

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA

EDUARDO VALIM DA TRINDADE

**CAPTURA DE CO₂ EM CORRENTES GASOSAS
POR SOLUÇÕES DE LÍQUIDOS IÔNICOS**

PORTO ALEGRE

2019

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

INSTITUTO DE QUÍMICA

EDUARDO VALIM DA TRINDADE

CAPTURA DE CO₂ EM CORRENTES GASOSAS

POR SOLUÇÕES DE LÍQUIDOS IÔNICOS

Trabalho de conclusão apresentado junto à atividade de ensino “Trabalho de Conclusão de Curso - QUI” do Curso de Química, como requisito parcial para a obtenção do grau de Bacharel em Química

Prof. Dr. Jairton Dupont

Orientador

Dra. Marcileia Zanatta

Co-orientadora

PORTO ALEGRE

2019

Dedico este trabalho ao meu irmão.

Agradeço ao professor Jairton Dupont e a doutora Marcileia Zanatta por toda a orientação, os ensinamentos e o exemplo de índole, dos quais a humanidade necessita nesses últimos tempos.

Nature is pleased with simplicity.

Isaac Newton

RESUMO

Este trabalho teve como objetivo o uso de líquidos iônicos em solução para a captura de dióxido de carbono. Para isso, foram sintetizados cinco líquidos iônicos, variando a estrutura catiônica e aniônica, focando especialmente em sais de imidazólio e ânions provenientes do anel imidazol com substituintes em diferentes posições. Primeiramente soluções aquosas de líquidos iônicos foram testadas na solubilização de CO₂ via simples borbulhamento do gás durante trinta minutos, à temperatura ambiente. A capacidade de sorção foi avaliada por Ressonância Magnética Nuclear de ¹³C, através da quantificação de CO₂ fisissorvido, representado pelo sinal em 124 ppm e quimissorvido, devido o surgimento de um sinal em aproximadamente 160 ppm. Além disso, testes em diferentes soluções alcoólicas foram realizados, por possuírem uma capacidade calorífica menor que a água e consequentemente um menor custo energético para reciclagem. Todos os alcoóis testados formaram espécies alquil carbonatos, proveniente da reação entre o CO₂ e o álcool. Dentre os alcoóis testados, o álcool isoamílico foi o que obteve maior eficiência na sorção de CO₂, chegando a sorver 1,48 mol_{CO2}/mol_{LI}. Estudos da variação da concentração das soluções alcoólicas e aquosas foram realizados, foi possível observar uma tendência linear similar à equação de Henderson-Hasselbach, caracterizando um sistema tampão. Ainda, foi realizado ciclos da solução sorvente, onde foi possível observar uma queda na capacidade de sorção devido à permanência majoritária do alquil carbonato e consequente saturação do sistema. Por fim, um teste com uma mistura gasosa contendo um teor de 15% de dióxido de carbono foi executado, a quantidade sorvida foi por volta de apenas 33% abaixo do que a feita em CO₂ puro, mostrando que o sistema aqui reportado manteve-se eficiente e pode ser empregado em correntes gasosas industriais.

Palavras-chave: Líquido iônico, captura de dióxido de carbono, soluções alcoólicas, Ressonância Magnética Nuclear.

ABSTRACT

This work aims the use of ionic liquids in solution for the capture of carbon dioxide. For this, five ionic liquids were synthesized, varying the cationic and anionic structure, focusing specially on imidazolium salts and anions from imidazole ring with substituents in different positions. Initially, ionic liquids aqueous solutions were tested in the solubilization of carbon dioxide by bubbling the gas during 30 minutes at room temperature. The sorption capacity was evaluated by ^{13}C Nuclear Magnetic Resonance, through the quantification of carbon dioxide physisorbed, represented by the signal at 124 ppm, and chemisorbed, due to the appearance of the signal at approximately 160 ppm. Moreover, tests in different alcoholic solutions were carried out, generally due their lower heat capacity than water and, consequently, a lower cost of energy for recycling. All the alcohol tested formed alkyl carbonate compounds, resulting from the reaction between alcohol and carbon dioxide. Among the alcohols tested, the isoamyl alcohol was the most efficient in sorption, reaching $1.48 \text{ mol}_{\text{CO}_2}/\text{mol}_{\text{LI}}$. The variation of concentration of alcoholic and aqueous solutions were also performed, it was possible observe a linear trend similar to the Henderson-Hasselbach equation, characterizing a buffer system. Also, the sorbent solution was recycled, and a decrease in the sorption capacity was observed, due to maintenance of the alkyl carbonate and consequent saturation of the system. Finally, a test with gaseous mixture with a content of 15% of carbon dioxide was carried out, the amount sorbed was 33% lower than that made in pure carbon dioxide, showing that the system reported here remained efficient and can be used in industrial gas streams.

Keywords: Ionic liquid, carbon dioxide capture, alcoholic solutions, Nuclear Magnetic Resonance.

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

BMMI	1-butil-2,3-dimetilimidazólio
BMMI.2,4,5 –MeIm	2,4,5-trimetilimidazólio de 1-butil-2,3-dimetilimidazólio
BMMI.2-MeIm	2-metilimidazólio de 1-butil-2,3-dimetilimidazólio
BMMI.4-MeIm	4-metilimidazólio de 1-butil-2,3-dimetilimidazólio
BMMI.Cl	Cloreto de 1-butil-2,3-dimetilimidazólio
BMMI.Im	Imidazolato de 1-butil-2,3-dimetilimidazólio
BMPyr.2 –MeIm	2-metilimidazólio de <i>N</i> -butil- <i>N</i> -metilpirrolidínio
BMPyr.I	Iodeto de <i>N</i> -butil- <i>N</i> -metilpirrolidínio
CO₂	Dióxido de carbono
DMSO(d₆)	Dimetilsulfóxido hexadeuterado
LI	Líquido iônico
MHz	Megahertz
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
RMN ¹³C-{¹H}	Ressonância Magnética Nuclear de carbono-13 desacoplado de hidrogênio

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – Exemplos de cátions e ânions comumente utilizados para formação de LIs.

FIGURA 2 – Cátions e ânions utilizados para os LIs nesse trabalho.

FIGURA 3 – Troca iônica para o ânion de interesse.

FIGURA 4 – Espectro de RMN $^{13}\text{C}-\{^1\text{H}\}$ (100 MHz, capilar de DMSO(d_6)) da solução aquosa do BMMI. 2-MeIm $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ após sorção de CO_2 .

FIGURA 5 – Espectro de RMN $^{13}\text{C}-\{^1\text{H}\}$ (100 MHz, capilar de DMSO(d_6)) de solução aquosa de MDEA $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ após borbulhamento de CO_2 .

FIGURA 6 – Espectro de RMN $^{13}\text{C}-\{^1\text{H}\}$ (100 MHz, capilar de DMSO(d_6)) de BMMI.2-MeIm em 2-propanol $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ após borbulhamento de CO_2 .

FIGURA 7 – Gráfico da correlação entre concentração de LI e sorção de CO_2 inspirado na equação de Henderson-Hasselbach da solução aquosa do BMMI.2-MeIm.

FIGURA 8 – Gráfico da correlação entre concentração de LI e sorção de CO_2 inspirado na equação de Henderson-Hasselbalch da solução alcoólica do BMMI.2-MeIm.

Figura 9 – Espectro de RMN $^{13}\text{C}-\{^1\text{H}\}$ (100 MHz, capilar DMSO(d_6)) da solução aquosa de BMMI.2-MeIm $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ após borbulhamento com mistura gasosa.

