

SÍNTESE DE SOLVENTES EUTÉTICOS PROFUNDOS BASEADOS EM CLORETO COLINA PARA CAPTURA DE GASES DE EFEITO ESTUFA (GEE)

Palavras-Chave: SOLVENTE EUTÉTICO PROFUNDO, CLORETO DE COLINA, CAPTURA DE CO₂

Autores/as:

JÚLIA MACIEL ARANTES, FEQ - UNICAMP

Dr.^(a) MARIA INGRID ROCHA BARBOSA SCHIAVON, FEQ - UNICAMP

Prof.^(a) Dr.^(a) MARIA REGINA WOLF MACIEL, FEQ - UNICAMP

Dr. AULUS ROBERTO ROMÃO BINELI, FEQ - UNICAMP

INTRODUÇÃO

Em instalações industriais, são liberados diversos poluentes gasosos, os quais são comumente capturados através de um processo de absorção química por solventes à base de aminas. Entretanto, devido à alta toxicidade, degradação, custo operacional e impacto ambiental gerados pelas aminas (HANSEN *et al.*, 2021), têm sido desenvolvidos solventes verdes que possam substituí-los mantendo uma captura dos gases de efeito estufa eficaz. Uma das alternativas ao uso de solventes à base de aminas são os solventes eutéticos profundos (*DES's - Deep Eutectic Solvents*), já que eles são biodegradáveis, possuem boas estabilidades química e térmica, não são tóxicos, têm baixo ponto de fusão e baixa volatilidade, além de serem baratos, simples de sintetizar e possuírem alta capacidade de absorção (HANSEN *et al.*, 2021., 2021; XIN E ANNALAND, 2023; GONZÁLES-RIVERA *et al.*, 2022; IMTEYAZ E INGOLE, 2023).

Os *DES's* são sintetizados a partir de um composto doador de ligação de hidrogênio (*HBD*) e outro que é aceptor (*HBA*) (GU *et al.*, 2020), sendo que eles podem ser formados por mais de um composto com as características descritas (JURIC' *et al.*, 2021). Na ligação de hidrogênio formada entre esses compostos, é gerada uma deslocalização de cargas, o que leva os *DES's* a terem pontos de fusão menores do que os de seus componentes individualmente (GILMORE; SWADZBA-KWASNY; HOLBREY, 2019). Esses solventes verdes são produzidos por meio da mistura dos reagentes escolhidos, podendo eles estarem sólidos ou líquidos à temperatura ambiente, em um meio agitado, inerte e com aquecimento até que se obtenha um líquido homogêneo e transparente (HANSEN *et al.*, 2021).

Neste trabalho, o enfoque é o estudo de solventes que possuem o cloreto de colina (*ChCl*), como *HBA*, ligado a *HBD's*, como ácido acético e glicerol (MA *et al.*, 2017; SARMA *et al.*, 2017; HANSEN *et al.*, 2021), porque eles geram *DES's* com uma alta estabilidade química e térmica e volatilidade extremamente baixa, o que minimiza perdas de solvente (ALKHATIB *et al.*, 2020). Ademais, os *DES's* à base de *ChCl* são extremamente versáteis e podem capturar o CO₂ a diversas pressões parciais, temperaturas e composições molares (GU *et al.*, 2020). Sob tais aspectos, serão observadas as diferenças diretas que composição molar, vazão de entrada de gás, tempo de residência e tipo de equipamento utilizado podem causar nas propriedades do *DES*, dentre elas pH, densidade, viscosidade e concentração molar de CO₂ absorvido.

METODOLOGIA

Os experimentos foram realizados no Laboratório de Valoração de Petróleo (VALPET), da Faculdade de Engenharia Química (FEQ) da UNICAMP.

