

Mestrado em Métodos Instrumentais e Controlo da Qualidade Analítica

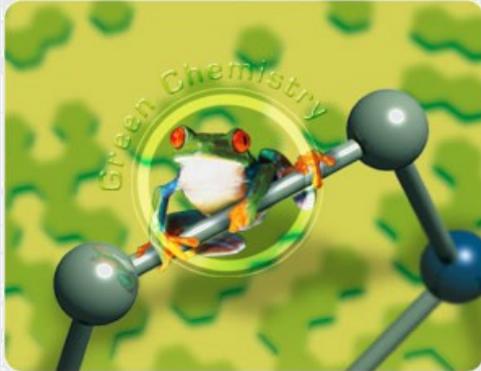
Medição da solubilidade de gases em líquidos iónicos com microbalança de cristais de quartzo

Maria Jorge Pratas de Melo Pinto

Orientador: João Oliveira

Co-Orientadora: Isabel M. Marrucho

1. Motivação e Objectivos
2. Líquidos iónicos (LI)
3. Solubilidade de gases
4. Microbalança de Cristais de Quartzzo (MCQ)
5. Construção
6. Testes
 - 6.1. Preparação de filmes
 - 6.1.1. Deposição por gota
 - 6.1.2. Impregnação em membranas porosas de alumina
 - 6.1.3. Imobilização do LI em cera
7. Resultados
8. Conclusões

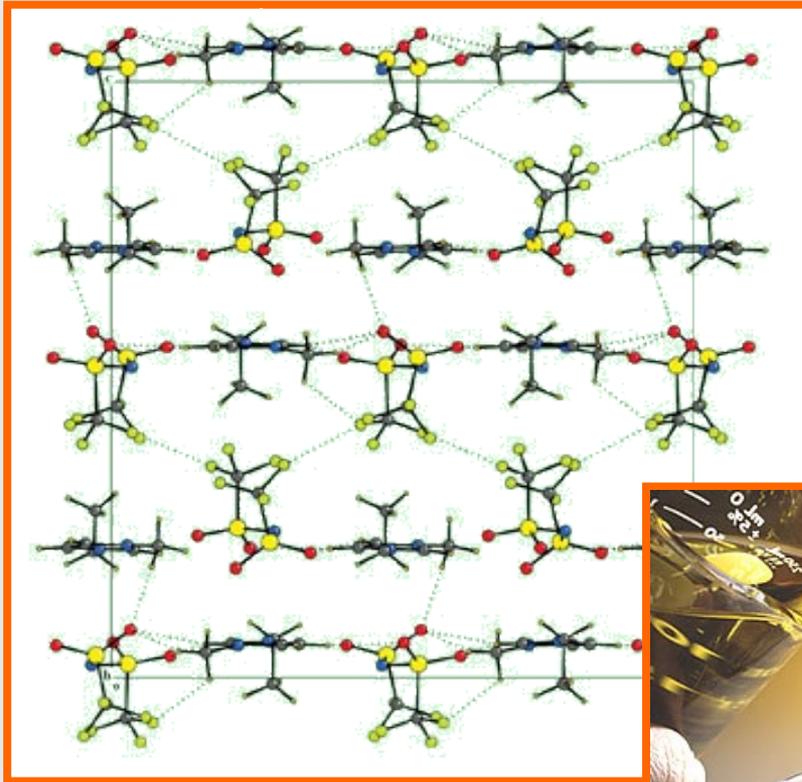


Os Líquidos Iónicos são compostos recentes com grande potencialidade de utilização.

Optimizar um método simples, rápido e preciso para a medição de solubilidade de gases em LI

Líquidos Iônicos

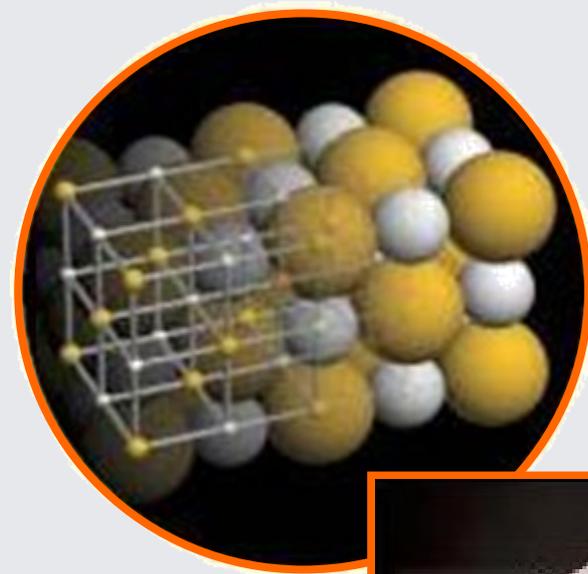
[C₂mim][Tf₂N]



Pto fusão= -25,7°C



NaCl

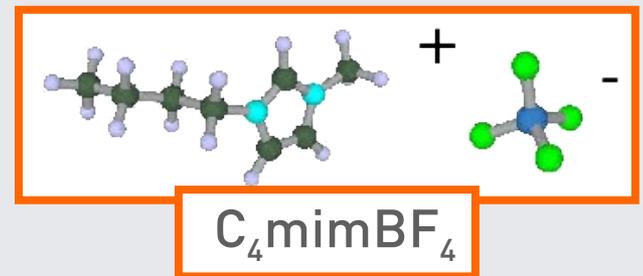


Pto fusão= 801°C

Características

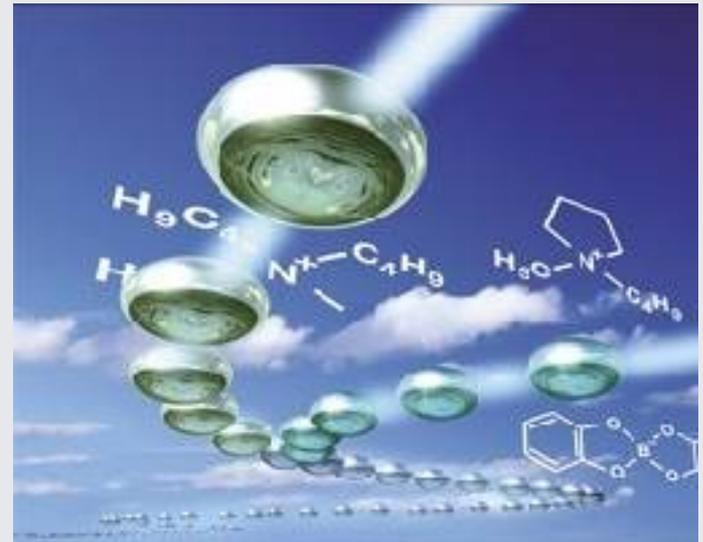
- O catião é normalmente orgânico, volumoso e assimétrico
- Diferem dos sais comuns por apresentarem um p^{to} de fusão $< 100^{\circ}\text{C}$
- Sais que são líquidos numa larga gama de temperaturas
- Ajuste de propriedades termofísicas substituindo o catião ou o anião

↳ “Designer Solvents”



Propriedades Importantes:

- Não inflamável
- Pressão de vapor desprezável
- Excelente estabilidade térmica
- Grande mobilidade iônica
- Larga janela de estabilidade electroquímica