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – Caracterização dos líquidos iônicos.

TABELA 2 – Sorção de CO₂ nos líquidos iônicos em solução aquosa 1,0 mol.L⁻¹ quantificados via RMN de ¹³C-¹H} (100 MHz, capilar de DMSO(d₆)).

TABELA 3 - Sorção de CO₂ por solução alcoólica de BMML.2-MeIm 1,0 mol.L⁻¹ quantificados via RMN de ¹³C-¹H}(100 MHz, capilar de DMSO(d₆)).

TABELA 4 – Sorção de CO₂ por solução aquosa de BMML.2-MeIm quantificados via RMN de ¹³C-¹H}(100 MHz, capilar de DMSO(d₆)).

TABELA 5 – Sorção em soluções de BMML.2-MeIm em isoamílico quantificados via RMN de ¹³C-¹H}(100 MHz, capilar de DMSO(d₆)).

TABELA 6 – Avaliação da capacidade de reciclagem da solução de BMML.2MeIm em álcool isoamílico após ciclos de sorção e dessorção quantificados via RMN de ¹³C-¹H}(100 MHz, capilar de DMSO(d₆)).

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	12
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	13
2.1 Líquidos iônicos.....	13
2.2 Captura de CO ₂	14
2.2.1 Líquidos Iônicos na sorção de CO₂.....	14
2.3 <i>Switchable Solvents</i>	15
3 OBJETIVOS.....	16
3.1 Objetivo principal.....	16
3.2 Objetivos secundários.....	16
4 METODOLOGIA.....	17
4.1 Síntese dos líquidos iônicos.....	17
4.2 Sorção de CO ₂	21
4.3 Quantificação de CO ₂	21
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	22
5.1 Efeito da estrutura do LI.....	22
5.2 Efeito do Solvente.....	24
5.3 Efeito da Concentração.....	26
5.4 Teste de reciclagem.....	29
5.5 Sorção em Mistura Gasosa.....	29
6 CONCLUSÃO.....	31
REFERÊNCIAS.....	33
APÊNDICE.....	37

1 INTRODUÇÃO

O aquecimento global tem gerado ampla preocupação em âmbito mundial devido ao enorme dano e desequilíbrio que pode vir a causar nos seres vivos e, sobretudo, na vida humana. Este dano tem sido evidenciado principalmente pelas mudanças climáticas que ocasionam em alterações no equilíbrio ecológico, como, por exemplo, aumento da temperatura média, acidificação de mares e derretimento de calotas polares. A crescente taxa de dióxido de carbono (CO_2) na atmosfera desde 1950 nunca foi tão elevada como nos últimos 400 mil anos, aliado aos dados de mudanças climáticas e características espectroscópicas da molécula de CO_2 , salientam que esta é a principal causa do aquecimento global, além de que o ser humano é o principal emissor desse gás, sobretudo nessa época de ampla utilização de combustíveis fósseis para geração de energia.

Atualmente as soluções aquosas de aminas veem sendo empregadas para a captura deste gás a nível industrial. Apesar de possuírem boa capacidade de sorção, a corrosão nas tubulações e a alta energia no processo de reciclagem são alguns inconvenientes no uso destes compostos. Sendo assim, a busca por sorventes verdes, facilmente regenerados e com possibilidade de utilização em misturas gasosas segue sendo um desafio. Como alternativa, nas últimas décadas, a utilização de líquidos iônicos (LIs) na captura e reuso deste gás vêm ganhando destaque devido as suas características apreciadas principalmente para processos industriais. Os LIs vem sendo empregados para sínteses, catálise, extrações e desenvolvimento de novos materiais, devido as suas propriedades e possibilidade de modulação do cátion e ânion para obter características específicas.

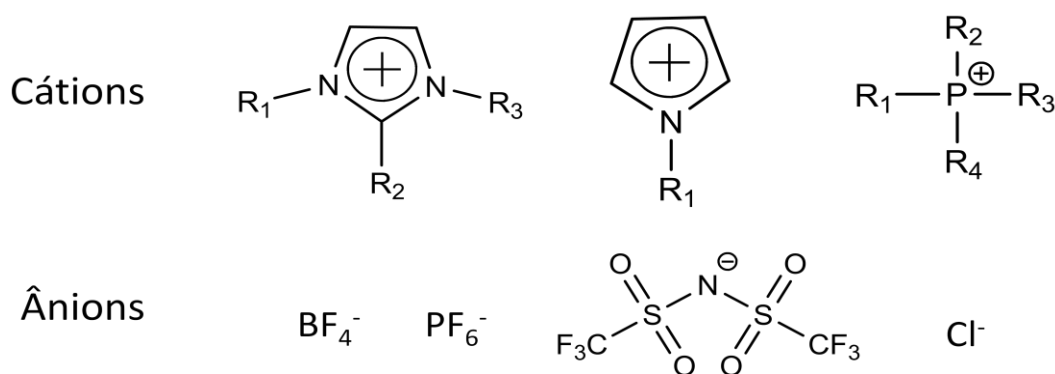
Neste sentido, para este trabalho foi planejado e preparado líquidos iônicos com ânions de caráter básico, os quais apresentam características importantes para a captura de CO_2 . A capacidade de sorção de CO_2 foi investigada através de soluções de LIs em água e álcoois. Além disso, a variação da concentração da solução e a utilização de misturas gasosas também foram estudadas.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Líquidos Iônicos

Os líquidos iônicos (LIs) são comumente descritos como sais orgânicos líquidos a temperaturas menores que 100 °C e com pressões de vapor desprezíveis.^{1,2} Outras características apreciáveis nos LIs são a estabilidade térmica e química, alta condutividade iônica, ampla janela eletroquímica e sua organização estrutural a qual os diferencia dos solventes convencionais. Essas propriedades podem ser versáteis de acordo com os cátions e ânions que se utilizam na formação do LI, mudando suas características físico-químicas.¹ Dentre os principais cátions reportados destacam-se o imidazólio, pirrolidíneo e fosfônio, enquanto que os ânions mais citados são os halogenados, como observado na Figura 1.

Figura 1 – Exemplos de cátions e ânions comumente utilizados para formação de LIs.



Atualmente os LIs com o cátion imidazólio tem sido os mais estudados.^{3,4} Estes LIs possuem uma estrutura organizada em estado sólido ou em soluções,^{5,6} devido as forças eletrostáticas e interações intermoleculares entre cátion e ânion. Isso ocasiona em um arranjo nanoestrutural em que há formação de espaços entre as moléculas, chamados de volume livre e/ou nanodomínios, onde podem acomodar outras moléculas como as de CO₂ ou água.^{5,7} A presença usual de água nos LIs gera uma alteração de diversas propriedades como viscosidade, condutividade, densidade e polaridade, e requer atenção justamente pelo fato dos LIs serem muito higroscópicos.⁸ Há, inclusive, estudos que demonstram moléculas de água confinadas nos LIs⁹ as quais passam a fazer parte da estrutura do LI, através de fortes interações de hidrogênio com o par iônico¹⁰ gerando um complexo (LI@H₂O).

2.2 Captura de CO₂

Atualmente o CO₂ é uma das principais fontes renováveis de carbono, considerando que é o produto da combustão de combustíveis fósseis os quais são amplamente empregados na sociedade como fonte de energia. Diversas pesquisas têm sido feitas para capturar CO₂ e reutilizá-lo como, por exemplo, na produção de combustíveis através do processo de Fischer-Tropsch,¹¹ o que seria de enorme benefício para o meio ambiente e a sociedade humana.