SÍNTESE DOS *DES's*

Inicialmente, escolhe-se o *HBD* (usados neste trabalho, ácido acético, *acetic*; glicerol, *Gly*, *e*; Ureia, *urea*) que se deseja ligar ao *HBA*, cloreto de colina. A seguir, faz-se o cálculo da massa necessária de cada reagente de acordo com a proporção molar selecionada e, então, faz-se a pesagem em uma balança analítica (Mettler Toledo). Os reagentes fracionados são, em seguida, transferidos para um balão de fundo redondo de três vias, o qual é colocado em um banho-maria com glicerina a uma temperatura controlada por um

termômetro. O balão é fixado em um suporte vertical com o auxílio de garras para que ele esteja bem posicionado na inserção do agitador em uma das suas vias. Assim, o frasco deve ficar centralizado e fixado a fim de promover uma agitação homogênea em todo o volume de reagentes e evitar danos aos equipamentos. Para manter a atmosfera dentro do balão inerte, tem-se a entrada de um gás inerte em uma das suas outras vias. Enquanto isso, a terceira via deve ser vedada apenas parcialmente, para permitir um fluxo do gás inerte no interior do frasco, controlar a entrada de umidade e dar saída ao gás, evitando um aumento excessivo da pressão interna. A agitação permaneceu constante, a uma vazão controlada de gás inerte e temperatura controlada por tempo suficiente para obtenção de um líquido homogêneo de aspecto límpido e transparente, que corresponde ao *DES* sintetizado. Os *DES*'s sintetizados foram: *ChCl:acetic* 1:2 e 1:1,5; *ChCl:Gly* 1:2 e 1:1; *ChCl:Urea:Gly* 1:2:1, e; *ChCl:acetic:Gly* 1:2:1.

CARACTERIZAÇÃO DOS *DES*'s

Depois que o *DES* é sintetizado, aguarda-se até que ele esteja à temperatura ambiente e, então, é feita a medição do seu pH com um uso de um papel indicador e sua caracterização no Viscosímetro Anton Paar Stabinger SVM 3000. As análises no viscosímetro são feitas em triplicata para viscosidade dinâmica (resistência ao fluxo), viscosidade cinemática (viscosidade dinâmica dividida pela densidade) e densidade. Tais análises são realizadas novamente após o experimento da captura de CO₂, a fim de observar os efeitos da absorção do gás em suas propriedades físico-químicas.

CAPTURA DE CO₂ PELOS *DES*'s



Fig. 1. Sistema batelada para captura de CO₂.

Utilizou-se um sistema em regime batelada de pequeno volume (Fig. 1), em que uma determinada massa de *DES* (em torno de 20 g) é pesada e inserida dentro do sistema. O sistema é, então, aquecido e o gás entra pela parte superior do sistema com vazão controlada.

A captura de CO₂ pelo *DES* foi avaliada diretamente pela variação da vazão de entrada e saída desse gás, com o uso de um bolhômetro, e obtenção da variação da concentração de gás ao longo do processo em um *GC-FID* (Agilent 7890 *GC Operation*).

Para avaliar a variação na concentração de CO₂ ao longo do tempo de experimento, fez-se três medições em cada experimento de captura: uma antes do gás entrar em contato com o *DES* (tempo 0) a fim de determinar a quantidade inicial de CO₂; a segunda no meio do experimento, enquanto o solvente e o gás estão em contato; e, a última, até a finalização do tempo de batelada.

A partir da medição da quantidade de CO₂ que sai do sistema em batelada ao longo do tempo, é possível integralizar os tempos médios e, também, determinar a quantidade de CO₂ que foi capturada pelo *DES* comparando com os valores de concentração do tempo 0. E, assim, determina-se a solubilidade do gás no *DES* (x) através da Equação 1 (LIU *et al.*, 2019). Sendo “ n ” a quantidade de gás dissolvida no *DES* em massa e em mol, “ a ” a razão molar de *ChCl* em *DES* e “ b ” a razão molar de *HBD* em *DES*, “ M_a ” a massa molar de *ChCl* em g/mol, “ M_b ” a massa molar de *HBD* em g/mol e “ m ” a massa de *DES* em g. Cabe ressaltar que, na batelada de 13 minutos, a vazão de CO₂ utilizada foi de 5 mL/min, enquanto na de 26 minutos, ela foi de 2,5 mL/min, para que os resultados obtidos sejam comparáveis.

$$x = \frac{n}{n + \frac{m(a+b)}{aM_a + bM_b}} \quad (1)$$

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Foram sintetizados, no total, seis *DES*'s variando-se os reagentes utilizados e sua razão molar. Cada um desses solventes foi testado em duas condições de tempo e vazão de gás diferentes no experimento de captura. O seu pH foi medido antes e depois do experimento de captura. Em alguns casos, a mudança química ocorrida após a absorção do CO₂ pelo *DES* é atestada pela variação no valor do pH, como o observado para os *DES*'s *ChCl:acetic* 1:2, com aumento de pH após captura de 4 para 5, e *ChCl:Urea:Gly* 1:2:1, apresentando diminuição de pH de 9 para 6 após captura.

