frac{d^2 r_i}{dt^2} \quad (4)$$

Um conjunto dos potenciais de interação entre as partículas e o conjunto de equações que regem seus respectivos movimentos e liberdades é conhecido como “campo de força”; este permite que a energia potencial total do sistema, $V(\mathbf{r})$, seja calculada a partir da estrutura tridimensional (3D) do sistema (NAMBA; DA SILVA; DA SILVA, 2008). A energia potencial pode ser decomposta em interações de átomos ligados (comprimentos e ângulos de ligação, ângulos diedros) e os termos para átomos não ligados (interações de van der Waals e de Coulomb) (EDUARDO; PRADO, 2006).

$$V_{ligados} = \sum V_l + \sum V_a + \sum V_d \quad (5)$$

V_l é a energia de estiramento da ligação e V_a é a energia de deformação angular. Ambas podem ser representadas por um potencial harmônico. V_d é a energia de deformação dos diedros e é dividida em diedros próprios (V_{dp}) e diedros próprios com função de Ryckaert-Bellemans (V_{RB}):

$$V_l(r_{ij}) = \frac{1}{2}k_l(r_{ij} - r_{eq})^2 \quad (6)$$

$$V_a(\phi_{ijk}) = \frac{1}{2}k_a(\phi_{ijk} - \phi_{eq})^2 \quad (7)$$

$$V_d = V_{dp} + V_{RB} \quad (8)$$

$$V_{dp}(\phi_{ijkl}) = k_a(1 + \cos(n\phi - \phi_{eq})) \quad (9)$$

$$V_{RB}(\phi_{ijkl}) = \sum C_n (\cos(\psi))^n \quad (10)$$

onde k_l é a constante de força da ligação, r_{ij} é a distância entre os dois átomos e r_{eq} é a distância de equilíbrio. k_a é a constante da força angular, ϕ_{ijk} é o ângulo formado entre os átomos i-j-k e ϕ_{eq} é o ângulo de equilíbrio. n é um valor inteiro, ϕ_{ijkl} é o ângulo diedro entre os planos formado pelos átomos i-j-k e j-k-l e C_n é o coeficiente multiplicativo e $\psi = \phi - 180^\circ$

As interações entre pares de átomos não ligados covalentemente (i, j) são descritas pela interação de van der Waals e as interações coulômbicas.

$$V_{n\grave{a}o-ligados} = \sum V_{vdW} + \sum V_c \quad (11)$$

V_{vdW} representa a energia das interações de van der Waals e V_c representa as energias de atração ou repulsão eletrostática entre duas cargas.

Para as interações de van der Waals utiliza-se o potencial de Lennard-Jones:

$$V_{vdW} = 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (12)$$

onde σ_{ij} é o diâmetro e ϵ_{ij} é a profundidade do potencial da interação entre os átomos.

V_c representa as interações coulômbicas:

$$V_c = \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r r_{ij}} \quad (13)$$

q_i e q_j correspondem às cargas de cada átomo, ϵ_0 a permissividade dielétrica do vácuo e ϵ_r , a constante dielétrica relativa do meio.

A escolha do campo de força depende do sistema a ser estudado e das propriedades que serão investigadas. Alguns exemplos são AMBER(WEINER et al., 1984), GROMOS (VAN GUNSTEREN; BERENDSEN, 1987), OPLS (JORGENSEN; TIRADO-RIVES, 1988) e OPLS AA (JORGENSEN; MAXWELL; TIRADO-RIVES, 1996).

A principal limitação da DM é o fato de que propriedades quânticas, dependentes da configuração do sistema, não podem ser determinadas.

4.2 TEORIA DO FUNCIONAL DE DENSIDADE (DFT)

A mecânica quântica teve início em 1926 com a equação de Schrödinger:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (14)$$

O Hamiltoniano \hat{H} descrito como:

$$\hat{H} = \hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{nn} \quad (15)$$

onde \hat{T}_n a energia cinética dos núcleos; \hat{T}_e a energia cinética dos elétrons; \hat{V}_{ee} a energia potencial de interação (repulsão) elétron-elétron; \hat{V}_{ne} a energia potencial de interação (atração) núcleo-elétron; \hat{V}_{nn} a energia potencial de interação (repulsão) núcleo-núcleo.

Essa equação determina a função de onda de um sistema contendo informações para determinar o estado do sistema. Porém para sistemas grandes, torna-se impossível resolver a equação tornando-se necessário realizar algumas aproximações. A primeira delas foi a de Born-Oppenheimer. Considerou-se que como a massa do núcleo é muito maior que a do elétron, a

diferença entre os *momenta* dos núcleos com relação aos elétrons é tal que o termo de energia cinética nuclear pode ser negligenciado em comparação termo de energia cinética eletrônica. Portanto a equação, após a separação dos termos eletrônicos, passa a ser:

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ne} \quad (16)$$

Apesar da simplificação, a resolução ainda é trabalhosa.

Na década de 60 surgiu a teoria do funcional de densidade (DFT) (HOHENBERG; KOHN, 1964). Kohn e Hohenberg demonstraram que a densidade eletrônica contém as informações que podem ser obtidas pela função de onda para muitas partículas. A DFT consiste em descrever essas equações em termos de densidade eletrônica das partículas, ρ :

$$E(\rho) = T_e(\rho) + U_{ee}(\rho) + V_{ne}(\rho) \quad (17)$$

em que U_{ee} é energia de interação elétron-elétron.

A DFT tem como variável básica a densidade eletrônica do sistema, ou seja, uma propriedade observável do sistema. Além disso é um método que possui o menor custo computacional comparado a outros métodos tais como interação de configuração e teoria da perturbação de muitos corpos.

4.3 TEORIA QUÂNTICA DE ÁTOMOS EM MOLÉCULAS (QTAIM)

A Teoria Quântica de Átomos em Moléculas (QTAIM)(BADER, 1980) é uma ferramenta da mecânica quântica que calcula propriedades da molécula através da soma das contribuições de cada átomo.

Em 1991, R.F.W. Bader criou um método para estudar a estrutura eletrônica eficiente na caracterização de interações *intra* e intermoleculares, a teoria quântica de átomos em moléculas (BADER, 1991).

Na QTAIM, as propriedades observáveis contidas na densidade eletrônica molecular são utilizadas para determinar a topologia molecular através do vetor gradiente $\nabla\rho$. A partir da sequência de vetores gradientes são obtidas as trajetórias ou linhas de contorno da densidade eletrônica. As trajetórias são formadas a partir dos pontos críticos de ligação (BCP - bond

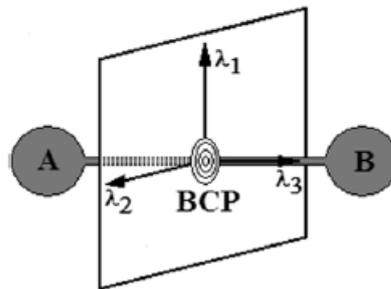
critical point). Quando duas trajetórias são formadas a partir de um BCP ocorrem as chamadas linhas interatômicas ou trajetórias de ligação e admite-se que ocorre uma ligação química.

A localização do BCP é feita através do Laplaciano da densidade eletrônica $\nabla^2\rho$:

$$\nabla^2\rho = \Delta\rho = \frac{\delta^2\rho}{\delta x^2} + \frac{\delta^2\rho}{\delta y^2} + \frac{\delta^2\rho}{\delta z^2} = \lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3 \quad (18)$$

onde λ_1, λ_2 e λ_3 são os autovalores orientados de acordo com a imagem abaixo.

Figura 5: Ilustração esquemática do BCP entre dois átomos A e B e a orientação tridimensional (x,y,z) das elipçidades λ_1, λ_2 e λ_3 .



Fonte: (OLIVEIRA; ARAÚJO, 2010)

Se λ_1 possuir um valor muito alto, o caráter da ligação é π , enquanto que $\lambda_2 = \lambda_3$ indica um formato “cilíndrico” de distribuição de densidade eletrônica e, conseqüentemente, uma seção circunferencial; conseqüentemente, se a distribuição de densidade eletrônica apresenta seção circunferencial, o ponto crítico apresenta elipticidade nula, descrevendo ligação simples.

O sinal do laplaciano descreve a concentração de densidade eletrônica em um determinado ponto. Se $\nabla^2\rho > 0$, a densidade eletrônica se acumula nas bacias atratoras (átomos, no modelo topológico), indicando interações iônicas ou forças intermoleculares de baixa ou média intensidade. Já nos casos onde $\nabla^2\rho < 0$, o ponto crítico de ligação descreve ligações covalentes ou ligações de hidrogênio fortes.

A QTAIM tem sido bastante utilizada para descrever a localização e o comportamento em uma ligação química.