Na maioria das indústrias são utilizadas para captura de CO₂ soluções aquosas de aminas como monoetanolamina (MEA) e metildietanolamina (MDEA) com uma capacidade de 1 mol de CO₂ por 1 mol de amina.¹² Apesar de ser um sorvente barato e com considerável eficiência, há uma problemática de corrosão nas tubulações e alta energia para execução do processo, especialmente em relação à reciclagem do sorvente.¹³

2.2.1 Líquidos Iônicos na sorção de CO₂

Em 1999 foi relatado o primeiro trabalho com o estudo da sorção de CO₂ em líquido iônico.¹⁴ A partir de então, outras pesquisas veem sendo desenvolvidas para estudar os fatores que ocasionam o aumento na solubilidade deste gás nos LIs, tais como: forças envolvidas no par iônico, arranjo estrutural, propriedades físico-químicas como temperatura e pressão.¹⁵⁻¹⁷ Com a funcionalização das espécies iônicas é possível obter LIs desenhados para a captura de CO₂,¹⁸ a qual já possui relatos na literatura de sorção de 1,6 mol_{CO2}/mol_{LI} em 20 °C e 1 atm.¹⁹ Existem diversos relatos da utilização de LIs com ânions carboxilato com excelentes resultados de sorção, alcançando valores de 1,69 mol_{CO2}/mol_{LI} em condições de 40 °C e 1 atm.²⁰ Um exemplo mais recente, e que está entre o melhores resultados reportados até o momento foi descrito por Dai e colaboradores, utilizando LIs próticos eles atingiram valores de sorção de 2,04 mol_{CO2}/mol_{LI} em 60 minutos de borbulhamento, a 23 °C e 1 atm.²¹

Há vários mecanismos de sequestro do CO₂ reportados na literatura, tanto para fisissorção como quimissorção. Um deles demonstra o efeito de volume livre e como o LI se rearranja aumentando ainda mais os espaços para a difusão de CO₂.²² Outro mecanismo é o de quimissorção, onde é relatada a formação de carbamatos e carboxilatos^{18,23,24} com ânions que possuem nitrogênio e/ou oxigênio na sua estrutura. Mais recentemente, dentro do nosso grupo de pesquisa foi demonstrada a formação de bicarbonatos em soluções aquosas de LI, onde fica evidente a necessidade de ânions com caráter básico para que ocorra essa reação. Neste trabalho,²⁵ o LI imidazolato de 1-butil-2,3-dimetilimidazólio (BMMI.Im) foi utilizado em

soluções aquosas, com pressões variando entre 1-20 bar. Os bons resultados obtidos propiciaram novas possibilidades de estudos. Em seguida, foi demonstrado a possibilidade de sorção de CO₂ em soluções aquosas de LIs através do simples borbulhamento do gás a pressão atmosférica.²⁶ Com isso, esses estudos serviram de inspiração para o presente projeto.

2.3 Switchable Solvents

Os processos envolvendo síntese de produção de químicos geralmente dependem de várias etapas de reação e operações de separação. Nessas operações é amplamente empregado o uso de solventes, dispondo das características dos mesmos, como polaridade, miscibilidade, volatilidade e etc., quando for conveniente. A criação de um solvente mutável, de um líquido não iônico para um líquido iônico, com uma simples exposição à atmosfera de CO₂ foi relatada por Jessop e seu grupo de pesquisa,²⁷ voltando a se tornar não iônico sob atmosfera de gás nitrogênio. Estes solventes são conhecidos como *switchable solvents* e já foram utilizados para processos extração e controle na morfologia de cristalização.^{28,29,30} A mudança reversível das propriedades físicas de solventes por simples mudanças de temperatura ou adição/remoção de gás tem aberto nossos caminhos para o desenvolvimento de processos químicos.³¹

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivo Principal

Avaliar a influência da estrutura do LI na captura de CO₂ através de soluções aquosas e alcoólicas de líquidos iônicos, buscando projetar um sorvente de alta eficiência.

3.2 Objetivos Secundários

- Investigar a influência de efeitos estereoeletrônicos do cátion e do ânion na capacidade de sorção, através da utilização de imidazolatos com diferentes substituintes e de diferentes cátions;
- Avaliar o efeito do solvente e da concentração das soluções de LI na capacidade de sorção;
- Estudar a possibilidade de utilização de misturas de gases e reciclagem do sorvente, visando uma possível aplicação industrial.

4 METODOLOGIA

4.1 Síntese e caracterização dos líquidos iônicos

Todos os LIs foram preparados a partir de seus análogos com ânions halogenetos (Cl^- , I^-). Estes foram submetidos a processo de troca iônica, gerando assim os LIs com ânions imidazolatos, conforme procedimento descrito abaixo.

Esquema 1 – Síntese dos líquidos iônicos halogenados.

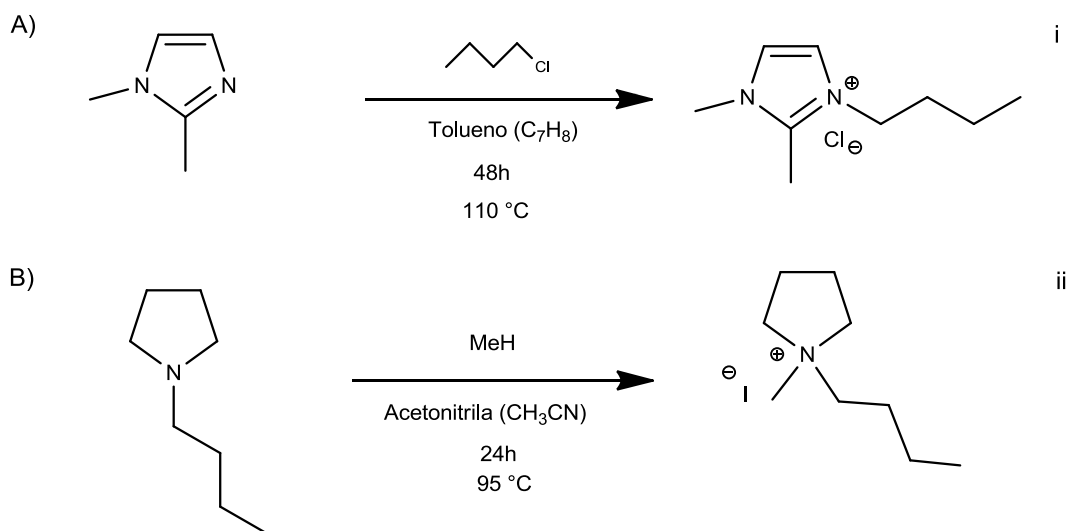
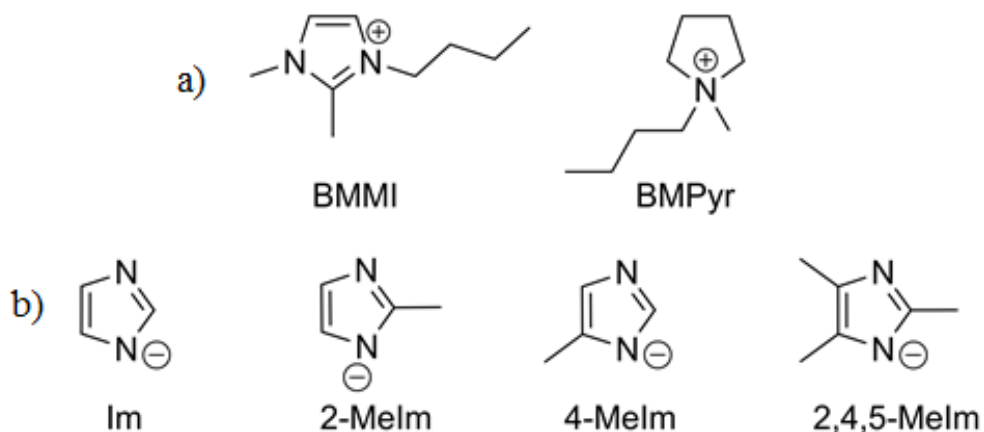


Figura 2 – Cátions e ânions utilizados para os LIs nesse trabalho.