A seguir, o *DES* atinge a temperatura ambiente, há a dessorção gradual do CO₂ e a cor vai ficando mais suave novamente. A coloração “azul mais intensa” sugere maior quantidade absorvida de CO₂ pelo *DES* no exp. 1 em relação ao exp. 2 (Fig. 2).



Fig. 2. Coloração para os exp. 1 (1-3) e 2 (4-6), sendo antes (1 e 4), imediatamente depois (2 e 5) e após descanso (3 e 6).

É possível notar outra mudança química na estrutura do *DES* após a captura de CO₂: variações nos valores de densidade e viscosidades. Através das Tabelas 1 e 2, nota-se que, para o exp. 1, o *DES* apresentou um aumento desses valores após a captura de CO₂. Ademais, nota-se que as análises a 85, 95 e 105 °C são mais simples e de maior acuracidade em relação à 30 °C, já que a viscosidade diminui com o aumento da temperatura e o desvio padrão (S) é menor. S da densidade vale 0,1 kg/m³.

Temperatura (± 0,0001°C)	Densidade (± 0,1 kg/m ³)	Visc. dinâmica (± 0,001mPa.s)	S (mPa.s)	Visc. cinemática (× 10 ⁻⁶ m ² /s)	S (× 10 ⁻⁶ m ² /s)
30	1102,6	44,357	0,111	40,247 ± 0,001	0,092
85	1069,1	8,068	0,010	7,562 ± 0,001	0,009
95	1065,3	6,550	0,015	6,172 ± 0,001	0,015
105	1058,2	5,414	0,016	5,130 ± 0,001	0,014

Tabela 1. Caracterização do *DES* do exp. 1 antes da captura.

Temperatura (± 0,0001°C)	Densidade (± 0,1 kg/m ³)	Visc. dinâmica (± 0,001mPa.s)	S (mPa.s)	Visc. cinemática (× 10 ⁻⁶ m ² /s)	S (× 10 ⁻⁶ m ² /s)
30	1116,3	58,802	1,663	52,741 ± 0,001	1,493
85	1083,9	9,362	0,113	8,679 ± 0,001	0,102
95	1075,9	7,488	0,207	6,979 ± 0,001	0,198
105	1070,7	6,045	0,167	5,638 ± 0,001	0,133

Tabela 2. Caracterização do *DES* do exp. 1 após a captura.

Os intervalos de coleta de gás foram integralizados e as concentrações de CO₂ foram obtidas através do Detector por Ionização de Chama (FID - Flame Ionization Detector) do cromatógrafo gasoso. Foram avaliados gráficos que representam picos de corrente elétrica (proporcional à quantidade

do componente na amostra) ao longo do tempo (Fig. 3). O pico de interesse é o primeiro, que corresponde ao CO₂.

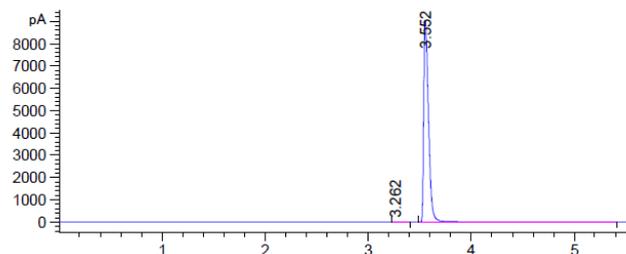


Fig. 3. Resposta do GC-FID para a coleta antes do exp. 1.