METODOLOGIA

1. PARTE EXPERIMENTAL

Materiais utilizados:

- Balão de festa
- Seringa com agulha
- Parafilm
- Pipeta Pasteur de plástico
- Rolha de borracha
- Balão de fundo redondo 50ml
- Béquer
- Kitassato
- Líquido iônico BmimCl
- Bicarbonato de sódio
- Ácido acético

Primeiramente foi montado um sistema de borbulhamento de CO_2 de acordo com a Figura 6. O CO_2 produzido no kitassato a partir da mistura de ácido acético e bicarbonato de sódio e foi capturado no balão de festa com o auxílio de uma seringa (sem o êmbolo) e em seguida, o gás foi injetado no balão de fundo redondo contendo 1g do líquido iônico. Após o borbulhamento, o sistema foi pesado e então calculada a quantidade de CO_2 capturado.

Figura 6: Sistema montado para a captura de CO_2 .



Fonte: A autora (2018)

O experimento foi realizado em triplicata e à temperatura e pressão ambientes.

Para o cálculo da fração molar foi calculado a quantidade, em mol, do líquido iônico e do CO₂ capturado. A fração molar foi obtida a partir da equação (19) abaixo:

$$\chi_{CO_2} = \frac{n_{CO_2}}{n_{LI} + n_{CO_2}} \quad (19)$$

O LI BmimCl já havia sido preparado por outro pesquisador, porém o BmimCl pode ser sintetizado a partir da mistura equimolar de 1-metilimidazol e 1-clorobutano a 60°C utilizando manta sob refluxo por 48h e em seguida resfriado a temperatura ambiente. Posteriormente o produto é lavado duas vezes com acetato de etila. O acetato é removido por aquecimento a 60°C a vácuo durante 2h. A solução é filtrada e o produto remanescente é o BmimCl. (DHARASKAR et al. 2013)

2. PARTE TEÓRICA

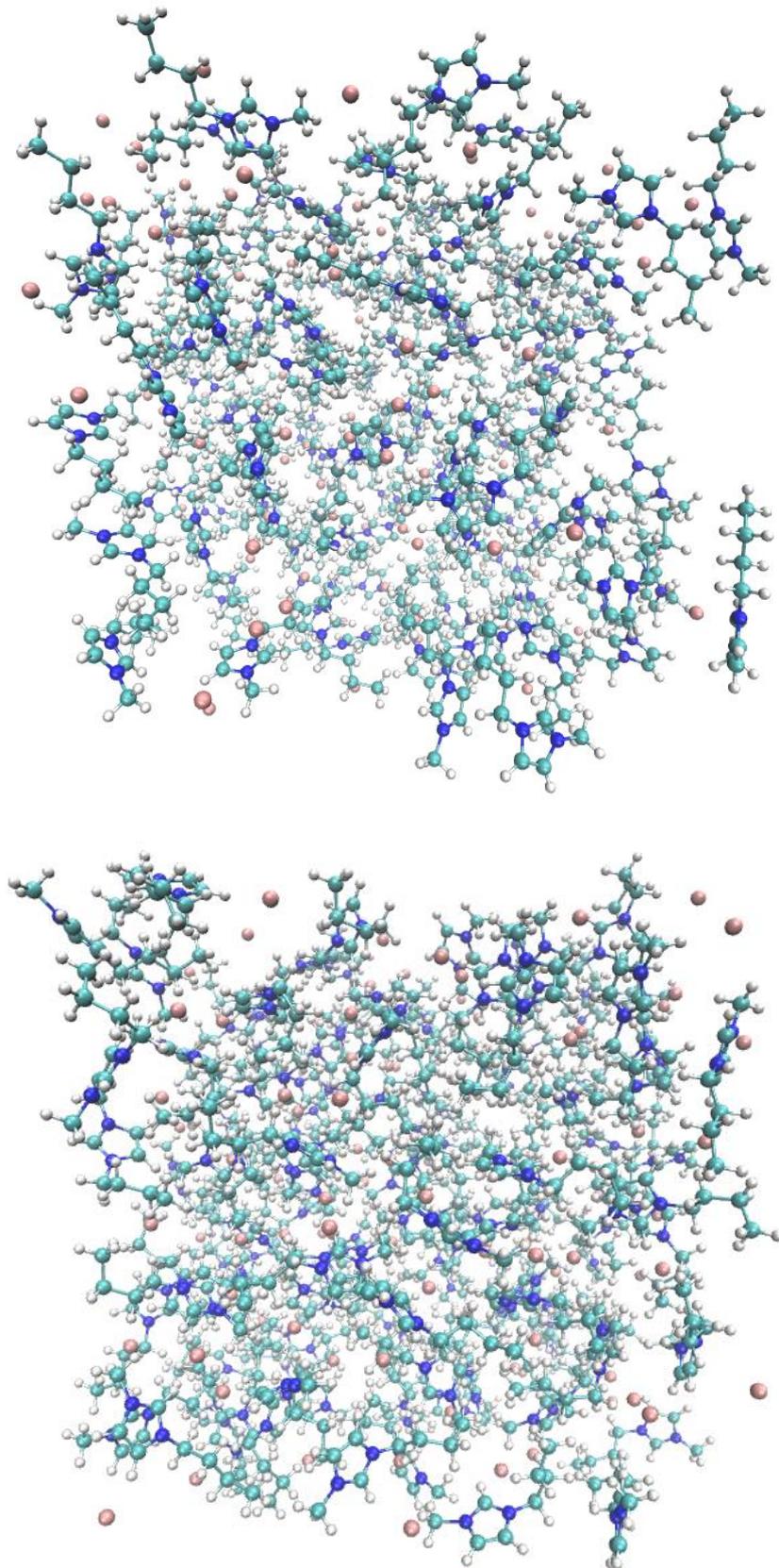
Antes de iniciar as simulações de DM foi construída uma caixa de 3,6nm, através do programa Packmol (MARTÍNEZ et al., 2009) utilizando-se 110 pares iônicos. Para as simulações contendo CO₂ foi adicionada uma esfera de raio 1nm dentro da caixa. Essa esfera foi construída para simular o borbulhamento de CO₂ para simular a difusão do gás.

Para a simulação com DM foi utilizado o pacote Gromacs 2018 (ABRAHAM et al., 2015). Foi fixada a temperatura em 303,15K e a pressão em 10bar, para que fosse possível a comparação com dados de captura de CO₂ descritos na literatura (TORRALBA-CALLEJA; SKINNER; GUTIÉRREZ-TAUSTE, 2013). Na descrição das interações de van der Waals as interações entre as moléculas foram descritas pelo potencial de Lennard-Jones e o potencial eletrostático de Coulomb cujos parâmetros foram obtidos pelo campo de forças OPLS-AA.

As caixas geradas para os líquidos iônicos BmimBr, BmimCl e Bmim[PF₆] estão representadas nas Figuras 7 a 9. Nas Figuras 10 a 12 estão representados os líquidos iônicos na presença de CO₂. A primeira imagem representa os LI na conformação inicial e a segunda, a conformação após 7000000 de passos com uma variação incremental de tempo (*time step*) de 0,001 por passo. Para a execução da dinâmica, as caixas de simulação tiveram suas arestas redimensionadas de 3,6 nm para 3,8 nm.