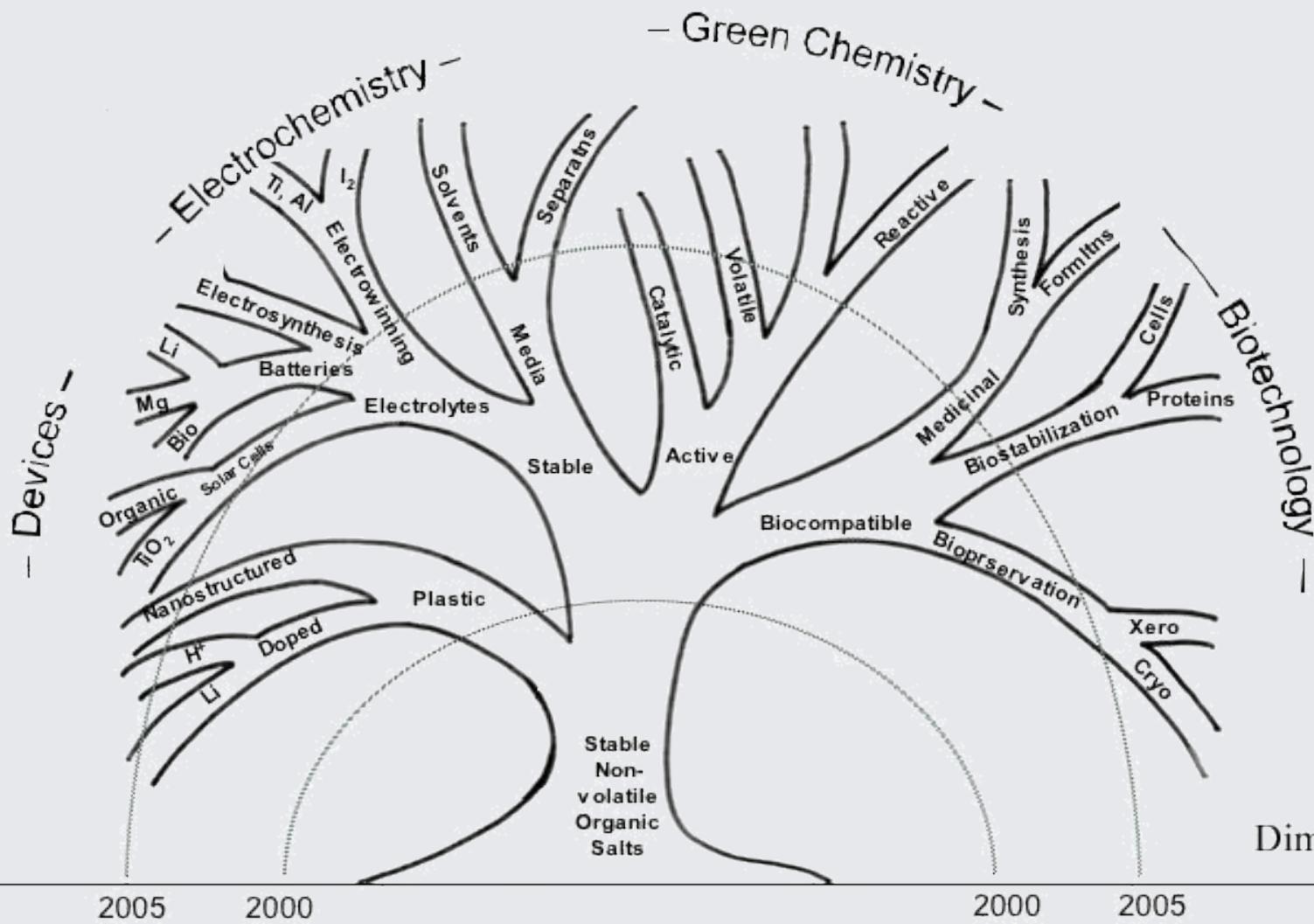
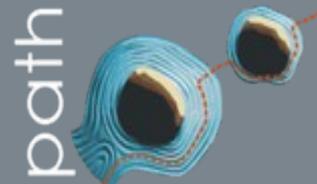


Aplicações potenciais

- Como solventes para reacções de síntese e catálise
- Como electrólito em electroquímica
- Como meio de armazenamento de energia solar
- Captura e sequestro de gases que provocam efeito de estufa
- Como meio para armazenar e distribuir gases em processo reaccionais
- Membranas líquidas para purificação de gases, para separar correntes gasosas...

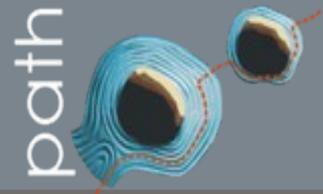


Líquidos Iónicos

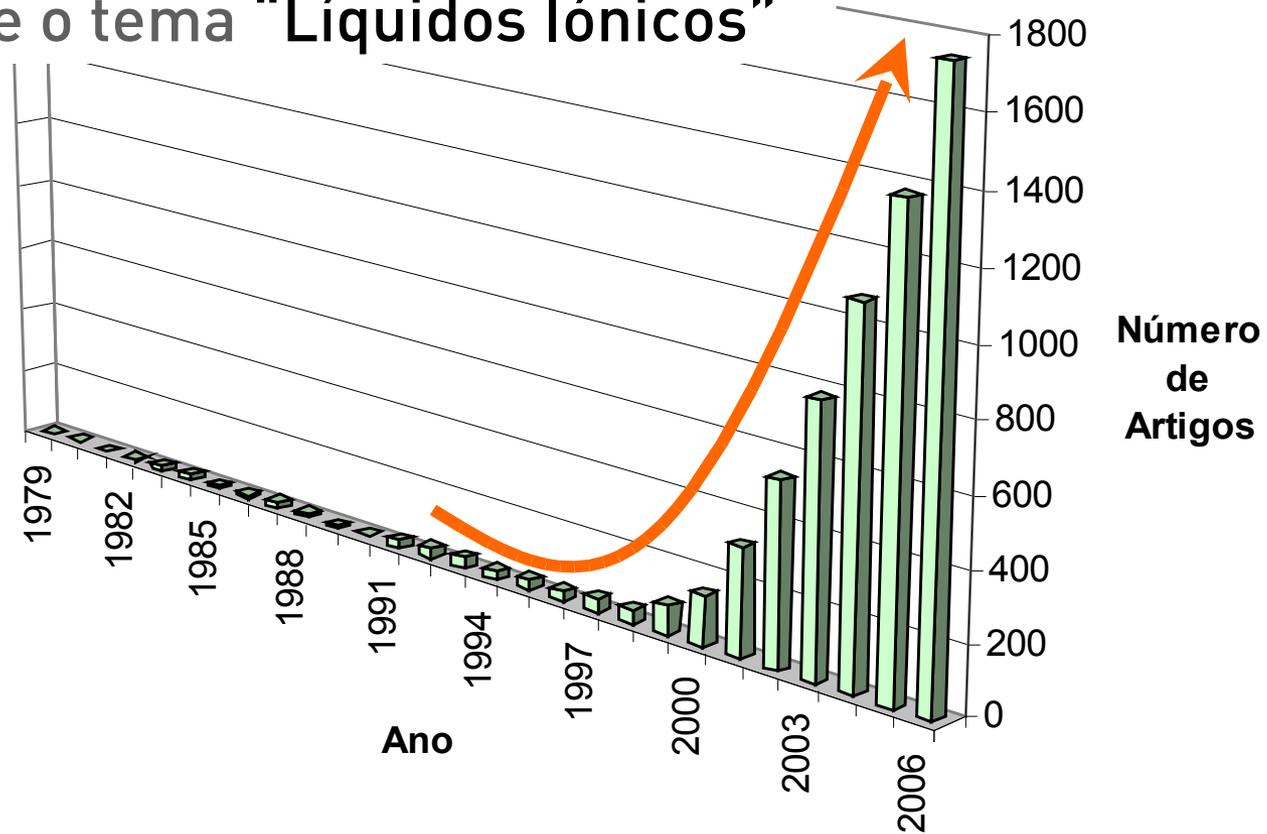


Dimac ©

Líquidos Iônicos



Total de artigos publicados sobre o tema “Líquidos Iônicos”