Observa-se que a concentração de CO₂ no tempo 2 é menor do que em 1, já que, durante a segunda coleta, o experimento já foi iniciado e nem todo o gás que está entrando sai do sistema em batelada, já que o *DES* retém parte dele. À medida que o tempo de batelada vai aumentando, a capacidade de captura do *DES* diminui, já que vai se aproximando de sua saturação, de forma que a concentração de CO₂ na medição 3 vai se aproximando da inicial 1, conforme pode ser observado na Fig. 4. A solubilidade no tempo 1 é nula, pois o contato ainda não ocorreu. Durante o experimento, na medição 2 ela é máxima e, então, decai novamente até o final do experimento à medida que se aproxima da saturação do solvente, como visto na Fig. 5, que apresenta a solubilidade total do CO₂ no *DES*, dada pela área abaixo da curva em azul.

As concentrações de CO₂ capturado em mol/mL são determinadas em relação às diferenças entre as concentrações na entrada (tempo 1) e na saída do sistema (tempos 2 e 3). As concentrações de CO₂ capturado podem ser transformadas em mol/min ao multiplicar pela vazão utilizada e, a seguir, em mol através dos respectivos tempos integralizados. Por fim, a solubilidade do gás CO₂ no *DES* (mol de gás por mol de líquido) é obtida através da Equação 1.

Os valores totais de CO₂ capturado durante o experimento são obtidos através de uma integralização de todo o tempo de análise e os resultados obtidos estão dispostos na Tabela 3. O resultado do exp. 2 foi desconsiderado da análise pois destoa dos demais. Observou-se, uma maior eficiência de captura quando há maior vazão de gás entrando no sistema.

Nota-se, através da Tabela 3, que, para os *DES*'s à base de *ChCl:acetic* e *ChCl:gly*, o aumento

da quantidade do *ChCl*, em relação ao *HBD*, leva a um aumento da quantidade de CO_2 absorvida por este *DES*. Entre os *DES*'s formados por três reagentes, *ChCl:urea:gly* e *ChCl:acetic:gly*, o último mostrou uma maior eficácia na captura do CO_2 .

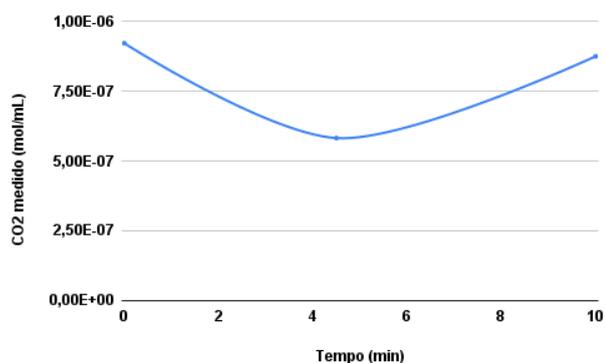


Fig. 4. Concentração de CO_2 na saída do sistema ao longo do tempo para o experimento 1.

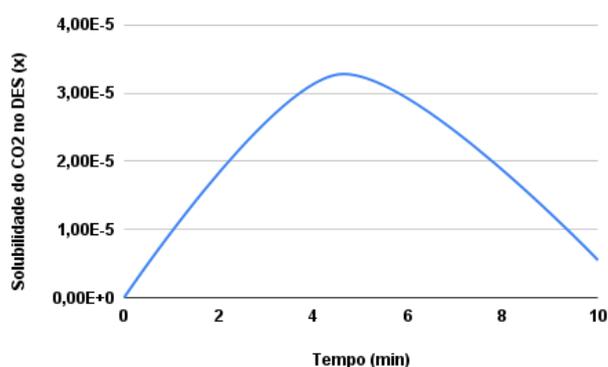


Fig. 5. Solubilidade de CO_2 no *DES* (x) por tempo para o exp. 1.

Exp/ Unid.	Total CO_2 capturado			
	mol/mL	mol/min	n (mol)	x
1	3,87E-07	1,93E-06	8,94E-06	3,83E-05
2	-1,07E-06	-5,36E-06	-5,38E-05	-2,25E-04
3	1,45E-07	7,23E-07	3,81E-06	2,00E-05
4	6,26E-08	3,13E-07	2,67E-06	1,40E-05
5	5,75E-07	2,87E-06	1,37E-05	6,17E-05
6	1,59E-07	7,97E-07	7,73E-06	3,49E-05
7	4,50E-07	2,25E-06	1,07E-05	6,16E-05
8	1,04E-07	5,19E-07	4,84E-06	2,76E-05
9	5,32E-07	2,66E-06	1,26E-05	5,34E-05
10	2,08E-07	1,04E-06	1,01E-05	4,28E-05
11	6,23E-07	3,11E-06	1,48E-05	6,39E-05
12	2,51E-07	1,25E-06	1,22E-05	5,19E-05

Tabela 3. Concentrações totais de CO_2 capturado pelo *DES*.