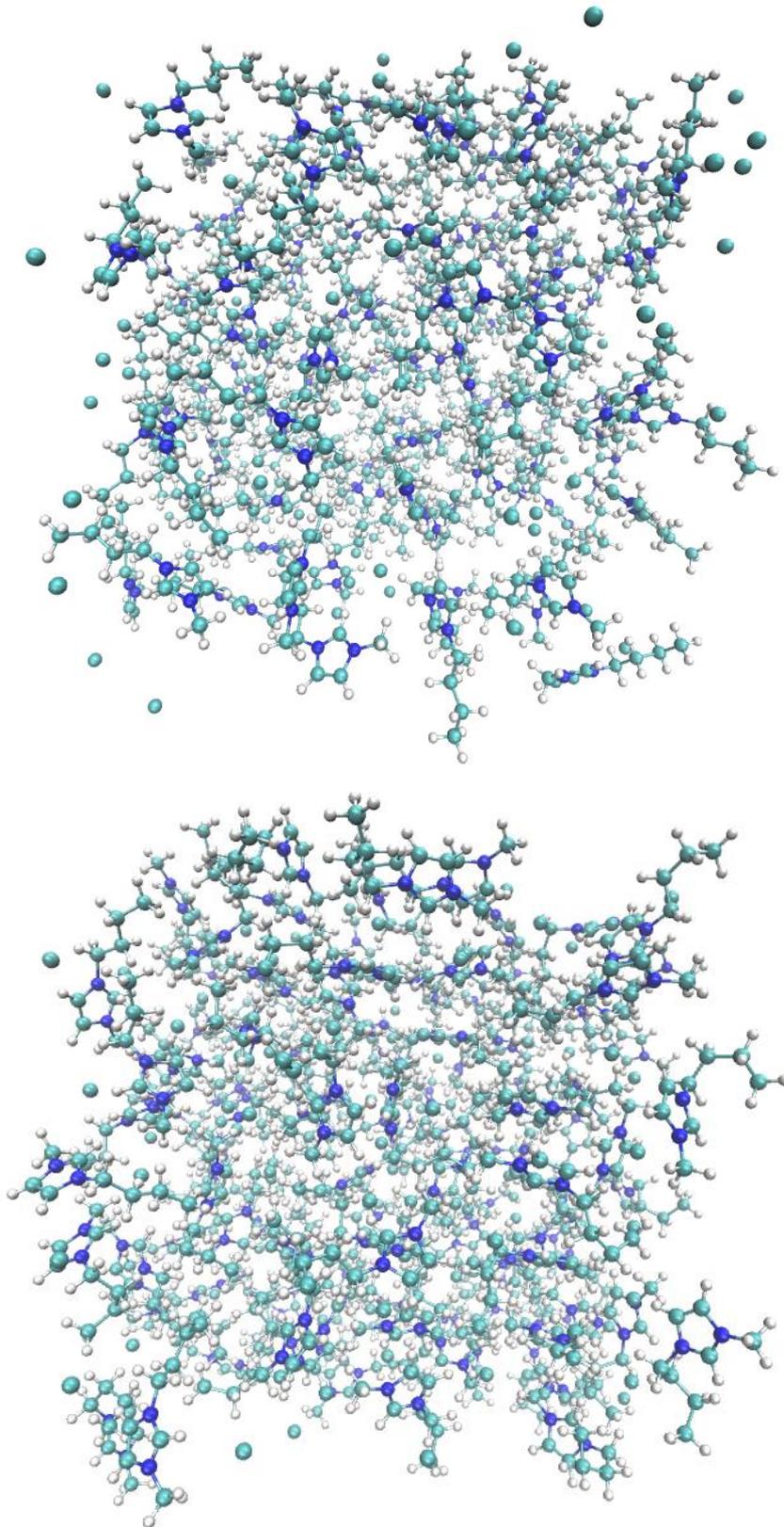
Posteriormente foram obtidos valores de densidade, viscosidade, entalpia, potencial de Lennard-Jones e de Coulomb. Para o cálculo da viscosidade, valores negativos foram desconsiderados por não possuírem sentido físico.

Figura 7: Caixa do LI BmimBr antes e após minimização de energia.



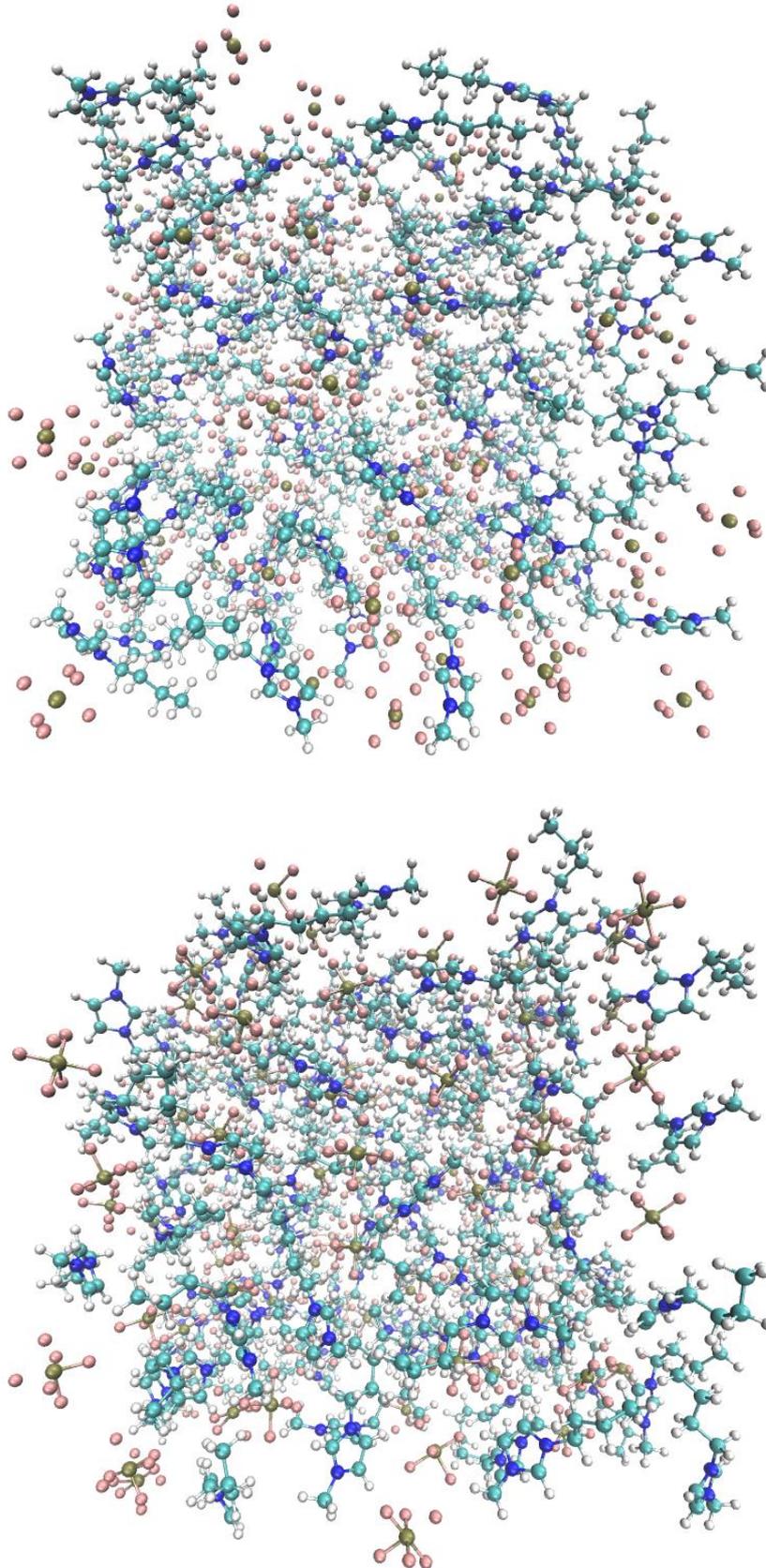
Fonte: A autora (2018)

Figura 8: Caixa do LI BmimCl antes e após minimização de energia.



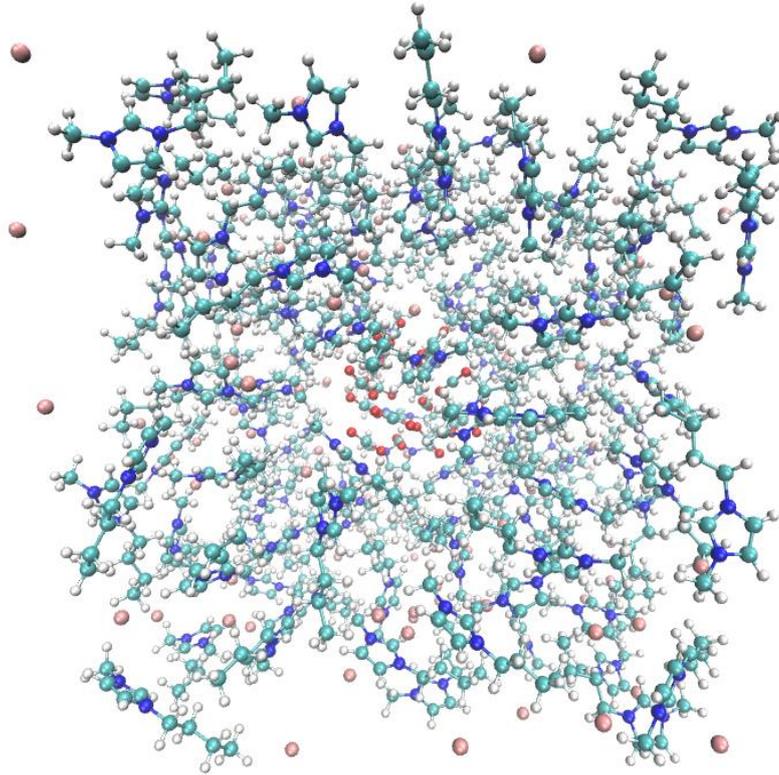
Fonte: A autora (2018)

Figura 9: Caixa do LI Bmim[PF₆] antes e após minimização de energia.