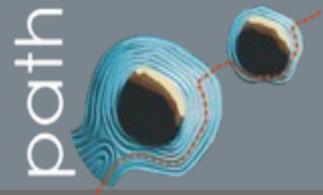


Principais Vantagens

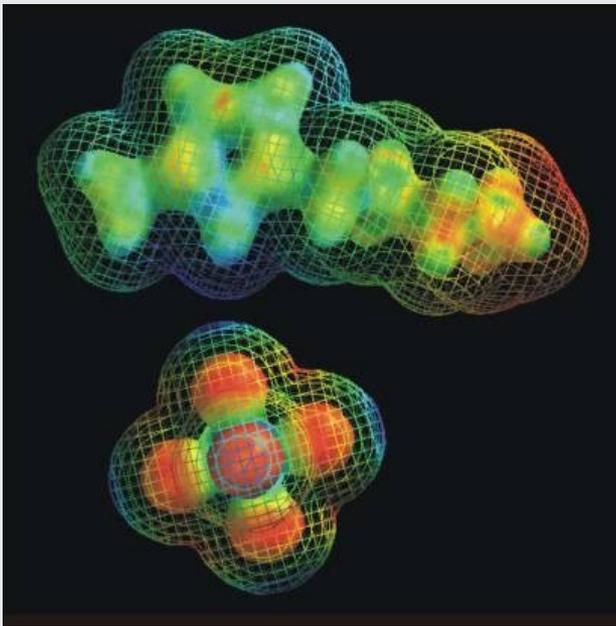
- “Design” das suas propriedades físicas e químicas por combinação de aniões e catiões
- Aumento da velocidade, selectividade e rendimento de reacções; simultaneamente redução na quantidade de resíduos e ser reciclado no final do processo
- Dado a não ser volátil e às suas excelentes propriedades de dissolução podem vir a substituir os compostos orgânicos voláteis, que são tão nefastos para o meio ambiente



Solubilidade de gases

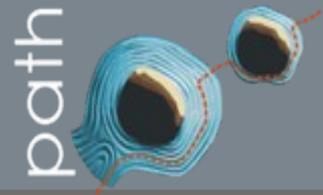


Em várias aplicações os produtos ou reagentes das reacções são gases



O sucesso global das aplicações baseadas na solubilidade de gases em LI depende da disponibilidade de estudos de equilíbrio Líquido-Vapor dos sistemas industrialmente relevantes contendo LI

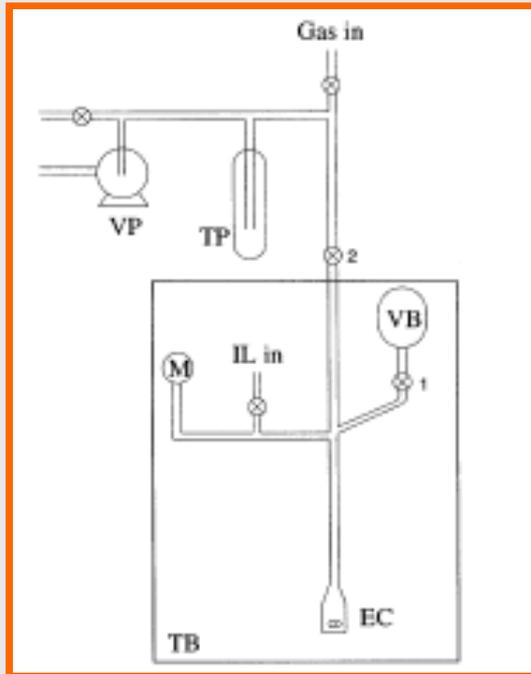
Solubilidade de gases



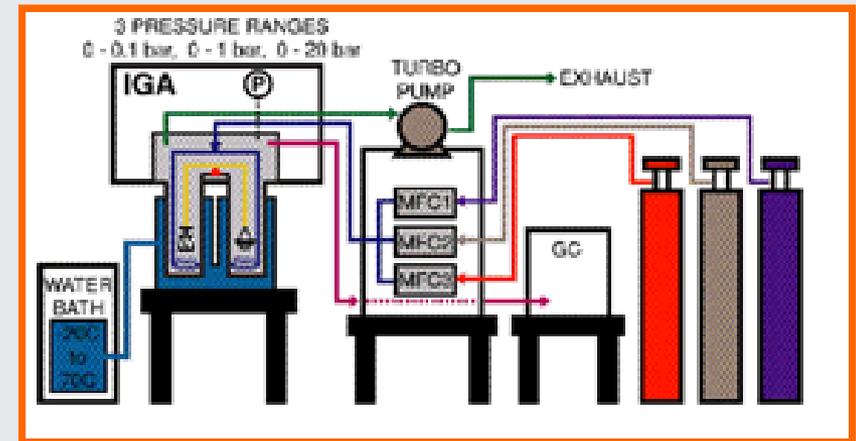
A relação conhecida entre
o gases de efeito de
estufa e o aquecimento
global do planeta tornam
o seu processo de captura
comercialmente
importantes e
ambientalmente
desejáveis

Métodos de medida

Método de Saturação



Método Gravimétrico



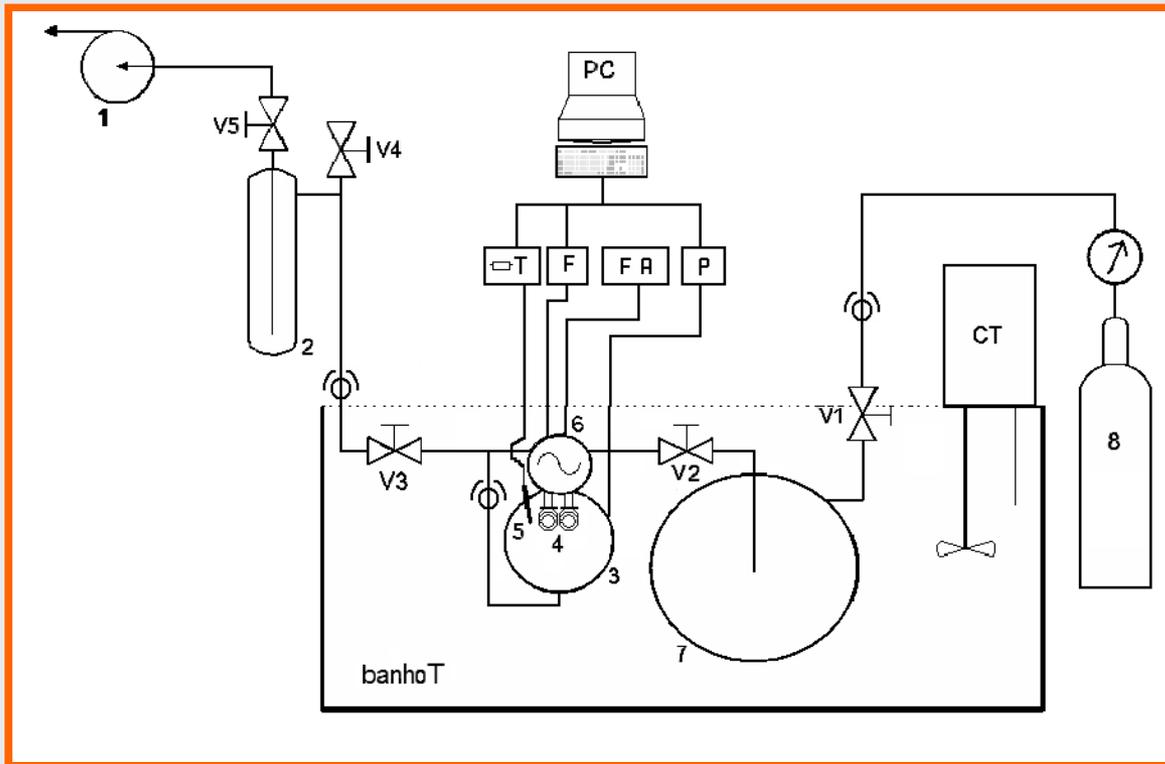
Limitações:

- Volume de amostra ± 3 ml
- Tempo de análise elevado (1 a 3h)