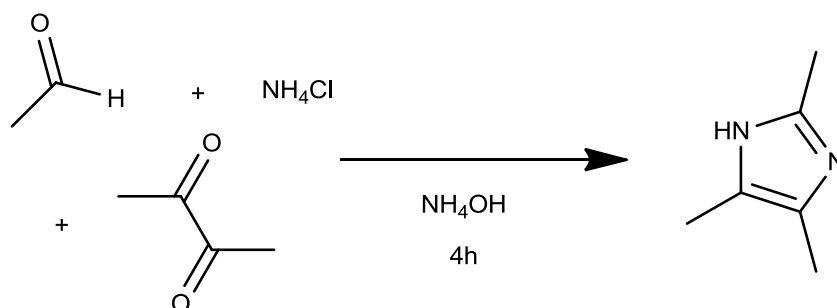


O cloreto de 1-butil-2,3-dimetilimidazólio (BMMI.Cl, estrutura i, indicada no Esquema 1) foi sintetizado conforme descrito na literatura.³² Em um balão em refluxo foi colocado 1,2-dimetilimidazol (1,25 mol), clorobutano (1,37 mol) e 50 mL de tolueno, o refluxo foi mantido por 48 horas em atmosfera inerte. Após remover o tolueno por separação de fases, o sólido foi lavado com éter etílico (4 x 20 mL) e seco sob pressão reduzida.

A síntese do iodeto de butilmetilpirrolidínio (BMPyr.I, estrutura ii, indicada no Esquema 1) foi feita com a adição gota a gota de iodometano (150 mmol - 1,2 eq.) em um balão contendo butilpirrolidina (125 mmol - 1 eq.) em 40 mL de acetonitrila como solvente, em banho de gelo e agitação. Após 24 horas o solvente foi evaporado em rotaevaporador e seco sob pressão reduzida.³³

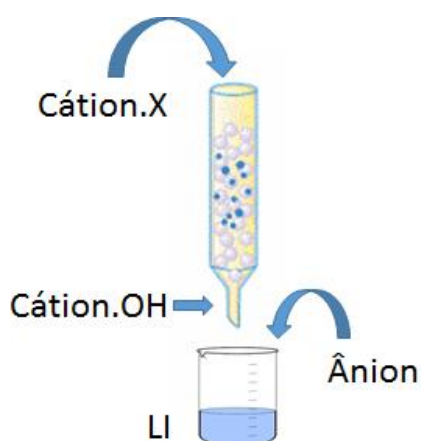
O ânion 2,4,5-trimetilimidazolato foi sintetizado no laboratório, enquanto que os demais foram adquiridos da Sigma-Aldrich. Inicialmente, para a síntese do 2,4,5-trimetilimidazol, foi adicionado, na seguinte ordem, acetaldeído (100 mmol), cloreto de amônio (180 mmol), hidróxido de amônia (50 mL) e 2,3-butanodiona (60 mmol) ao longo de quatro horas sob agitação com controle de temperatura para não ultrapassar 95 °C. Ao final da reação obteve-se uma solução amarelada a qual o produto foi extraído com quatro porções de diclorometano. À solução de diclorometano foi adicionado sulfato de magnésio como agente dessecante, após filtrado foi evaporado em rotaevaporador. A purificação e obtenção do produto final foram realizados por sublimação na temperatura de 150 °C, retendo o 2,4,5-trimetilimidazolato no dedo frio do sublimador, com circulação de etanol gelado.

Esquema 2 – Síntese de ciclização de anel imidazol por reação multicomponente de Debus-Radziszewski.



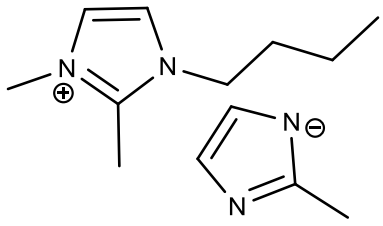
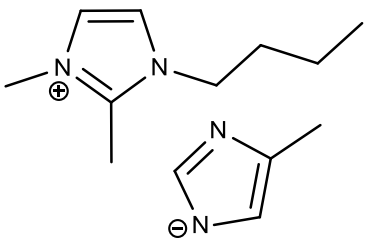
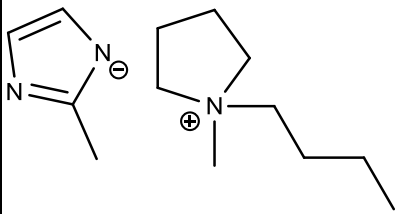
Para substituição pelos ânions pretendidos, os LIs com os haletos foram dissolvidos em água e eluídos por uma coluna de resina trocadora de íons Ambersep 900(OH) da Alfa Aesar, para troca dos haletos por hidroxilas (Figura 3). Após foi adicionado os ânions imidazol, em quantidades equimolares ao LI halogeneto eluido, para formação de cada respectivo LI de interesse e então evaporado a água em rotaevaporador, seguida de secagem em pressão reduzida por 8 horas a 50 °C.

Figura 3 – Troca iônica para o ânion de interesse.



Os LIs foram caracterizados por Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de ^1H e ^{13}C conforme descrição na Tabela 1 abaixo:

Tabela 1 – Caracterização dos líquidos iônicos.

	<p>2-metilimidazolato de 1-butil-2,3-dimetilimidazólio BMMI.2-MeIm – Oléo violeta.</p> <p>RMN de ^1H (400 MHz, D_2O) δ 8,43 (d, $J= 18,4$ Hz 2H); 7,40 (d, $J= 18,4$ Hz 2H); 4,14 (t, $J= 7,2$ Hz, 2H); 6,93 (s, 3H); 3,85 (s, 3H); 2,32 (s, 3H); 1,80 (m, $J= 15,1$ Hz 2H); 1,28 (m, $J= 15,1$ Hz 2H); 0,89 (t, $J= 7,4$ Hz, 3H).</p> <p>RMN de ^{13}C (100 MHz D_2O) δ 145,73; 123,2; 123,15; 122,06; 121,88; 121,23; 49,06; 35,32; 31,07; 18,58; 12,51; 12,41; 12,29.</p>
	<p>4-metilimidazolato de 1-butil-2,3-dimetilimidazólio BMMI.4-MeIm – Oléo bordo.</p> <p>RMN de ^1H (400 MHz, D_2O) δ 7,59 (s, 1H); 7,29 (d, $J= 14,2$ Hz, 2H); 6,78 (s, 1H); 4,07 (t, $J= 7,3$ Hz, 2H); 3,73 (s, 3H); 2,52 (s, 3H); 2,17 (s, 3H); 1,75 (m, $J= 15,0$ Hz, 2H); 1,30 (m, $J= 15,1$ Hz, 2H); 0,90 (t, $J= 7,4$ Hz, 3H).</p> <p>RMN de ^{13}C (100 MHz, D_2O) δ 143,91; 135,48; 132,48; 121,89; 120,40; 117,45; 47,78; 34,31; 30,89; 18,76; 12,62; 10,52; 8,22.</p>
	<p>2-metilimidazolato de <i>N</i>-butil-<i>N</i>-metilpirrolidínio BMPyr.2-MeIm – Oléo violeta.</p> <p>RMN de ^1H (400 MHz, D_2O) δ 6,89 (s, 2H); 3,40 (d, $J= 4,0$ Hz, 4H); 3,22 (t, 2H); 2,94 (s, 2H); 2,28 (s, 3H); 2,12 (s, 4H); 1,68 (m, 2H); 1,31 (m, 2H); 0,88 (t, $J= 7,4$ Hz, 3H).</p> <p>RMN de ^{13}C (100 MHz, D_2O) δ 145,89; 121,36; 64,02; 47,84; 24,92; 21,14; 19,10; 12,67; 12,45.</p>