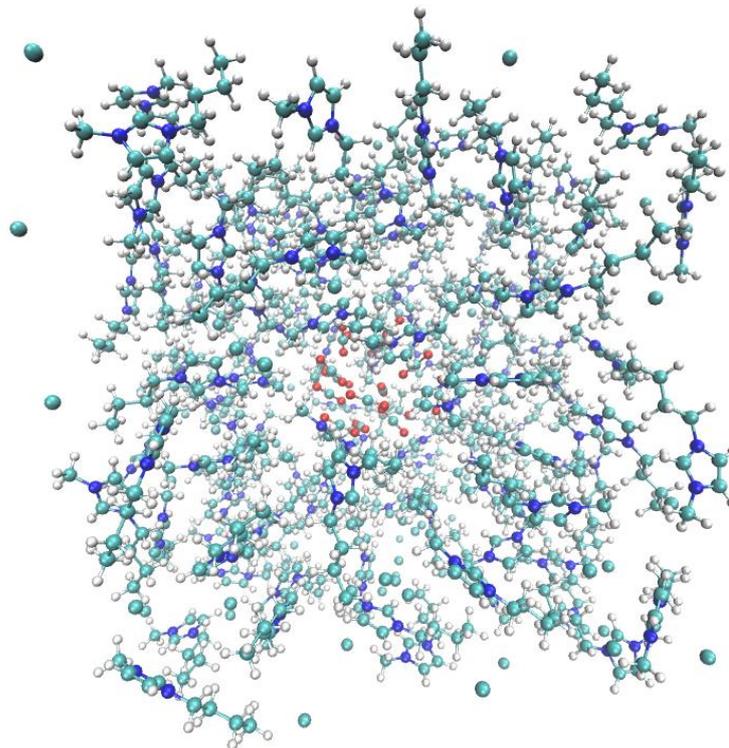
Fonte: A autora (2018)

Figura 10: Caixa do LI BmimBr com o CO₂.



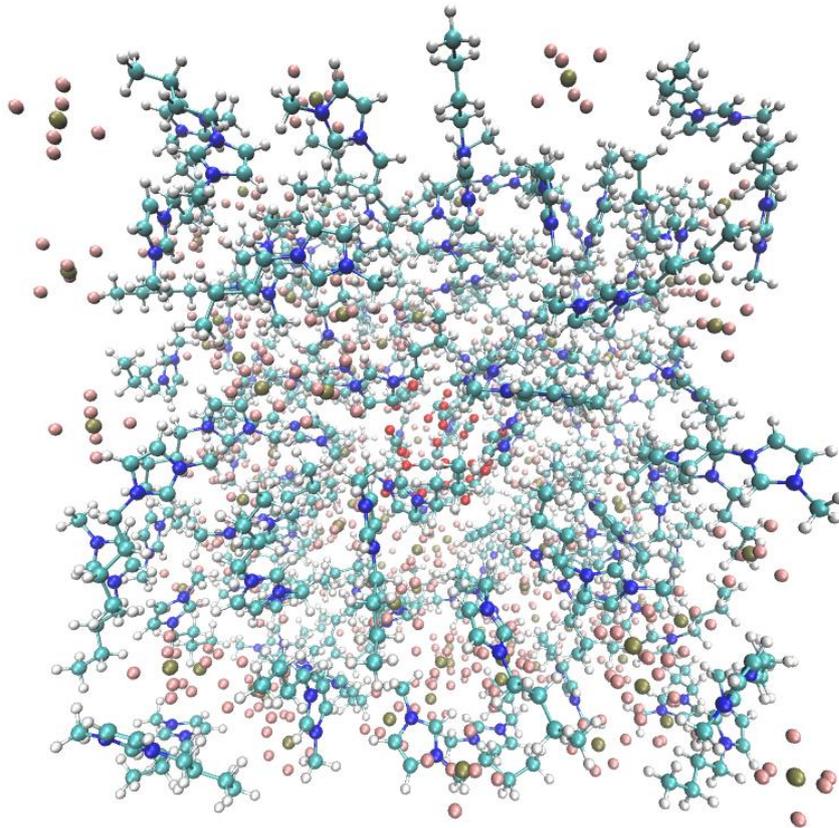
Fonte: A autora (2018)

Figura 11: Caixa do LI BmimCl com o CO₂.



Fonte: A autora (2018)

Figura 12: Caixa do LI Bmim[PF₆] com o CO₂.



Fonte: A autora (2018)

RESULTADOS E DISCUSSÕES

1. PARTE EXPERIMENTAL

A partir do experimento realizado foi possível visualizar que o LI BmimCl tem o potencial para capturar CO₂, visto que no experimento realizado a temperatura e pressão ambientes e foi obtida a fração molar de 10% do CO₂, como mostrado na Tabela 3.

Tabela 3: Quantidade de CO₂ produzido e capturado.

Replicatas	1	2	3
LI (g)	1,0039	1,0027	1,0022
Sistema (g)	134,9467	134,983	135,0206
Sistema após borbulhamento (g)	134,9818	135,0122	135,046
CO ₂ produzido (g)	1,9200	1,9201	1,9074
CO ₂ capturado	0,0351	0,0292	0,0254
Fração molar de CO ₂ (χ_{CO_2})	0,1218	0,1036	0,0914

Fonte: A autora (2018)

A tabela 4 encontram-se os valores da literatura, já exibidas na revisão bibliográfica, e que foram novamente apresentadas para melhor comparação.

Tabela 4: Quantidade de CO₂ capturado encontradas na literatura

Líquido iônico	T(K)	P(bar)	χ_{CO_2}
Bmim[PF ₆]	303	10	0,1662
Bmim[BF ₄]	303	10	0,1461
Bmim[BF ₄]	333	10	0,0895
Bmim[SCN]	303	10	0,0978
Bmim[SCN]	333	10	0,0661

Fonte: (TORRALBA-CALLEJA; SKINNER; GUTIÉRREZ-TAUSTE, 2013_

Comparando a fração molar obtida (Tabela 3) com as encontradas na literatura (Tabela 4) observa-se que o LI BmimCl capturou uma boa quantidade de CO₂ absorvendo mais do que o Bmim[BF₄] e Bmim[SCN] realizados à 333K e 10bar e mais do que o Bmim[SCN] realizado a 303K e 10bar. Se o experimento fosse realizado a uma maior temperatura, haveria menor absorção de CO₂. Aumentando a pressão, uma maior taxa de captura seria obtida.

No experimento realizado, a quantidade de CO₂ capturada pode ter sido influenciada pela natureza higroscópica do BmimCl. Apesar ter sido realizado a secagem do LI, não foi possível retirar toda a água presente. A água em contato com o LI pode ter auxiliado na captura pois água, em contato com o BmimCl, produz HCl e o contra-íon OH⁻ que reage com o CO₂ produzindo o íon bicarbonato.

A Tabelas 5 contém a quantidade média LI utilizado, a quantidade de CO₂ absorvido e os erro e desvio padrão.

Tabela 5: Média de LI e do CO₂ capturado e erros referentes às replicatas.

Média de LI utilizado (g)	1,0029
Média da fração molar de CO ₂	0,1056
Variância	0,0002
Desvio Padrão	0,0125

Fonte: A autora (2018)

2. SIMULAÇÕES

Os valores encontrados da densidade condizem com o obtido experimentalmente por outros autores (BERTHOD; RUIZ-ÁNGEL; CARDA-BROCH, 2008) (TSHIBANGU; NDWANDWE; DIKIO, 2001). Os valores da viscosidade para o BmimCl não correspondem ao valor experimental, quando comparados com os obtidos na literatura. A Tabela 6 representa os valores calculados e na Tabela 7 encontram-se os valores encontrados na literatura, já exibidas na revisão bibliográfica, e que foram novamente apresentadas para melhor comparação.

Tabela 6: Valores de densidade e viscosidades preditos para os LI BmimBr, BmimCl e Bmim[PF₆] a 303K a 10bar.