Solubilidade de gases

Métodos de medida

Método de Oscilação



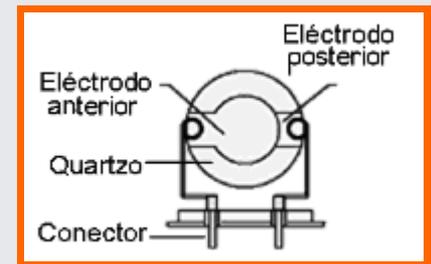
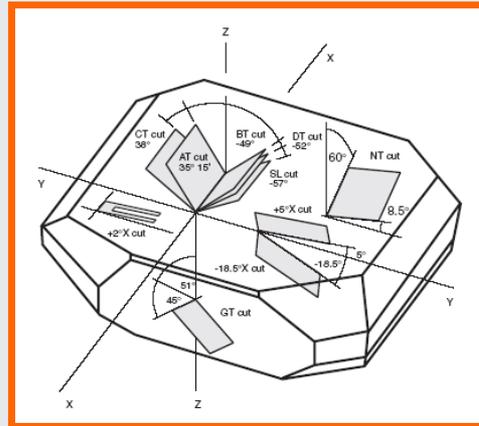
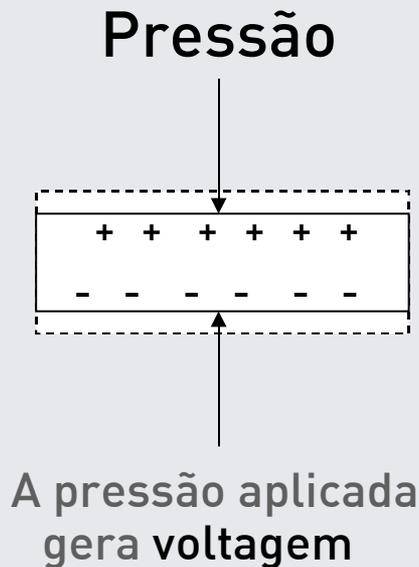
Vantagens:

- Pequena quantidade de amostras (ng)
- Equilíbrio gás-amostra atingido em 5 a 30 min
- Precisão semelhante às outras técnicas

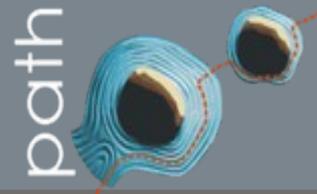
Piezoelectricidade

O **Quartzo α** :

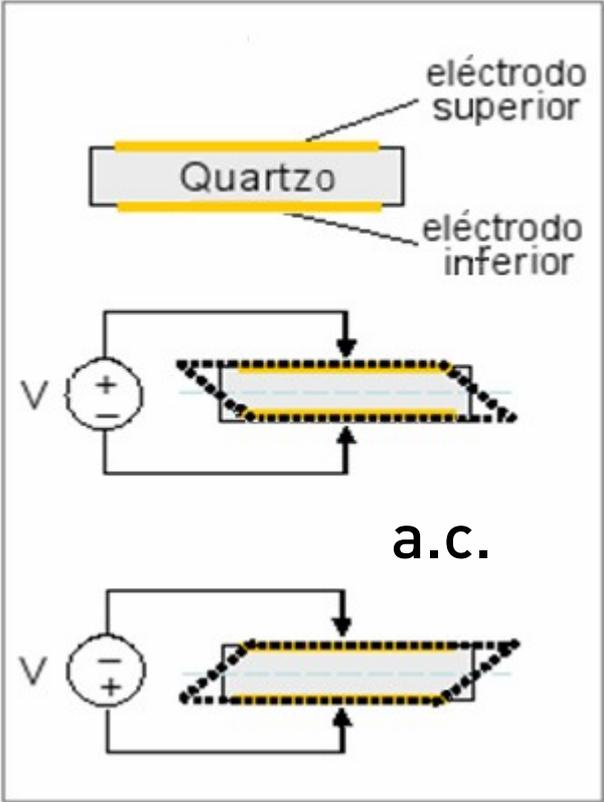
- Inerte, estável, insolúvel
- Elevado factor de qualidade Q (conservação de energia em cada ciclo)
- Mantém propriedades piezoeléctricas até 852K



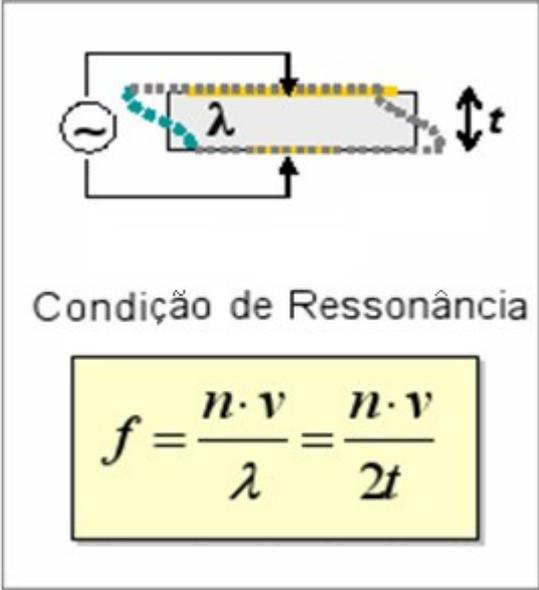
Microbalança de Cristais de Quartzo



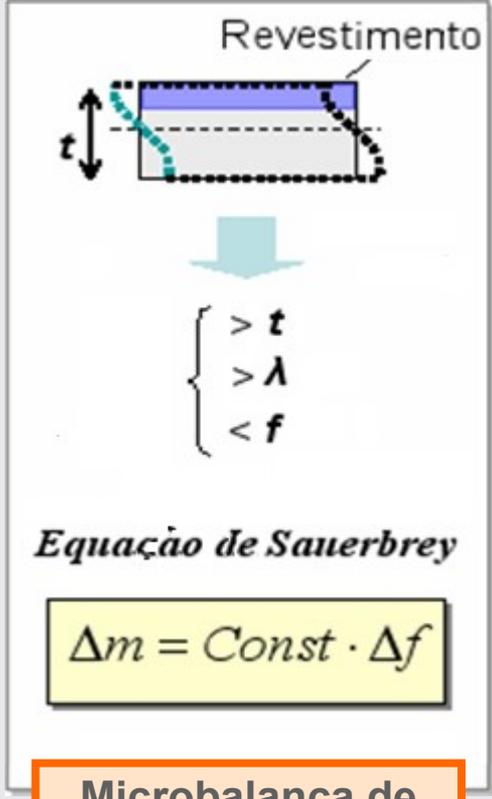
Piezoelectricidade
Piezin = Pressão, em grego