4.2 Sorção de CO₂

As amostras foram preparadas pesando-se entre 0,25 - 1,50 mmol do LI pretendido em eppendorf com adição de 0,5 mL de solvente, gerando soluções de concentrações 0,5; 1; 2 e 3 mol.L⁻¹. Após homogeneização, a solução foi transferida para um tubo de RMN vedado com septo e conectada a um reator de CO₂. O borbulhamento foi feito através da liberação do gás através de uma agulha mergulhada na amostra. O tempo de borbulhamento foi executado por 30 minutos em todos os experimentos, a temperatura ambiente. Para os testes de reciclagem, na etapa de dessorção, o solvente foi evaporado sob pressão reduzida e aquecimento até 50 °C por aproximadamente 2 horas, mantendo assim o LI, mas evaporando o solvente. Em seguida, foi adicionado novamente o solvente e feito ensaio de RMN, para observar se todo o CO₂ havia sido extraído da solução. Após nova adição de solvente, o borbulhamento de gás foi novamente executado e analisado como descrito acima.

4.3 Quantificação de CO₂

A quantidade sorvida de CO₂ foi mensurada por Ressonância Magnética Nuclear de carbono-13 (RMN ¹³C). O equipamento utilizado foi da Varian 400 MHz modelo MRCA 400/54/ASC com sonda BBO 5 mm com gradiente em z operando em 400 MHz para ¹H e 100 MHz para ¹³C. Alguns empecilhos para quantificar o ¹³C através dessa técnica são encontrados, como o efeito nuclear Overhauser, que cria uma polarização no núcleo causada pelos outros núcleos adjacentes a este, o resultado é uma relaxação cruzada que gera uma mudança na integral do sinal. Para que seja possível a quantificação é utilizado o desacoplamento de ¹H durante o tempo de aquisição do sinal, tempo de relaxação de 40 segundos e obtenção de 1024 *scans*.

Foi utilizado padrão interno de dimetilsulfóxido deuterado (DMSO-d₆). Os espectros foram integrados com a normalização da metila da posição C2 do cátion imidazólio.

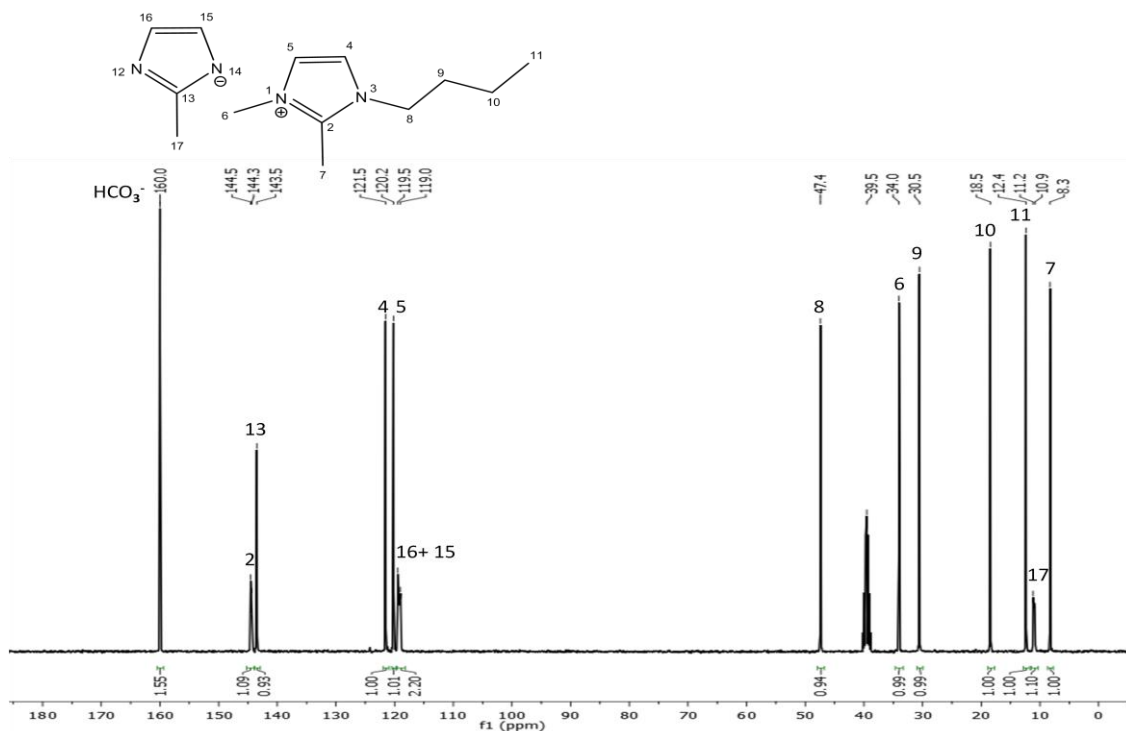
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Estudo do efeito da estrutura do LI

No primeiro momento, condições experimentais de sorção de CO₂ similares às descritas na literatura foram selecionadas. Sendo assim, foram realizados experimentos utilizando soluções aquosas de LI em uma concentração de 1,0 mol.L⁻¹. Diferentes estruturas dos cátions e dos ânions foram testadas no intuito de avaliar a influência dos efeitos estérico e eletrônicos de grupos metil no ânion imidazolato, além dos efeitos do cátion. Os resultados podem ser vistos na Tabela 1.

A quantidade de CO₂ sorvida foi avaliada através de análises de RMN ¹³C. Conforme a literatura, podemos observar os sinais de CO₂ quimissorvido via formação de bicarbonato com sinal em 160 ppm e fisissorvido (gás dissolvido) em 124 ppm,³⁴ como mostra a Figura 4, que apresenta um espectro de RMN ¹³C da sorção de CO₂ em 2-metilimidazolato de 1-butil-2,3-dimetilimidazólio (BMMI.2-MeIm). De acordo com o que foi mencionado, o sinal com maior deslocamento químico indica a formação de bicarbonato devido a sorção de CO₂ pelo solução aquosa. Esta formação do bicarbonato é catalisada pelo LI, o qual possui o ânion com caráter básico capaz de retirar o próton da água e deixando a hidroxila livre para formar bicarbonato com o CO₂.

Figura 4 – Espectro de RMN ¹³C-¹H} (100 MHz, capilar de DMSO(d₆)) da solução aquosa do BMMI. 2-MeIm 1,0 mol.L⁻¹ após sorção de CO₂.