Líquido iônico puro	BmimBr	BmimCl	Bmim[PF ₆]
Densidade (kg.m ⁻³)	1282,70	1052,02	1346,51
Viscosidade (cP)	102,534	129,245	197,577

Fonte: A autora (2018)

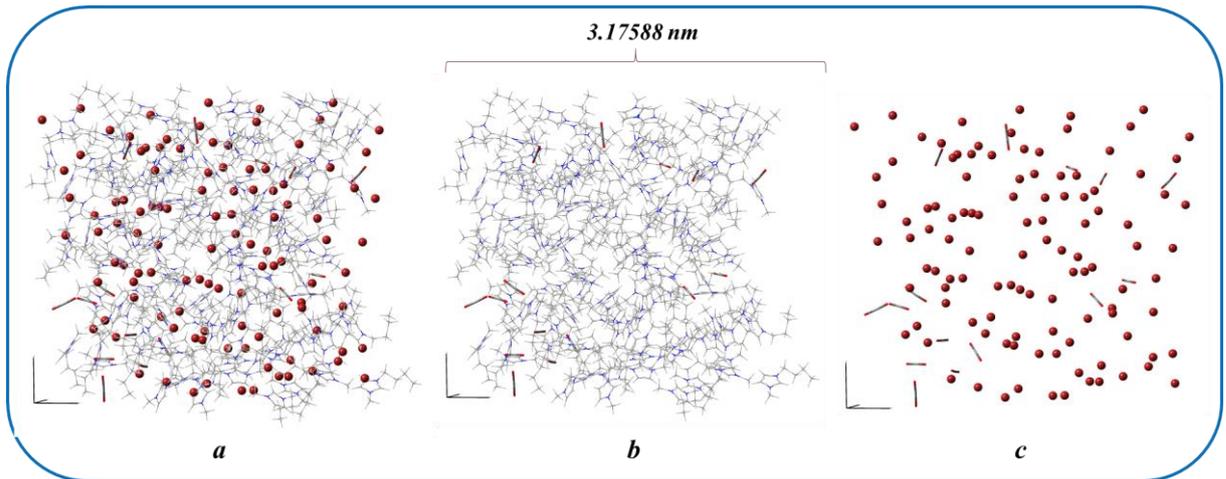
Tabela 7: Valores de densidade e viscosidades experimentais encontradas na literatura para os LI BmimBr, BmimCl e Bmim[PF₆] a 303K a 1bar.

Líquido iônico puro	BmimBr	BmimCl	Bmim[PF ₆]
Densidade (kg.m ⁻³)	1300,00 ¹	1100,00 ²	1344,30 ³
Viscosidade (cP)	150 ¹	3950 ⁴	199,7 ⁵

Fonte: 1. (TSHIBANGU; NDWANDWE; DIKIO, 2001) 2. (BERTHOD; RUIZ-ÁNGEL; CARDA-BROCH, 2008) 3. (KILARU; CONDEMARIN; SCOVAZZO, 2008) 4. (KUANG; ZHANG; WANG, 2007) 5. (QI et al., 2008)

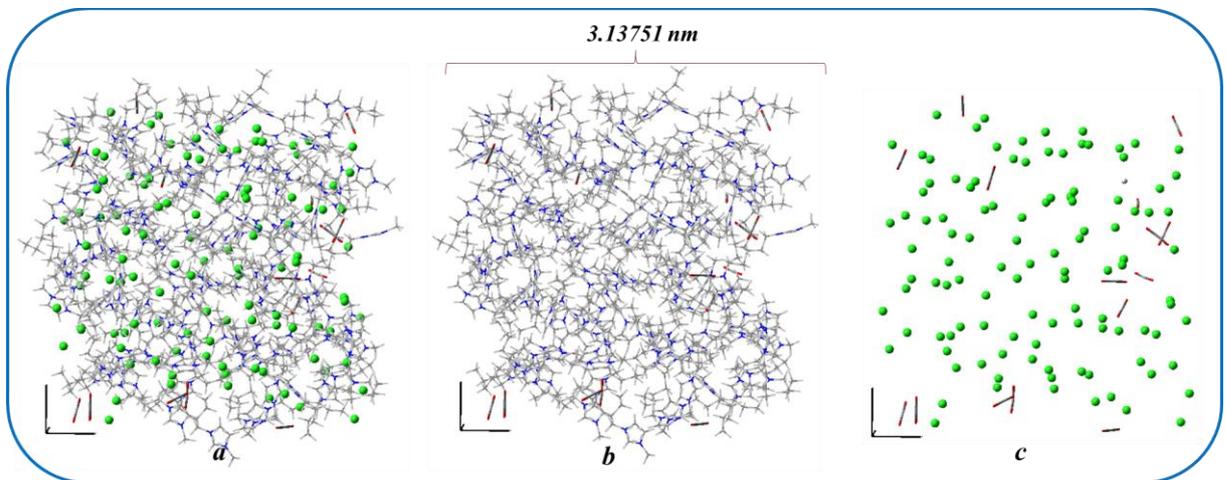
As Figuras 13, 14 e 15 são referentes às caixas dos LIs contendo CO₂ após a minimização de energia. Observa-se que para os LI BmimCl e BmimBr o CO₂, ao final da minimização de energia, encontrava-se nas extremidades e no caso do Bmim[PF₆] o CO₂ encontra-se mais distribuído em toda a caixa, podendo ser um indicativo de uma melhor captura.

Figura 13: Caixa do LI BmimBr com o CO₂ após minimização de energia.



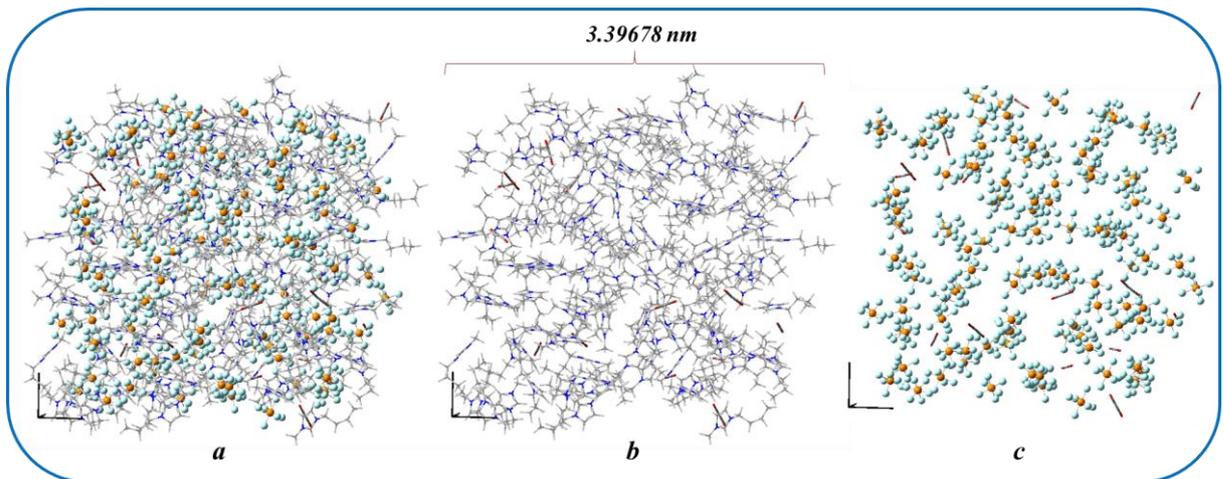
Fonte: A autora (2018)

Figura 14: Caixa do LI BmimCl com o CO₂ após minimização de energia.



Fonte: A autora (2018)

Figura 15: Caixa do LI Bmim[PF₆] com o CO₂ após minimização de energia.



Fonte: A autora (2018)

Tabela 8: Valores de entalpia, entropia e energia livre calculadas para os LI BmimBr, BmimCl e Bmim[PF₆] na presença de CO₂.

Energias	BmimBr	BmimCl	Bmim[PF ₆]
$\Delta\bar{H}(\text{kJ.mol}^{-1})$	-418,951	-435,351	-519,451
$\Delta\bar{G}(\text{kJ.mol}^{-1})$	-389,216	-413,216	-498,516
$\Delta\bar{S}(\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1})$	-98,0881	-73,018	-69,0595

Fonte: A autora (2018)

Os valores de energia encontrados e apresentados na Tabela 8 indicam que o sistema é espontâneo visto que $\Delta\bar{G} < 0$ para todos os LIs. Os valores negativos de entalpia ($\Delta\bar{H}$) indicam que o sistema é exotérmico. Um menor valor da energia livre ($\Delta\bar{G}$) e um maior valor para a entropia ($\Delta\bar{S}$) podem indicar uma maior taxa de captura de CO₂ visto que esses sistemas estão mais estáveis. A partir dos valores obtidos de energia, infere-se que o BmimPF₆ pode possuir um maior potencial de captura de CO₂ e o BmimBr, o que pode absorver menor quantidade.

Foram obtidos valores das interações coulômbicas (Tabela 9) e interações de van der Waals através do potencial de Lennard-Jones (Tabela 10). A partir da Tabela 8, observa-se uma forte interação coulômbica entre o cátion e ânion dos três LI onde os altos valores para o BmimBr e BmimCl indicam que o sistema se apresenta sólido na temperatura realizada. Comparando as interações do cátion e do ânion com o CO₂, verifica-se que o CO₂ possui maior interação com o cátion visto que apresentam maiores valores em módulo.

Tabela 9: Interações Coulômbicas para os LIs.