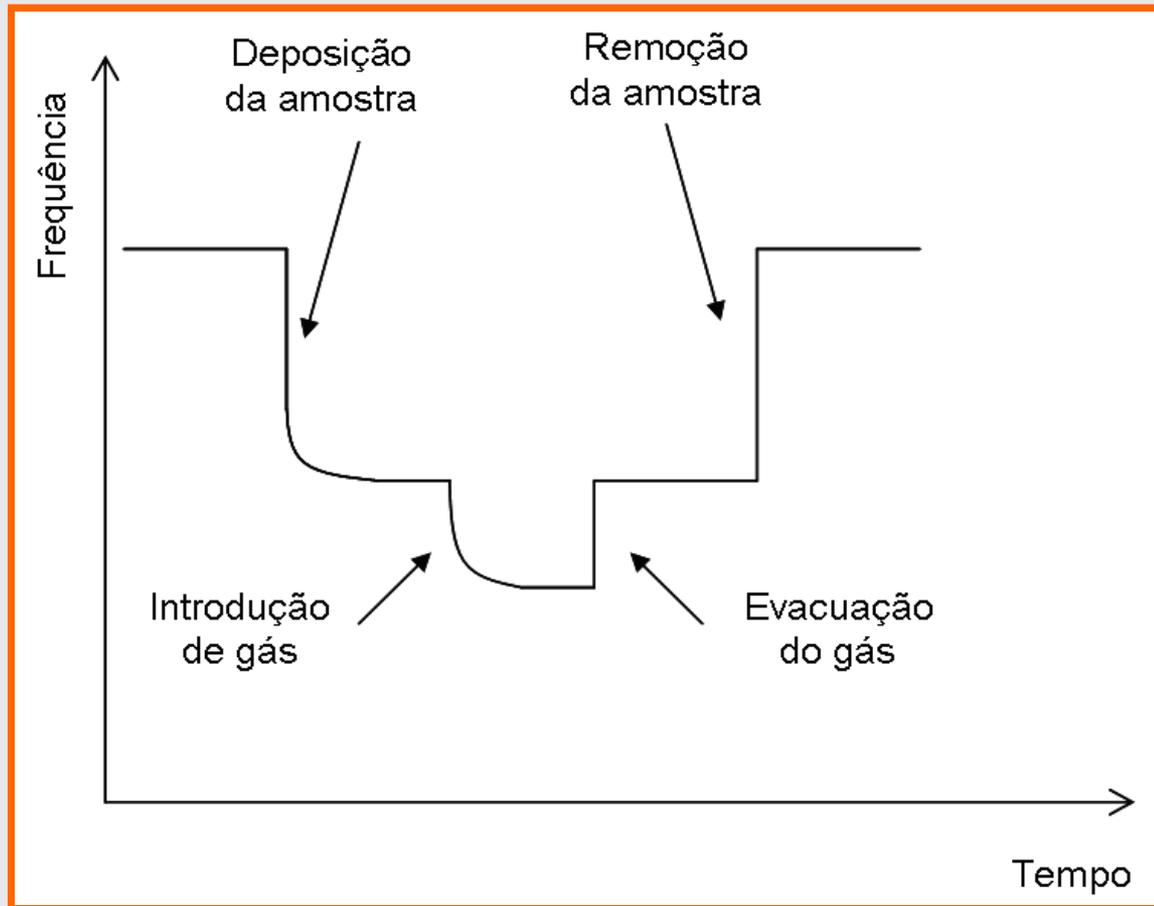
Oscilador



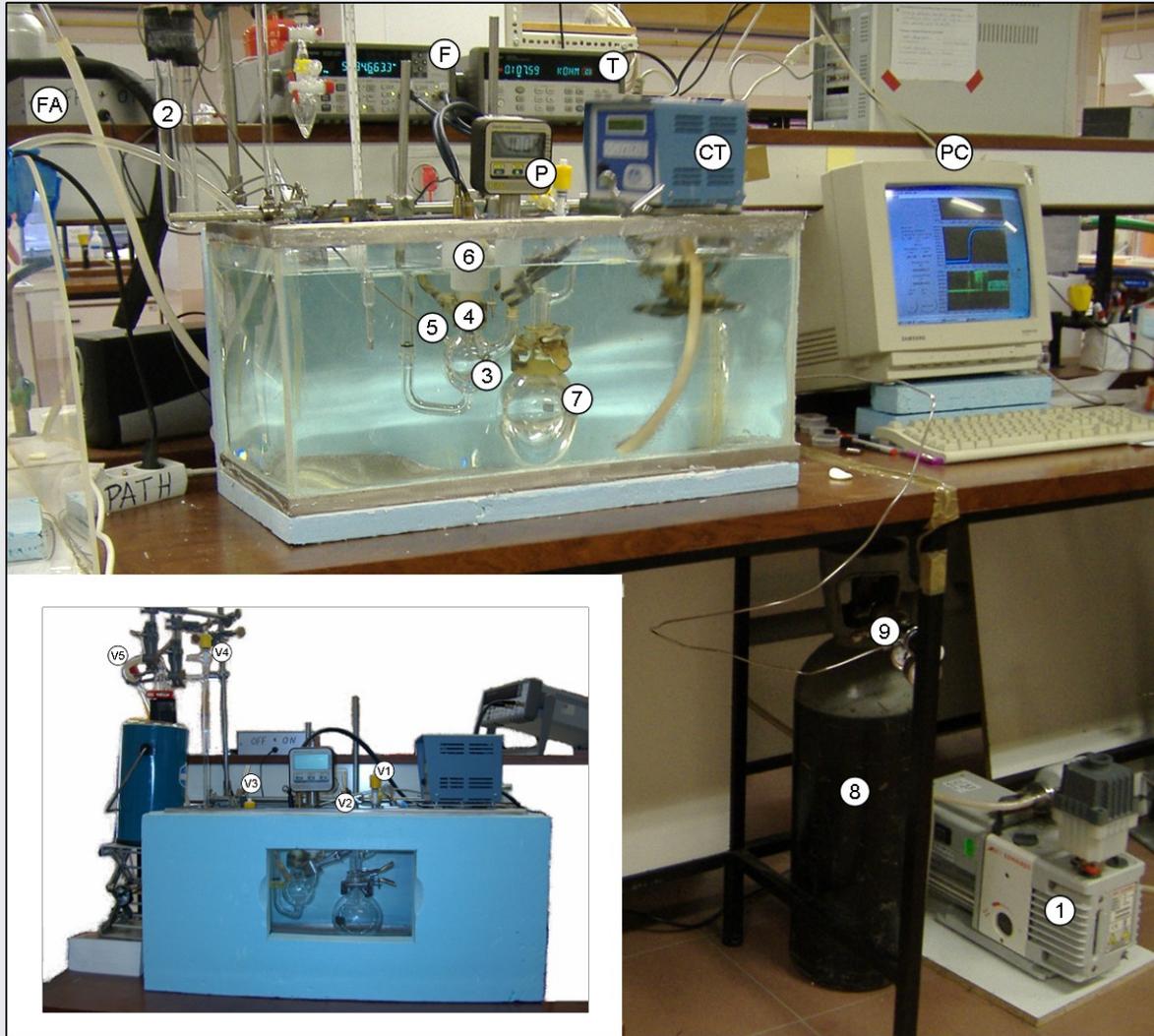
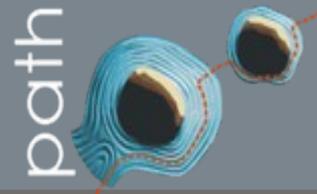
Balança