Os demais LIs também apresentaram altas sorções de CO₂ quimissorvido em bicarbonato. Inicialmente, foi avaliado o efeito do ânion, manteve-se o BMMI como cátion e variou-se o ânion (Im, 2-MeIm, 4-MeIm e 2,4,5-MeIm). Diferenças significativas na quantidade de sorção de CO₂ foram observadas, variando entre 1,08 e 1,55 mol_{CO2}/mol_{LI} (Tabela 1, entradas 1-4). O LI com o ânion que apresentou o melhor desempenho, no caso o 2-MeIm, foi selecionado para o estudo da variação do cátion, substituindo o imidazólio por pirrolidínio. Com a variação do cátion (Tabela 1, entradas 2 e 5), foi possível observar uma quantidade de sorção similar ao BMMI.2-MeIm, indicando que o ânion pode ser o principal responsável pela captura de CO₂. Além disso, este LI foi o único a apresentar uma pequena taxa de CO₂ fisissorvido (0,06 mol_{CO2}/mol_{LI}, Tabela 1 entrada 5).

Tabela 2 – Sorção de CO₂ nos líquidos iônicos em solução aquosa 1,0 mol.L⁻¹ quantificados via RMN de ¹³C-¹H} (100 MHz, capilar de DMSO(d₆)).

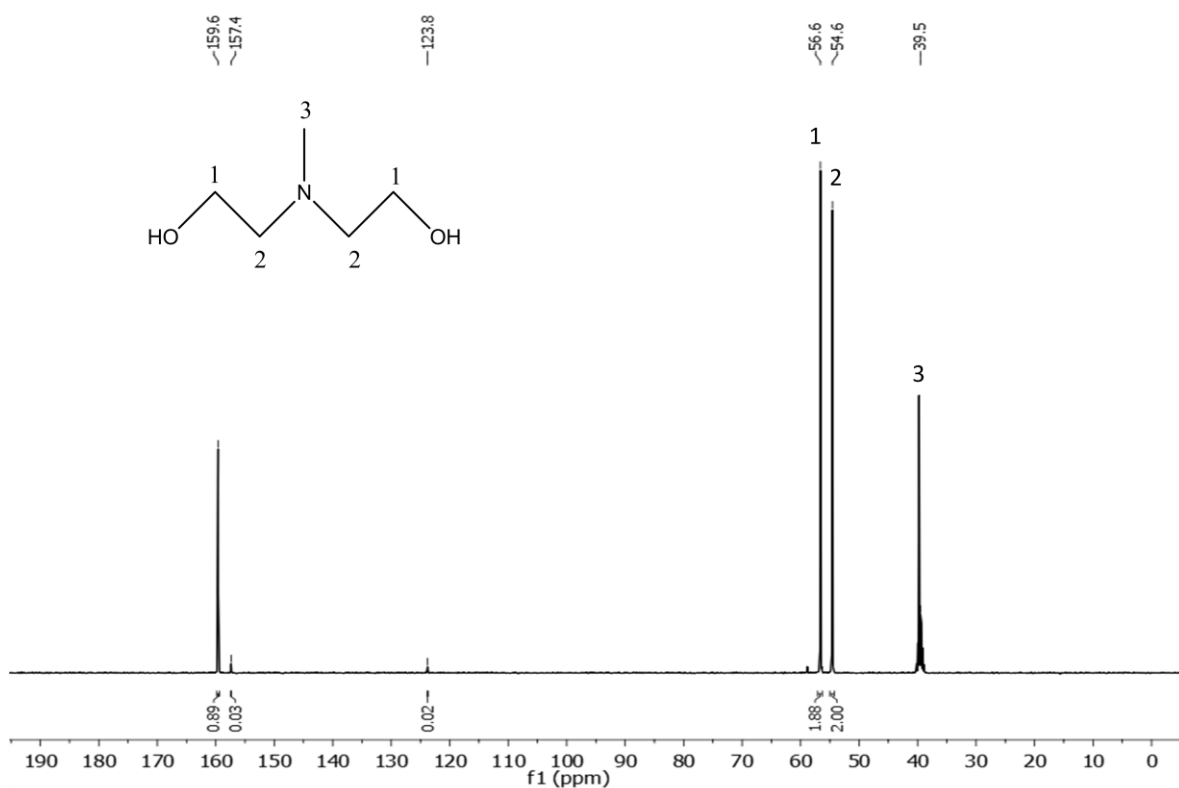
Entrada	Líquido Iônico	CO ₂ ^a (mol _{CO2} /mol _{LI})	HCO ₃ ^{-b} (mol _{CO2} /mol _{LI})
1	BMMI.Im	-	1,08
2	BMMI.2-MeIm	-	1,55
3	BMMI.4-MeIm	-	1,32
4	BMMI.2,4,5-MeIm	-	0,86
5	BMPyr.2-MeIm	0,06	1,47
6	MDEA	-	0,89

Condições reacionais: borbulhamento de CO₂, 30 min, 25°C. ^a 124 ppm; ^b 160 ppm;

O LI BMMI.4-MeIm apresentou alguns sinais indicados no espectro do Apêndice B, provenientes de impurezas ou de degradação do anel imidazolato. Isso também é observado no LI BMMI.2,4,5-MeIm, que teve todo o ânion degradado após a sorção. Este ânion já apresentou instabilidade logo após ser sintetizado.

Para fins de comparação com a metodologia aplicada, também foi realizado uma sorção com metildietanolamina (MDEA), visto que é um dos compostos utilizados na indústria atualmente. O espectro da Figura 5 apresenta o resultado de 0,89 mol_{CO2}/mol_{MDEA}, condizente com o relatado na literatura.³⁵

Figura 5 – Espectro de RMN ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ (100 MHz, capilar de $\text{DMSO}(d_6)$) de solução aquosa de MDEA $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ após borbulhamento de CO_2 .



5.2 Efeito do solvente

A fim de estudar o comportamento do LI em outros solventes, o experimento também foi executado utilizando-se álcoois no lugar da água. Os álcoois possuem ponto de ebulição levemente maior que outras moléculas de mesma massa molecular devido a suas interações de hidrogênio e podem agir como base ou ácido. Álcoois primários podem sofrer desidratação com ácidos fortes, gerando alcenos, e com bases fortes formam alcóxidos,³⁶ por exemplo. Outro fator importante é o calor específico desse solvente, as soluções de MDEA utilizadas nas indústrias são aquosas, portanto possuem um calor específico muito alto, em torno de $4,18 \text{ kJ.g}^{-1}\text{k}^{-1}$, ocasionando em um alto gasto de energia para a reciclagem. Os álcoois possuem calor específico de aproximadamente $2,42 \text{ kJ.g}^{-1}\text{k}^{-1}$, o que facilitaria o processo de reciclagem tornando-o energeticamente mais econômico.^{37,38}

Os álcoois testados foram 2-propanol, 3-metil-1-butanol (isoamílico) e 1-butanol, com resultados constados na Tabela 2. O aparecimento de um novo pico bem definido em 158 ppm evidencia a presença de uma nova espécie química em solução, além do sinal em 160 ppm já caracterizado como bicarbonato e em 124 ppm como gás dissolvido. Na amostra feita com 2-

propanol aparecem outros dois sinais no espectro em 66,2 e 22,3 ppm, em destaque na Figura 6, com integrais de 1:2, respectivamente. Os outros álcoois também apresentaram picos desconhecidos, como em 38,4 ppm, 62,9 ppm e outro pico parcialmente sobreposto na sorção em álcool isoamílico (Apêndice H) e em 1-butanol em 64,4 ppm e um sinal aglutinado (Apêndice I). Esses novos picos integram 1:1 com seus respectivos picos em 158 ppm.

Tabela 3 - Sorção de CO₂ por solução alcoólica de BMMI.2-MeIm 1,0 mol.L⁻¹ quantificados via RMN de ¹³C-¹H (100 MHz, capilar de DMSO(d₆)).