Interações Coulômbicas (kJ.mol ⁻¹)	BmimBr	BmimCl	Bmim[PF ₆]
$Coul_{Bmim-\hat{a}nion}$	-30612,8	-32486	-23303,1
$Coul_{Bmim-CO_2}$	-131,883	-129,891	-174,133
$Coul_{\hat{a}nion-CO_2}$	-98,7602	-115,919	-60,0014

Fonte: A autora (2018)

Através da Tabela 10, comparando as interações de Lennard-Jones do cátion e do ânion com o CO₂, verifica-se que o CO₂ possui maior interação com o cátion. O Bmim[PF₆] é o ânion que maior interage com o CO₂ pois é mais volumoso e conseqüentemente mais polarizável sendo então, o que possui o maior valor de Lennard-Jones. Em seguida Br⁻ e Cl⁻, respectivamente.

Tabela 10 Interações de Lennard-Jones para os LIs.

Interações de Lennard-Jones (kJ.mol ⁻¹)	BmimBr	BmimCl	Bmim[PF ₆]
$LJ_{Bmim-\hat{a}nion}$	990,209	1327,53	-2204,27
$LJ_{Bmim-CO_2}$	-267,209	-299,534	-241,293
$LJ_{\hat{a}nion-CO_2}$	-5,75636	1,10855	-84,8126

Fonte: A autora (2018)

A soma das interações coulômbicas e de Lennard-Jones foi apresentada na Tabela 11. Observa-se que as interações são atrativas e que, apesar de haver maior interação com o cátion, a escolha correta do ânion é que irá proporcionar uma maior captura de CO₂ visto que os valores de interação mudam consideravelmente com a escolha do ânion.

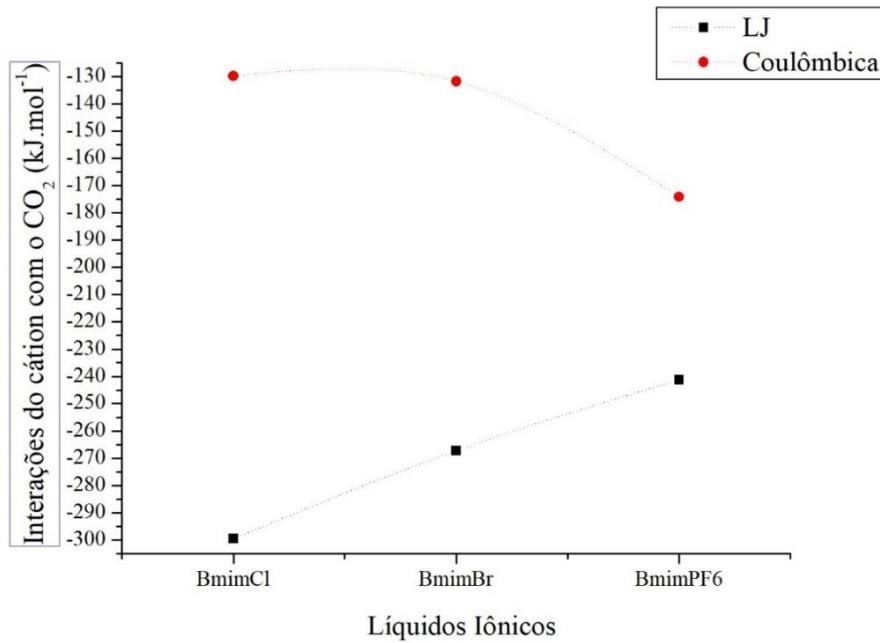
Tabela 11: Somatória das interações dos LIs.

Soma das interações (kJ.mol ⁻¹)	BmimBr	BmimCl	Bmim[PF ₆]
$V_{Bmim-\hat{a}nion}$	-29622,6	-31158,5	-25507,4
$V_{Bmim-CO_2}$	-399,092	-429,425	-415,426
$V_{\hat{a}nion-CO_2}$	-104,517	-114,81	-144,814

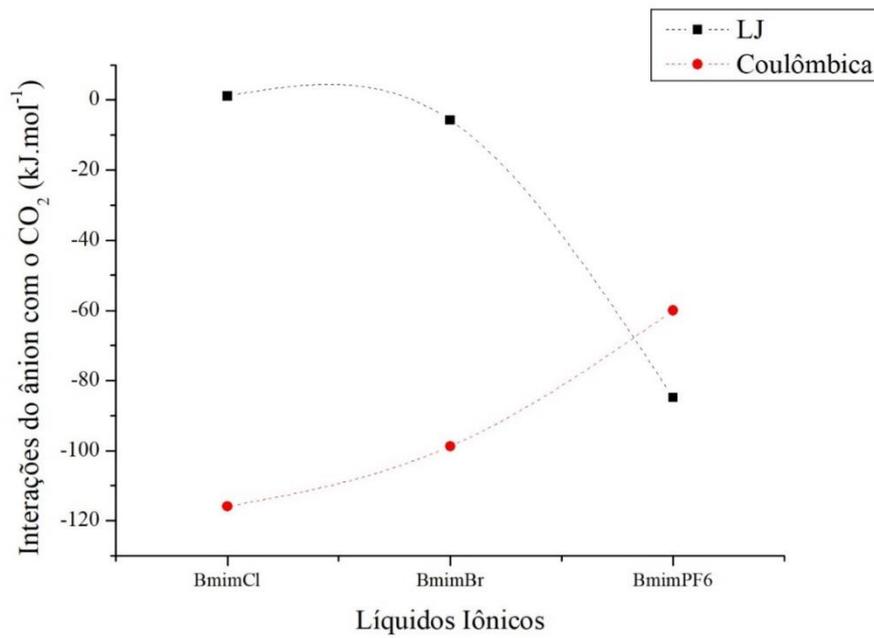
Fonte: A autora (2018)

A ordem de captura de CO₂ encontrada para as interações coincide com a observada nos cálculos de energia no qual BmimPF₆ pode capturar mais CO₂ e o que menos captura é o BmimBr.

A partir dos gráficos abaixo, infere-se que há uma compensação entre as interações, onde o LI que possui uma maior interação coulômbica apresenta menor interação de Lennard-Jones.

Gráfico 3: Interações coulômbicas e de Lennard-Jones do cátion Bmim com o CO₂.

Fonte: A autora (2018)

Gráfico 4: Interações coulômbicas e de Lennard-Jones dos ânions com o CO₂.

Fonte: A autora (2018)

Uma outra propriedade obtida foi a constante dielétrica representadas na Tabela 12. Observa-se que a constante dielétrica dobra para os LIs BmimBr e BmimCl, e o do Bmim[PF₆] praticamente triplica quando o CO₂ está presente no sistema. O aumento nessa constante significa dizer que a coesão entre as cargas é reduzida e conseqüentemente o transporte de cargas fica mais livre aumentando a condutividade elétrica.

Tabela 12: Valores da constante dielétrica para os LI puro e na presença de CO₂.

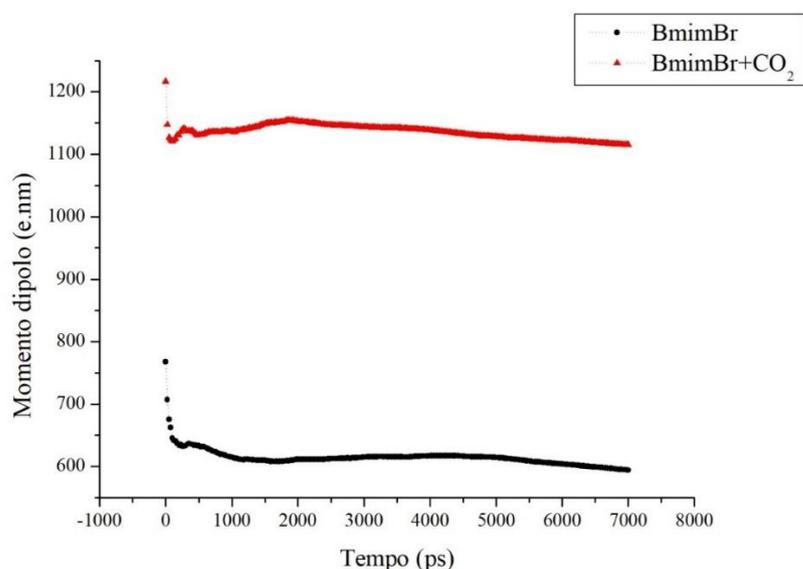
Constante dielétrica ϵ	BmimBr	BmimCl	Bmim[PF ₆]
LI puro	4335,659	5002,723	4935,083
LI com CO ₂	8123,769	10065,14	13435,94

Fonte: A autora (2018)

