

Análise de carbamatos por RMN de ^1H provenientes da absorção de CO_2 por alcanolaminas

Denise T. Tavares* (PG)¹, Rosamaria W. C. Li (PQ)^{2,3}, Jonas Gruber (PQ)², Oscar V. Bustillos (PQ)¹

*denise.tavares@usp.br

¹ Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – Universidade de São Paulo

² Instituto de Química – Universidade de São Paulo

³ Centro Universitário Estácio Uniradial, Campus Vila dos Remédios, São Paulo

Palavras Chave: absorção, captura de CO_2 , aminas, RMN, infravermelho, carbamato

Introdução

Visando minimizar as taxas de emissão de CO_2 , tecnologias para sua captura vêm sendo desenvolvidas e aprimoradas. Baseiam-se na absorção do gás por reação química com soluções aquosas de alcanolaminas, dentre outras. As aminas mais comumente empregadas são a monoetanolamina (MEA) e a dietanolamina (DEA). Como produto da reação tem-se o carbamato e a amina “residual”, uma vez que o equilíbrio é atingido, de acordo com a reação (1).



MEA: $\text{R}_1 = \text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$ e $\text{R}_2 = \text{H}$

DEA: R_1 e $\text{R}_2 = \text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$

O presente trabalho tem como objetivo quantificar por RMN o carbamato formado e a amina residual de soluções aquosas de MEA e DEA após a reação com o CO_2 . Dentre as diversas técnicas testadas para a quantificação desses compostos, concluiu-se que a RMN de ^1H é a mais adequada, pois não requer nenhum tratamento prévio na amostra, sendo os carbamatos compostos instáveis e que hidrolisam facilmente, além de não ser necessária a obtenção de uma curva de calibração. O teor de cada componente presente é determinado considerando as áreas dos sinais, que são diretamente proporcionais ao número de núcleos que contribuem para a sua geração.

Resultados e Discussão

As soluções aquosas de MEA e DEA com concentração de 30% (m/m) reagiram com CO_2 99% por borbulhamento do gás com diferentes tempos de reação. Os espectros de RMN de ^1H foram obtidos sem o uso de referência interna, acumulando 128 *scans* em um espectrômetro Gemini Varian de 200 MHz.

Na Figura 1 estão apresentados apenas os espectros das soluções de MEA, como ilustração, antes e após a reação em diferentes tempos. Verifica-se que, para a MEA inicial, antes da reação, aparecem dois tripletos e, com o aumento dos tempos de reação é observado o aparecimento de outros dois tripletos centrais atribuídos à formação

de carbamato, cuja intensidade tende a aumentar quanto maior o tempo de reação.

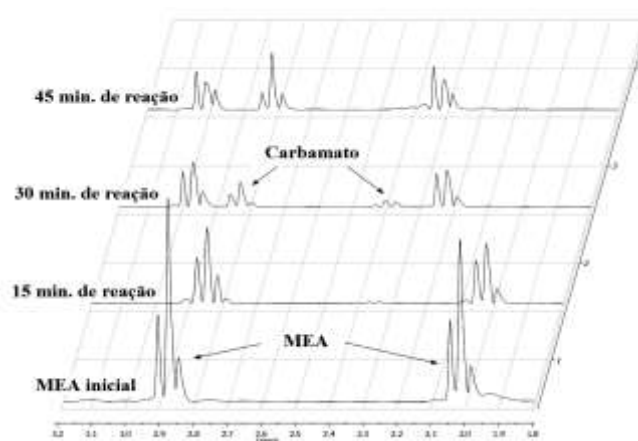


Figura 1. Espectros de RMN de ^1H para a solução de MEA antes e após reação com CO_2 .

Simultaneamente, verifica-se o consumo da amina com a conseqüente diminuição da intensidade de seus picos, compatíveis com os resultados apresentados na literatura¹. O mesmo comportamento foi observado para a solução de DEA. A quantificação dos compostos foi realizada pela integração dos sinais e suas proporções, relacionando-os com a concentração inicial de amina. Houve a formação de 42% de carbamato de MEA com 45 minutos de reação e 20% de carbamato de DEA, nas mesmas condições.

Conclusões

Carbamatos são compostos que apresentam instabilidade e hidrolisam facilmente, dificultando sua determinação tanto qualitativa quanto quantitativa. A RMN de ^1H é uma técnica muito apropriada para a quantificação desses compostos, principalmente pelo fato de não haver a necessidade de qualquer tipo de manuseio/preparação prévia da amostra após sair do processo de absorção de CO_2 .

Agradecimentos

CAPES PROEX

¹ Böttinger, W.; Maiwald, M.; Hasse, H. *Fluid Phase Equilibria*. 2008, 263, 131-143.