Entrada	Solvente	CO ₂ ^a (mol _{CO2} /mol _L)	HCO ₃ ^{-b} (mol _{CO2} /mol _L)	RCO ₃ ^{-c} (mol _{CO2} /mol _L)
1	2-Propanol	0,15	0,52	0,53
2	Isoamílico	0,11	0,10	0,95
3	1-butanol	0,10	0,19	0,63
4	H ₂ O	-	1,55	-

Condições reacionais: borbulhamento de CO₂, 30 min, 25°C. ^a 124 ppm; ^b 160 ppm; ^c 158 ppm.

Acredita-se que os sinais extras presentes nos espectros das soluções alcólicas sejam provenientes da formação de um alquil carbonato, devido à reação entre o álcool e o CO₂. Este produto pode ser comprovado devido à proporção da integral observada no espectro do isopropanol e dados já reportados na literatura.^{27,39} Comportamento similar ocorre nas outras soluções alcólicas, no entanto, não é possível observar o aparecimento de todos os novos sinais na região alquílica. Na solução contendo 1-butanol e álcool isoamílico aparecem somente 2 e 3 sinais, respectivamente, da cadeia carbônica, além do sinal em 158 ppm referente ao carbono do carbonato. Isto se deve à provável sobreposição dos sinais do solvente, que está em excesso. A formação dessa espécie (presente no Esquema 1) já foi reportada na literatura para sistemas contendo amidinas em álcool após sorção de CO₂.³⁹ Esses sistemas são conhecidos por *switchable solvents* e tem como característica mudar suas propriedades físicas reversivelmente com um estímulo externo, como mudança de temperatura e/ou adição de gás.³¹ Estes solventes podem ser utilizados para facilitar a separação de produtos, além de trabalhos relatando o controle de fase de cristalização, morfologia e tamanho na formação de um sal.^{28,37}

Esquema 3 - Formação do alquil carbonato em solução alcoólica

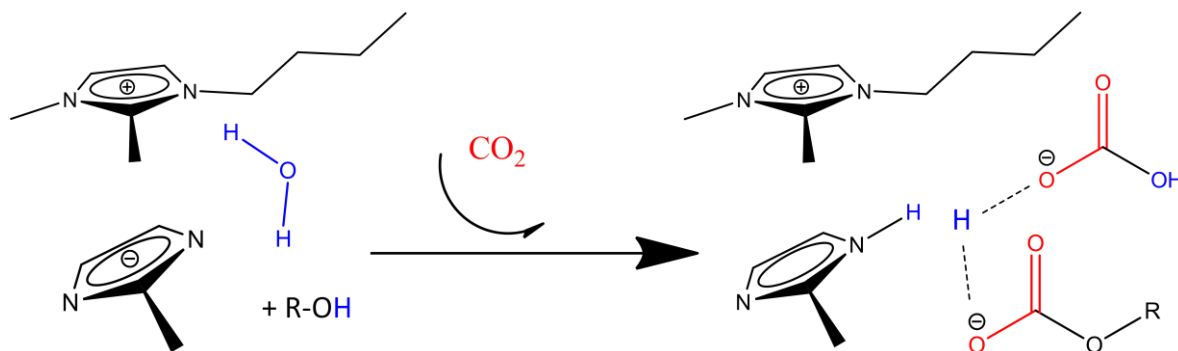
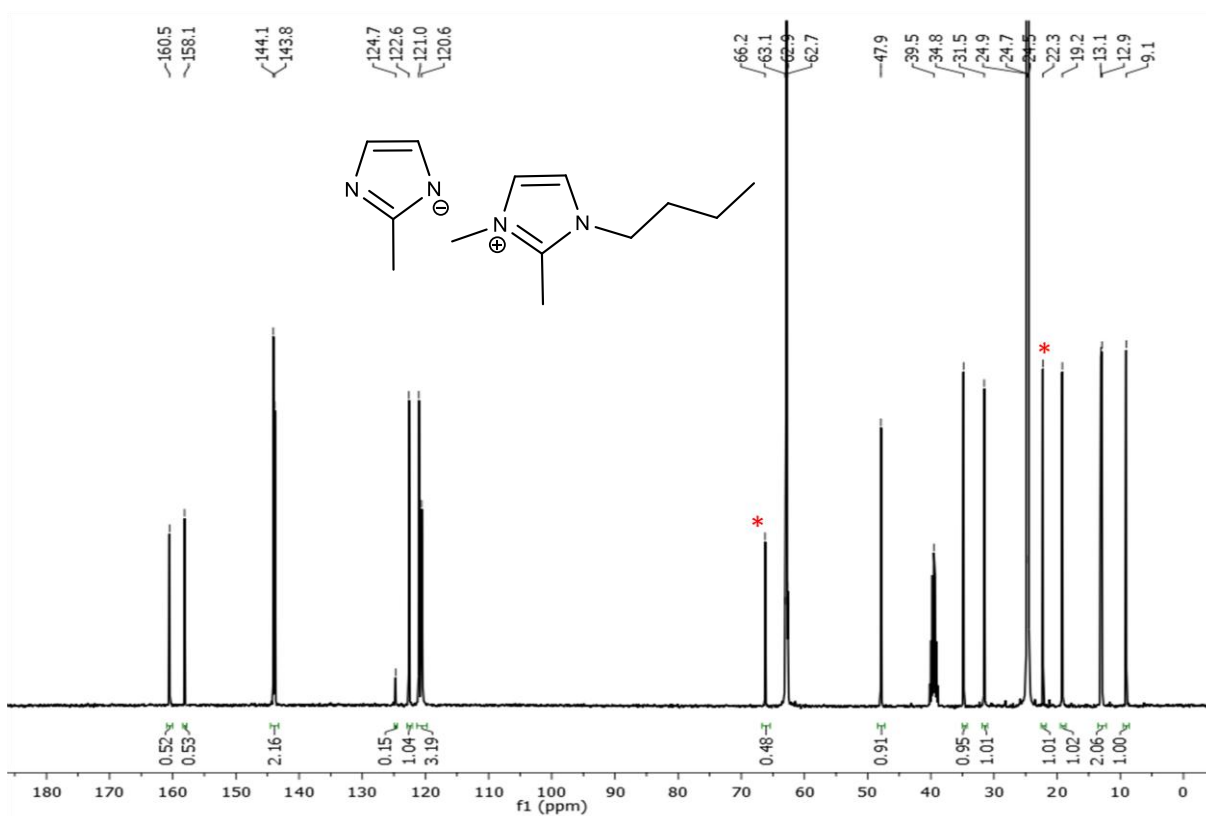


Figura 6 – Espectro de RMN ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ (100 MHz, capilar de $\text{DMSO}(d_6)$) de BMMI.2-MeIm em 2-propanol $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ após borbulhamento de CO_2 .



5.3 Efeito da concentração

O LI BMMI.2-MeIm foi selecionado para a avaliação da influência da concentração, que foi realizado tanto em água (Tabela 3), como em álcool isoamílico (Tabela 4). Este LI foi escolhido devido a sua alta estabilidade e ao bom resultado de sorção. Em relação às soluções aquosas, nota-se que os valores de fisissorção podem ser considerados desprezíveis. Portanto para as condições aqui estudadas desse LI o volume livre não afeta a solubilidade nesse

sistema, diferentemente do que havia sido estudado por Huang e colaboradores.⁷ Pode-se ainda perceber uma tendência linear entre concentração e capacidade de sorção de CO₂, como mostra a Figura 7, ao plotar o gráfico inspirado na equação de Henderson-Hasselbach. Sugerindo a possibilidade da formação de um sistema tampão.