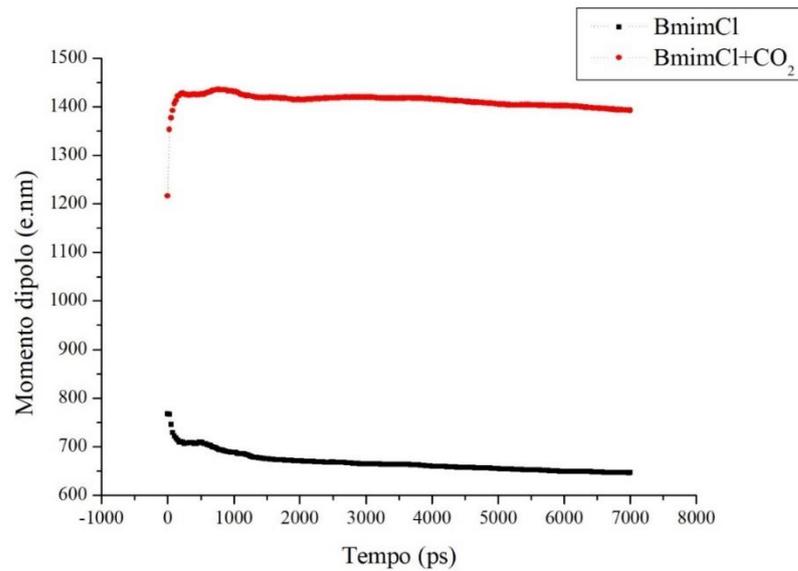
O CO₂, em contato com o LI, sofre distorção alterando o momento dipolo, tornando diferente de 0. A polarizabilidade e o efeito induzido sobre o LI fazem com que haja transporte de corrente elétrica no sistema. Observa-se que o PF₆, por apresentar maior polarizabilidade, contém maior constante dielétrica e, portanto, maior corrente elétrica.

Os gráficos abaixo mostram o momento dipolo dos LIs puros e com o CO₂. Percebe-se que o momento dipolo aumenta na presença de CO₂ decorrente da alteração do momento dipolo do CO₂ na presença do líquido iônico.

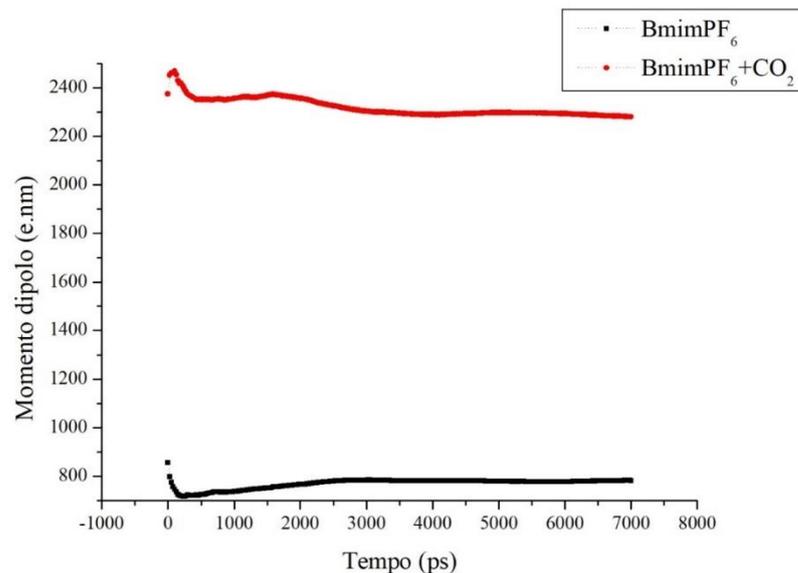
Gráfico 5: Momento dipolo do BmimBr puro e na presença de CO₂.



Fonte: A autora (2018)

Gráfico 6: Momento dipolo do BmimCl puro e na presença de CO₂.

Fonte: A autora (2018)

Gráfico 7: Momento dipolo do BmimPF₆ puro e na presença de CO₂.

Fonte: A autora (2018)

Dessa forma, os resultados obtidos das energias e das interações convergem para uma maior captura com a utilização do Líquido Iônico Bmim[PF₆] em virtude da alta polarizabilidade do ânion. Essa maior polarizabilidade além de auxiliar na absorção altera o momento dipolo do CO₂, aumentando a constante dielétrica do sistema e consequentemente a corrente elétrica.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os líquidos iônicos além de serem utilizados como solventes possuem potencial para captura de gases poluentes.

O mecanismo de captura envolve uma fraca associação entre o líquido iônico e o CO₂ sendo necessário uma baixa quantidade de energia para a regeneração do LI. Essas propriedades dos LI podem ser modificadas através da seleção adequada do cátion e/ou do ânion.

A fim de se verificar o potencial de captura de CO₂, por parte dos LI, foi realizado um experimento de borbulhamento utilizando-se o BmimCl e verificou-se uma absorção de 10% molar, ressaltando que a água presente no LI pode ter auxiliado na captura.

A partir dos cálculos teóricos realizados foi possível obter os valores de densidade e viscosidade. Os valores de densidade encontrados coincidem com os da literatura. No entanto, o valor de viscosidade para o BmimCl não correspondeu ao valor encontrado na literatura. Mesmo em outras pesquisas experimentais, a viscosidade dos LIs estudados variou bastante de um autor para outro.

Os valores de $\Delta\bar{H}$, $\Delta\bar{G}$ e $\Delta\bar{S}$ inferem que o BmimPF₆ tem o maior potencial de captura visto que apresenta menores entalpia e energia livre, seguido do BmimCl e por último, o BmimBr. Analisando a soma das interações coulômbicas e de Lennard-Jones conclui-se que apesar do cátion possuir uma maior interação com o LI, será a escolha correta do ânion que irá proporcionar um aumento na captura de CO₂, visto que os valores das interações mudam consideravelmente para cada ânion.

Além disso, foram calculados os valores da constante dielétrica. O LI, na presença de CO₂, aumenta a constante dielétrica e, conseqüentemente, a condutividade, devido a mudança do momento dipolo do CO₂. A polarizabilidade influencia a captura de CO₂ através dos valores de interação de Lennard-Jones e a condutividade de sistema.

Foi observado, portanto, que tanto as energias quanto a soma das interações coulômbicas e de Lennard-Jones indicam uma maior captura de CO₂ utilizando-se o LI Bmim[PF₆] e uma menor captura com BmimBr.

Devido às limitações computacionais, ainda estamos em fase de finalização do estudo topológico das interações. Esta etapa é baseada na aplicação da Teoria Quântica de Átomos em Moléculas, onde será realizada uma análise de como as forças intermoleculares são estabelecidas e de qual a real natureza das mesmas.

REFERÊNCIAS

Agência Nacional do Petróleo, Gás natural e Biocombustíveis (ANP). Disponível em <<http://www.anp.gov.br/>>. Acesso em: 04/11/2018

ABRAHAM, M. J. et al. **Gromacs: High performance molecular simulations through multi-level parallelism from laptops to supercomputers**. SoftwareX, v. 1–2, p. 19–25, 2015.

APPLEBY, D. et al. **Room-temperature ionic liquids as solvents for electronic absorption spectroscopy of halide complexes**. Nature, v. 323, p. 614, 16 out. 1986.

BADER, R. F. W. **Quantum topology of molecular charge distributions. III. The mechanics of an atom in a molecule**. The Journal of Chemical Physics, v. 73, n. 6, p. 2871–2883, 15 set. 1980.

BADER, R. F. W. **A quantum theory of molecular structure and its applications**. Chemical Reviews, v. 91, n. 5, p. 893–928, 1 jul. 1991.

BERTHOD, A.; RUIZ-ÁNGEL, M. J.; CARDA-BROCH, S. **Ionic liquids in separation techniques**. Journal of Chromatography A, v. 1184, n. 1, p. 6–18, 2008.

BLANCHARD, L. A. et al. **Green processing using ionic liquids and CO₂**. Nature, v. 399, n. 6731, p. 28–29, 1999.

BLANCHARD, L. A.; GU, Z.; BRENNECKE, J. F. **High-Pressure Phase Behavior of Ionic Liquid/CO₂ Systems**. The Journal of Physical Chemistry B, v. 105, n. 12, p. 2437–2444, 1 mar. 2001.

CADENA, C. et al. **Why is CO₂ so Soluble in Imidazolium-Based Ionic Liquids?** Journal of the American Chemical Society, v. 126, n. 16, p. 5300–5308, 2004.

CAMMARATA, L. et al. **Molecular states of water in room temperature ionic liquids**. Physical Chemistry Chemical Physics, v. 3, n. 23, p. 5192–5200, 2001.

CARDA-BROCH, S.; BERTHOD, A.; ARMSTRONG, D. W. **Solvent properties of the 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate ionic liquid**. Analytical and Bioanalytical Chemistry, v. 375, n. 2, p. 191–199, 2003.