Resposta

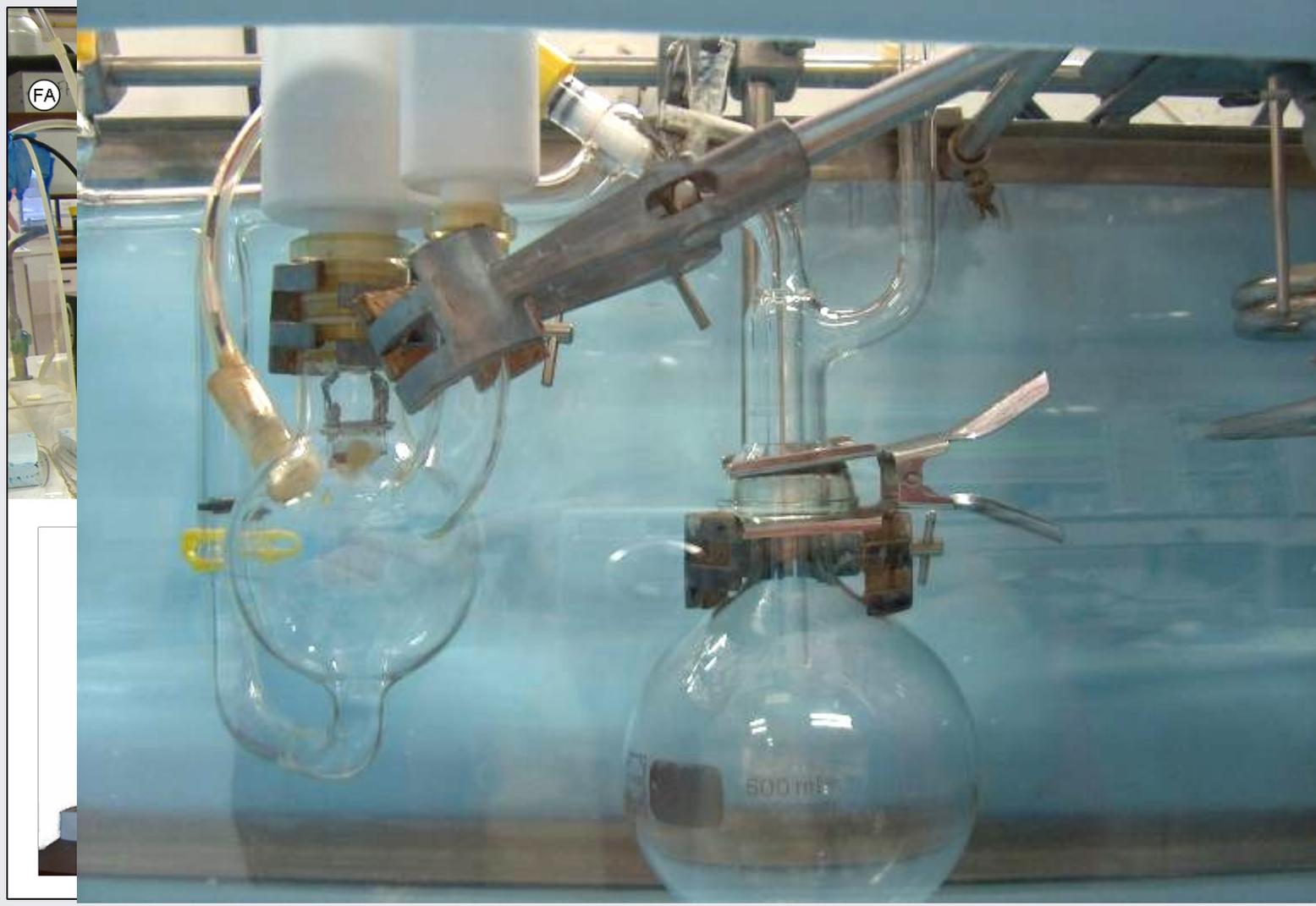
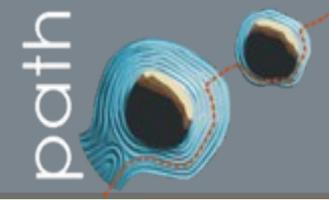


Construção MQC



- 1 – bomba de vácuo
- 2 – cilindro de condensação
- 3 – célula de solubilidade
- 4 – cristais de quartzo
- 5 – sensor de temperatura
- 6 – oscilador
- 7 – célula termostática
- 8 – garrafa de gás
- 9 – manorredutor
- F – frequencímetro
- PC – computador
- P – sensor de pressão
- T – multímetro
- FA – fonte de alimentação
- CT – cabeça de aquecimento
- V1 a V5 – torneiras de Teflon®

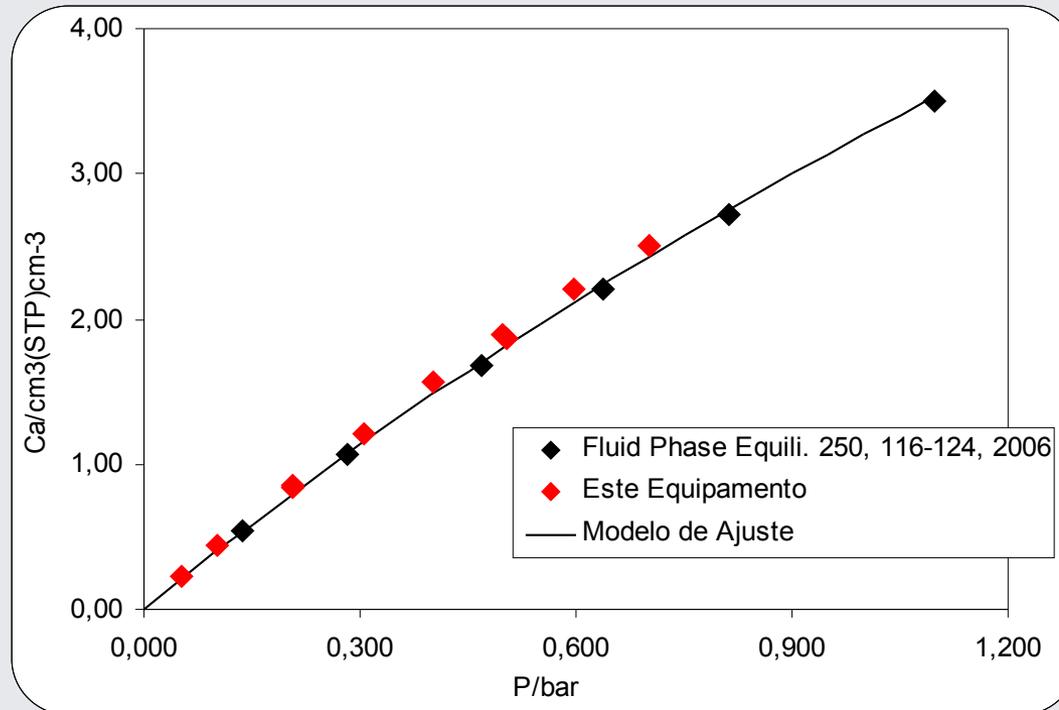
Construção MQC



- ácuo
- condensação
- lubilidade
- quartzo
- temperatura
- ostática
- gás
- tor
- etro
- or
- ressão
- imentação
- aquecimento
- ras de Teflon®

Reprodutibilidade

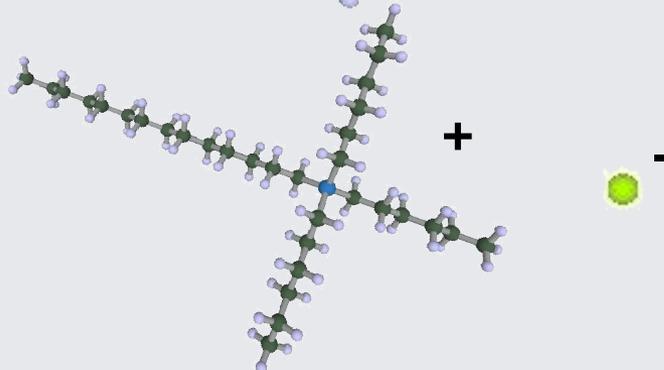
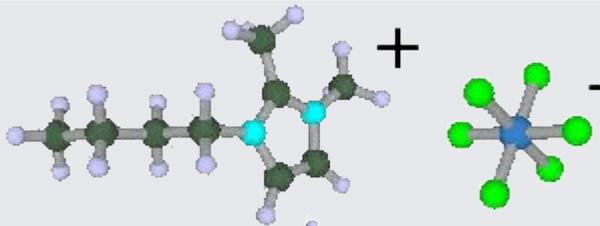
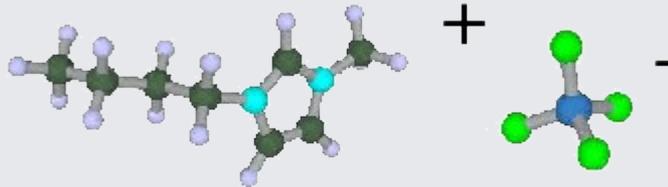
Solubilidades de CO₂ em ácido poliláctico, a 30°C,
experimental e publicado