CONCLUSÕES

Portanto, conclui-se que o contato do *DES* com o CO_2 em um sistema batelada de pequeno volume é efetivo e permite atestar a capacidade de captura de gases de efeito estufa pelos *DES*'s. A captura do CO_2 pelos solventes foi atestada de diversas formas, desde mudanças de pH, densidade, viscosidades e, até mesmo, mudanças visuais de coloração, principalmente para os *DES*'s que apresentavam ácido acético em sua composição. Assim sendo, verificou-se, nos experimentos 1 e 2, que, quanto maior a quantidade de CO_2 absorvido pelo *DES*, maior intensa a sua coloração (azul).

Ademais, através dos resultados obtidos com o Detector por Ionização de Chama (*FID - Flame Ionization Detector*) do cromatógrafo gasoso, foi possível quantificar as concentrações de CO_2 na entrada, saída e efetivamente capturado pelo *DES* ao longo do tempo. No início, a absorção é maior e, ao longo do tempo, ela diminui na medida em que o solvente se aproxima de sua saturação (concentrações de CO_2 iguais na entrada e na saída do sistema em batelada).

Outrossim, para *DES*'s à base de *ChCl:acetic* e *ChCl:gly*, o aumento da proporção do *ChCl* em relação ao *HBD* leva a um aumento da solubilidade de CO_2 no *DES*. Entre os *DES*'s formados por três reagentes, *ChCl:urea:gly* e *ChCl:acetic:gly*, o último mostrou uma maior eficácia na captura do CO_2 .

Desse modo, a pesquisa sobre a capacidade de captura de CO_2 por diferentes *DES*'s em laboratório é extremamente importante para simular as condições operacionais da indústria e viabilizar a substituição dos solventes à base de amina para captura de GEE's.

BIBLIOGRAFIA

- ALKHATIB I. I. I *et al.* **Screening of Ionic Liquids and Deep Eutectic Solvents for Physical CO_2 Absorption by Soft-SAFET Using Key Performance Indicators.** Journal of Chemical & Engineering, 2020.
- GONZÁLEZ-RIVERA J. *et al.* **Guidelines for a correct evaluation of Deep Eutectic Solvents thermal stability.** Current Research in Green and Sustainable Chemistry, 2022.
- GILMORE, M.; SWADZBA-KWASNY, M.; HOLBREY, J. D. **Thermal Properties of Choline Chloride/Urea System Studied under Moisture-Free Atmosphere.** Journal of Chemical & Engineering Data, 5 nov. 2019.
- GU Y. *et al.* **Hydrophobic Functional Deep Eutectic Solvents Used for Efficient and Reversible Capture of CO_2 .** ACS Omega, 2020.

HANSEN B. H. et al. **Deep Eutectic Solvents: A Review of Fundamentals and Applications.** Chemical Reviews, 2021.

IMTEYAZ A., INGOLE P. P., **Comparison of physicochemical properties of choline chloride-based deep eutectic solvents for CO₂ capture: Progress and outlook.** Journal of Molecular Liquids, 2023.

JURIC´ T. *et al.* **Comprehensive physicochemical evaluation of choline chloride-based natural deep eutectic solvents.** Journal of Molecular Liquids, 2021.

LIU F. *et al.* **Thermodynamic and molecular insights into the absorption of H₂S, CO₂, and CH₄ in choline chloride plus urea mixtures.** AIChE J., 2019.

MA C. *et al.* **Development of Low-Cost Deep Eutectic Solvents for CO₂ Capture.** Energy Procedia, 2017.

SARMAD S. *et al.* **Screening of deep eutectic solvents (DESS) as green CO₂ sorbents: from solubility to viscosity.** New J. Chem., 2017.

XIN K., ANNALAND M. S., **Diffusivities and solubilities of carbon dioxide in deep eutectic a solvents,** Separation and Purification Technology, 2023.