ChemSpider, search and share chemistry. Disponível em: <<http://www.chemspider.com/>> Acesso em: 12/11/2018

D'ALESSANDRO, D., SMIT, B., LONG, J. (2010), **Carbon Dioxide Capture: Prospects for New Materials**. Angewandte Chemie International Edition, 49: 6058-6082.

DHARASKAR, S et al. **Synthesis, Characterization and Application of 1-Butyl-3 Methylimidazolium Chloride as Green Material for Extractive Desulfurization of Liquid Fuel.** The scientific World Journal; vol 2013

Earth System Research Laboratory(ESRL), NOAA/ESRL, julho 2018. Disponível em: <www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/>. Acesso em: 04/11/2018

EDUARDO, C.; PRADO, R. **Termodinâmica de líquidos iônicos via simulação computacional.** 2006. Tese de Doutorado, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos.

GASPAR, H. A. C. **Captura E Armazenamento de CO₂.** p. 5327–5338, 2014. Dissertação de Mestrado, Universidade Nova de Lisboa, Lisboa.

HANKE, C. G.; ATAMAS, N. A.; LYNDEN-BELL, R. M. **Solvation of small molecules in imidazolium ionic liquids: a simulation study.** Green Chemistry, v. 4, n. 2, p. 107–111, 2002.

HERZOG, H.; HATTON, A.; MELDON, J. **Advanced Post-Combustion CO₂ Capture.** 2009.

International Energy Agency, IEA. Disponível em: <<https://www.iea.org/>> Acesso em: 04/11/2018

IPCC, 2001: **Climate Change 2001: The Scientific Basis. Contribution of Working Group I to the Third Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change** [Houghton, J.T., Y. Ding, D.J. Griggs, M. Noguer, P.J. van der Linden, X. Dai, K. Maskell, and C.A. Johnson (eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 881pp.

IPCC, 2007: **Climate Change 2007: Mitigation. Contribution of Working Group III to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change** [B. Metz, O.R. WDavidson, P.R. Bosch, R. Dave, L.A. Meyer (eds)], Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA., XXX pp

IZGORODINA, E. I. et al. **Quantum Chemical Methods for the Prediction of Energetic, Physical, and Spectroscopic Properties of Ionic Liquids.** Chemical Reviews, v. 117, n. 10, p. 6696–6754, 2017.

JESSOP, P. G. et al. **Reversible nonpolar-to-polar solvent.** Nature, v. 436, p. 1102, 24 ago. 2005.

JORGENSEN, W. L.; MAXWELL, D. S.; TIRADO-RIVES, J. **Development and Testing of the OPLS All-Atom Force Field on Conformational Energetics and Properties of Organic Liquids.** Journal of the American Chemical Society, v. 118, n. 45, p. 11225–11236, 1 jan. 1996.

JORGENSEN, W. L.; TIRADO-RIVES, J. **The OPLS Potential Functions for Proteins. Energy Minimizations for Crystals of Cyclic Peptides and Crambin.** Journal of the American Chemical Society, v. 110, n. 6, p. 1657–1666, 1988.

KAZARIAN, S. G.; BRISCOE, B. J.; WELTON, T. **Combining ionic liquids and supercritical fluids: ATR-IR study of CO dissolved in two ionic liquids at high pressures.** Chemical Communications, n. 20, p. 2047–2048, 2000.

KILARU, P. K.; CONDEMARIN, R. A.; SCOVAZZO, P. **Correlations of Low-Pressure Carbon Dioxide and Hydrocarbon Solubilities in Imidazolium-, Phosphonium-, and Ammonium-Based Room-Temperature Ionic Liquids. Part 1. Using Surface Tension.** Industrial & Engineering Chemistry Research, v. 47, n. 3, p. 900–909, 1 fev. 2008.

KIM, Y. S. et al. **Solubility measurement and prediction of carbon dioxide in ionic liquids.** Fluid Phase Equilibria, v. 228–229, p. 439–445, 2005.

KUANG, Q.; ZHANG, J.; WANG, Z. **Revealing Long-Range Density Fluctuations in Dialkylimidazolium Chloride Ionic Liquids by Dynamic Light Scattering.** J Phys Chem B, 2007.

LEUNG, D. Y. C.; CARAMANNA, G.; MAROTO-VALER, M. M. **An overview of current status of carbon dioxide capture and storage technologies.** Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 39, p. 426–443, 2014.

MARTÍNEZ, L. et al. **Packmol: A Package for Building Initial Configurations for Molecular Dynamics Simulations.** Wiley InterScience, 2009.

NAMBA, A. M.; DA SILVA, V. B.; DA SILVA, C. H. T. P. **Dinâmica molecular: Teoria e aplicações em planejamento de fármacos.** Eclética Química, v. 33, n. 4, p. 13–24, 2008.

OLIVEIRA, B. G.; ARAÚJO, R. C. M. U. **A topologia molecular QTAIM e a descrição mecânico-quântica de Ligações de Hidrogênio e Ligações de Di-Hidrogênio.** Química Nova, v. 33, n. 5, p. 1155–1162, 2010.

Organização das Nações Unidas, ONU. Disponível em < <https://nacoesunidas.org/>:. Acesso em 29/11/2018

P.HOHENBERG. **Inhomogeneous Electron Gas - DFT.** Physical Review, v. 155, n. 1962, 1964.

PIRES, J. C. M. et al. **Recent developments on carbon capture and storage: An overview.** Chemical Engineering Research and Design, v. 89, n. 9, p. 1446–1460, 2011.

PLASYNSKI, S; CHEN, Z. **Review of CO₂ capture technologies and some improvement.** 2000.

QI, M. et al. **γ -Radiation effect on ionic liquid [bmim][BF₄].** Radiation Physics and Chemistry, v. 77, n. 7, p. 877–883, 2008.

SÁNCHEZ, L. M. G. **Functionalized Ionic Liquids Absorption Solvents for Carbon Dioxide and Olefin Separation.** 2008

SATO, B. M. **Síntese e Propriedades de Léquidos Iônicos e Tensoativos.** 2011. Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Sigma-Aldrich. Disponível em: <https://www.sigmaaldrich.com/>. Acesso em 12/11/2018

SONG, C. **CO₂ Conversion and Utilization: An Overview**. CO₂ Conversion and Utilization, p. 2–30, 2002.

SONGOLZADEH, M. et al. **Carbon dioxide separation from flue gases: A technological review emphasizing reduction in greenhouse gas emissions**. The Scientific World Journal, v. 2014, n. Figure 1, 2014.

TORRALBA-CALLEJA, E.; SKINNER, J.; GUTIÉRREZ-TAUSTE, D. **CO₂ capture in ionic liquids: A review of solubilities and experimental methods**. Journal of Chemistry, v. 2013, 2013.

TSHIBANGU, P. N.; NDWANDWE, S. N.; DIKIO, E. D. **Density, Viscosity and Conductivity Study of 1-Butyl-3-Methylimidazolium Bromide**. International Journal of Electrochemical Science, v. 6, n. 3, p. 2201–2213, 2001.

VAN GUNSTEREN, W. F.; BERENDSEN, H. J. C. **Thermodynamic cycle integration by computer simulation as a tool for obtaining free energy differences in molecular chemistry**. Journal of Computer-Aided Molecular Design, v. 1, n. 2, p. 171–176, 1987.

WALDEN, P.; MOLEKULARGR, U. **Ueber die Molekulargröße und elektrische Leitfähigkeit einiger geschmolzenen Salze**. v. 8, n. 6, p. 405–422, 1914.

WEINER, S. J. et al. **A new force field for molecular mechanical simulation of nucleic acids and proteins**. Journal of the American Chemical Society, v. 106, n. 3, p. 765–784, 1 fev. 1984.

WELTON, T. **Room-Temperature Ionic Liquids. Solvents for Synthesis and Catalysis**. Chemical Reviews, v. 99, n. 1, p. 2071–2083, 1999.

WERNER, S.; HAUMANN, M.; WASSERSCHIED, P. **Ionic Liquids in Chemical Engineering**. Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering, v. 1, n. 1, p. 203–230, 2010.

WILKES, J. S. et al. **Dialkylimidazolium Chloroaluminate Melts: A New Class of Room-Temperature Ionic Liquids for Electrochemistry, Spectroscopy, and Synthesis**. Inorganic Chemistry, v. 21, n. 3, p. 1263–1264, 1982.

WILKES, J. S.; ZAWOROTKO, M. J. **Air and water stable 1-ethyl-3-methylimidazolium based ionic liquids**. Journal of the Chemical Society, Chemical Communications, n. 13, p. 965–967, 1992.

YU, C. M. A. N. et al. Chang man yu **Seqüestro florestal de carbono no brasil – dimensões políticas, socioeconômicas e ecológicas**. East, p. 1–23, 2004.