Escolhas dos sistema

Líquido Iônico

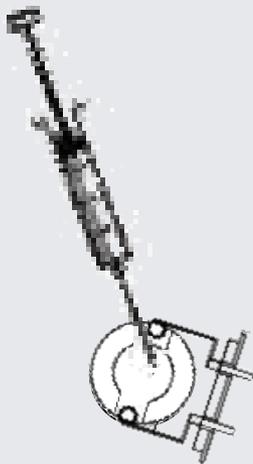
Gás



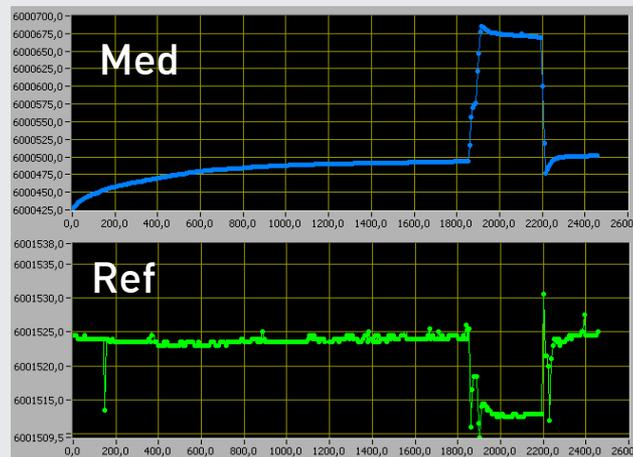
Revestimento do cristal

- Deposição por gota e nebulizador
- Impregnação em membranas porosas de alumina
- Imobilização do LI em cera

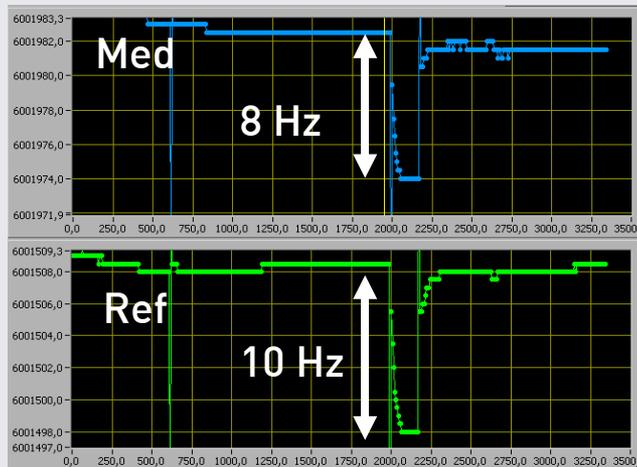
Deposição em Gota



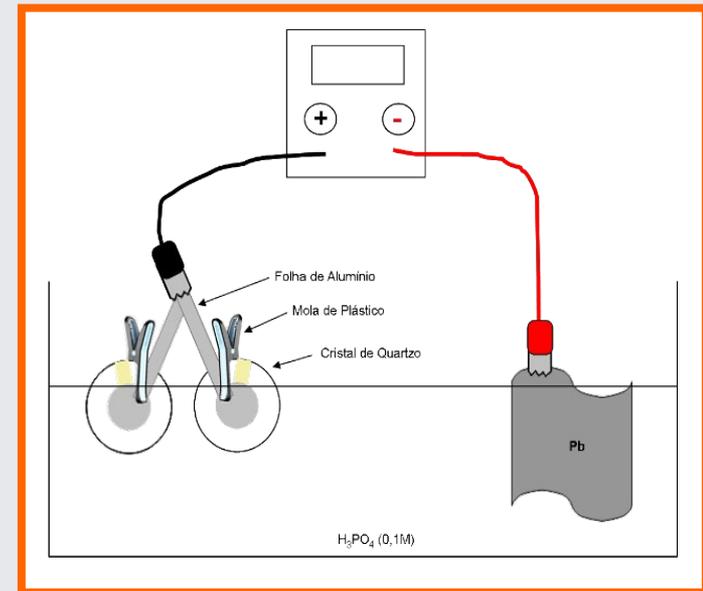
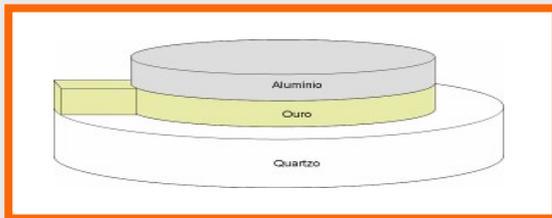
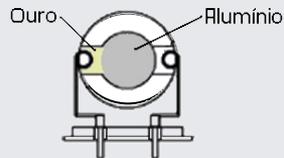
Filme > 1000Hz



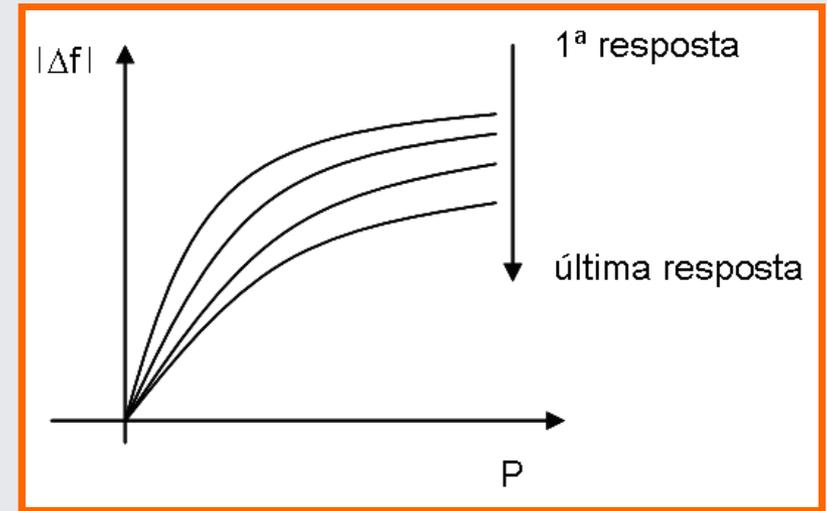
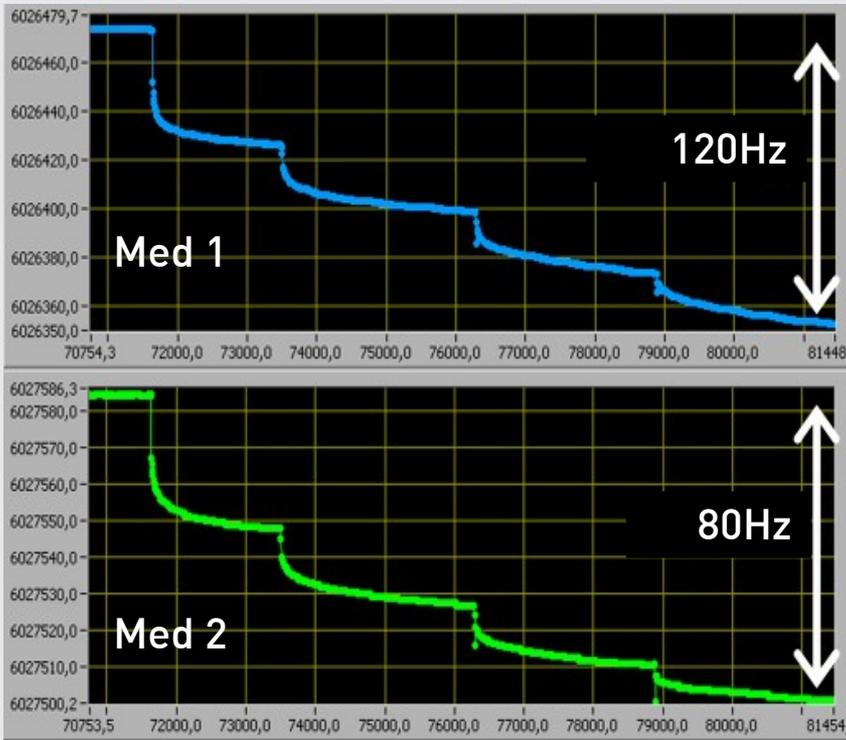
Filme < 1000Hz



Impregnação em membranas porosas de alumina



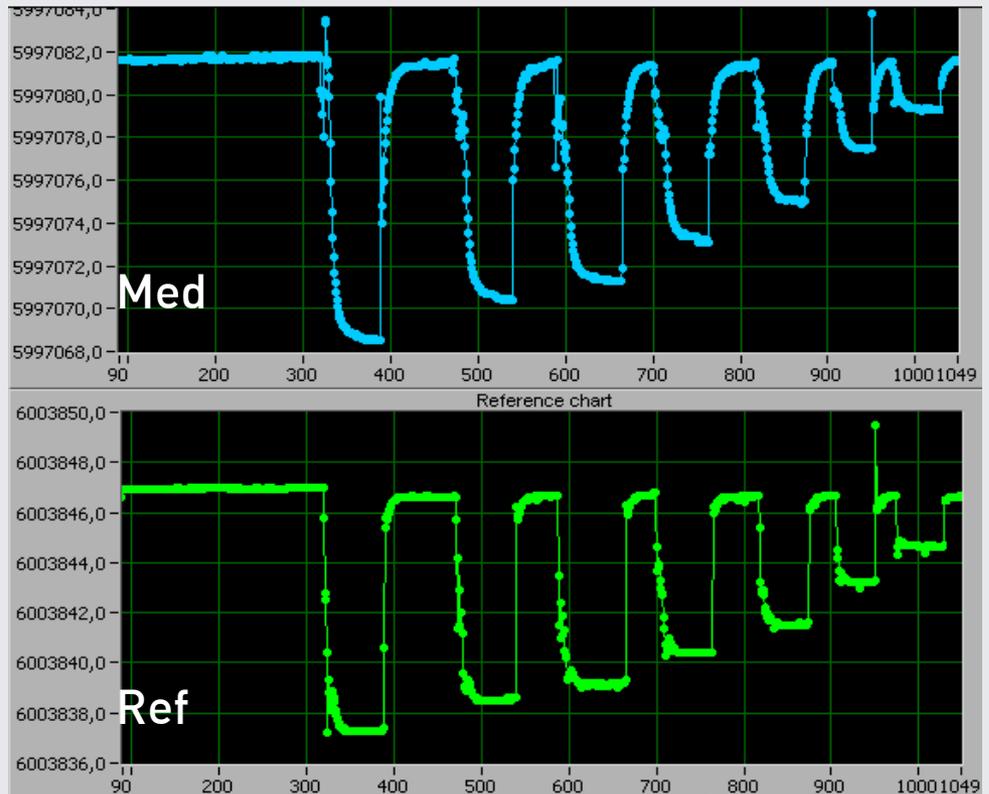
Impregnação em membranas porosas de alumina



Histerese

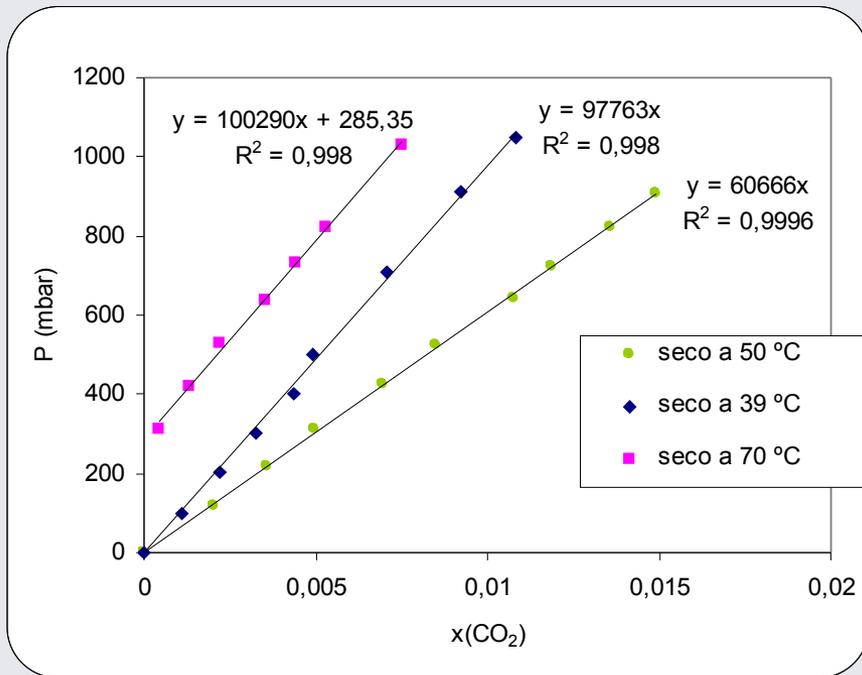
Imobilização do LI em cera

Cera RT80 (p^{to} fusão 80°C)

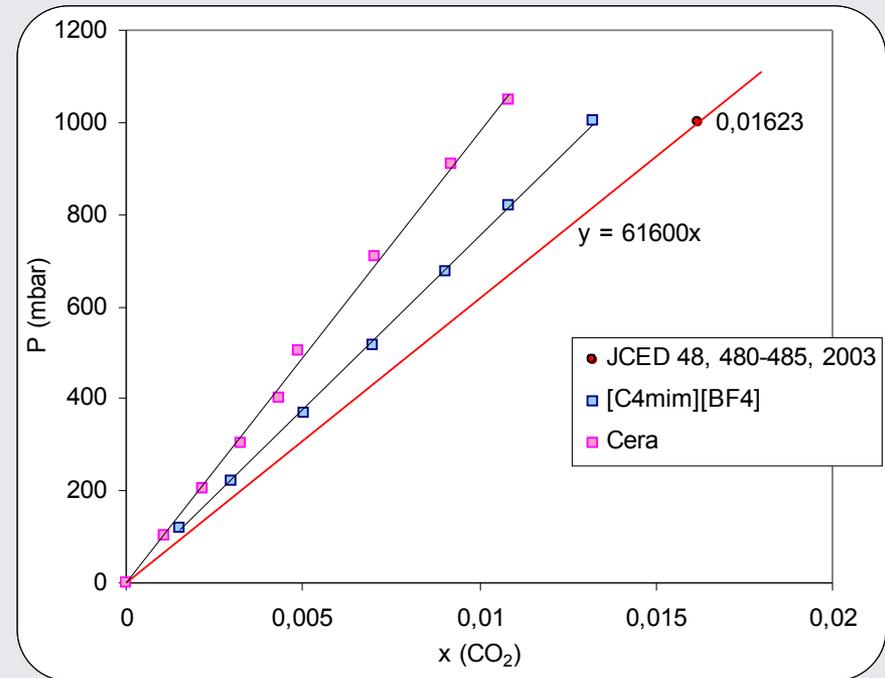


Imobilização do LI em cera

Comportamento da cera RT80



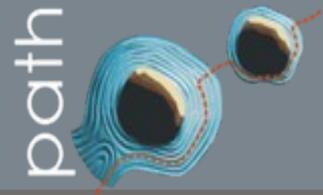
Medições



- **MCQ: ferramenta com grande rigor, repetibilidade e reprodutibilidade.**
- **A preparação do filme é o passo crucial para se obter repetibilidade no método adoptado e coerência com os dados publicados.**
- **A deposição em gota da solução de LI, directamente na superfície do cristal, mostrou-se um método limitado, dado ao facto das propriedades do LI em estudo afectarem o modo de vibração do cristal de quartzo.**

- A preparação dos cristais com alumínio anodizado constitui um factor limitante no ensaio deste método. Os cristais testados apresentam Histerese.
- A utilização de uma cera, mostrou-se bastante promissor, obtendo-se resultados com um desvio de -22% relativamente aos dados publicados o que indica as potencialidades deste método.
- É necessário um estudo mais aprofundado das soluções de cera, do método utilizado na preparação dos filmes e do comportamento dos próprios filmes com variáveis, como a temperatura.

Agradecimentos



João Oliveira e Isabel Marrucho;

PATH (João Coutinho, Ana C, Ana D, Carla, Fatima, Fátima M, Machado, Mara, Mariana B, Mariana C, Nelson, Nuno, Pedro, Ramesh, TóZé);

Colegas do Mestrado (Adelaide, Carla, Célia, Cláudia, Diana, Patrícia, Susana);

Família e Amigos.

path