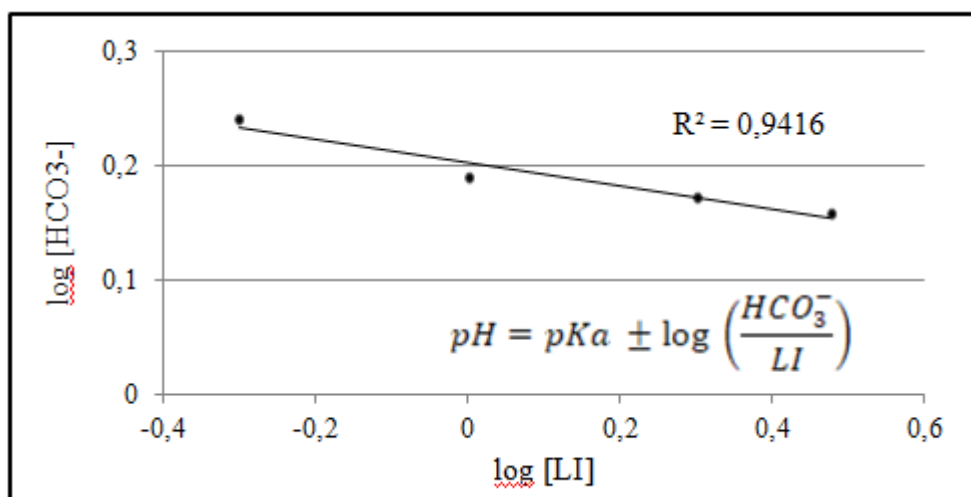
Tabela 4 – Sorção de CO₂ por solução aquosa de BMMI.2-MeIm quantificados via RMN de ¹³C-¹H}(100 MHz, capilar de DMSO(d₆)).

Entrada	Concentração (mol.L ⁻¹)	CO ₂ ^a (mol _{CO2} /mol _{LI})	HCO ₃ ^{-b} (mol _{CO2} /mol _{LI})
1	0,5	0,05	1,74
2	1,0	-	1,55
3	2,0	0,03	1,49
4	3,0	0,02	1,44

Condições reacionais: borbulhamento de CO₂, 30 min, 25°C. ^a 124 ppm; ^b 160 ppm;

Soluções com efeito tampão envolvendo LIs já vem sendo relatados na literatura.⁴⁰ Esses sistemas possuem importância principalmente para soluções não aquosas em que não há a possibilidade de controle de pH, portanto o LI pode ser uma alternativa para o controle da atividade de próton.⁴¹ Perspectivas de aplicações podem envolver sistemas com proteínas, DNA e fármacos, por exemplo.

Figura 7 – Gráfico da correlação entre concentração de LI e sorção de CO₂ inspirado na equação de Henderson-Hasselbach da solução aquosa do BMMI.2-MeIm.



A avaliação do efeito da concentração da solução na sorção do gás também foi executada para o álcool isoamílico. Na Tabela 4 os resultados mostram uma tendência a menor formação de alquil carbonato e maior formação de bicarbonato com o aumento da concentração.

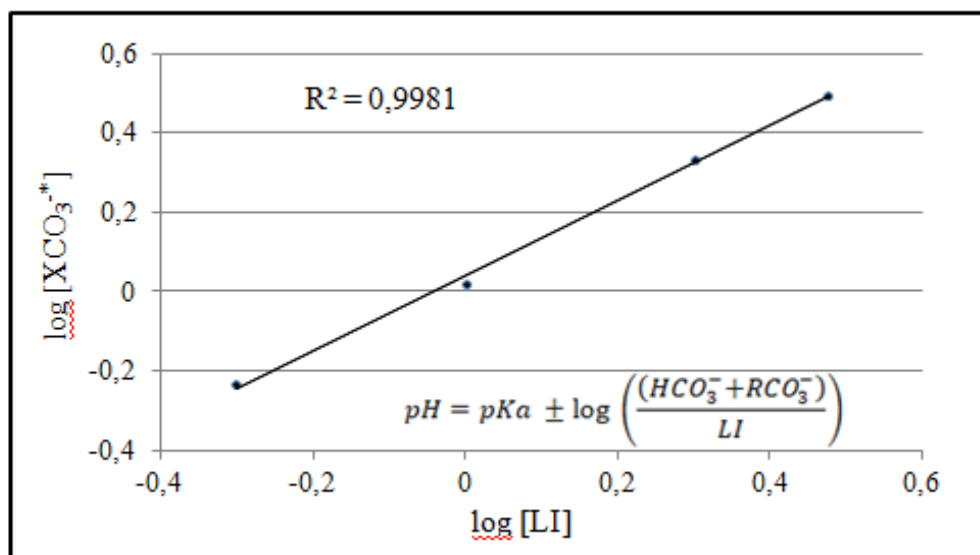
Tabela 5 – Sorção em soluções de BMMI.2-MeIm em álcool isoamílico quantificados via RMN de ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ (100 MHz, capilar de DMSO(d_6)).

Entrada	Concentração (mol/L)	CO_2^{a} (mol CO_2 /mol LI)	$\text{HCO}_3^{-\text{b}}$ (mol CO_2 /mol LI)	$\text{RCO}_3^{-\text{c}}$ (mol CO_2 /mol LI)
1	0,5	0,31	0,13	1,04
2	1,0	0,11	0,10	0,95
3	2,0	-	0,39	0,69
4	3,0	0,05	0,69	0,35

Condições reacionais: borbulhamento de CO_2 , 30 min, 25°C. ^a 124 ppm; ^b 160 ppm; ^c 158 ppm.

O efeito de tamponamento também é visualizado pela Figura 8, onde é possível ver a tendência linear ao considerar todas as espécies carbonato ($\text{RCO}_3 + \text{HCO}_3$).

Figura 8 – Gráfico da correlação entre concentração de LI e sorção de CO_2 inspirado na equação de Henderson-Hasselbalch da solução alcoólica do BMMI.2-MeIm.



*Soma das concentrações de carbonatos em solução.

5.4 Teste de reciclagem

A reutilização do LI é fundamental para seu êxito no uso em escala industrial. Além de que é necessário averiguar se o desempenho é mantido ao reciclar o material. Para isso foi testado o reciclo de BMMI.2-MeIm em solução de álcool isoamílico 1,0 mol.L⁻¹, em um total de 3 ciclos. Cada reciclo é composto das etapas de borbulhamento, dessorção e novamente borbulhamento, podendo assim avaliar se a capacidade de sorção foi mantida mesma após a retirada do solvente. Na Tabela 5 encontram-se os resultados dos reciclos, que foram feitos em sequência entre borbulhamento e dessorção.

Tabela 6 – Avaliação da capacidade de reciclagem da solução de BMMI.2MeIm em álcool isoamílico após ciclos de sorção e dessorção quantificados via RMN de ¹³C-¹H}(100 MHz, capilar DMSO(d₆)).

Entrada	Após borbulhamento ^a		Após dessorção
	HCO ₃ ^{-b} (mol _{CO2} /mol _{LI})	RCO ₃ ^{-c} (mol _{CO2} /mol _{LI})	RCO ₃ ^{-c} (mol _{CO2} /mol _{LI})
1	0,13	0,81	0,57
2	0,14	0,82	0,63
3	0,08	0,91	0,68
4	0,14	0,94	-

^aCondições reacionais: 1,0 mol.L⁻¹ borbulhamento de CO₂, 30 min, 25°C; ^b 160 ppm; ^c 158 ppm.

Os resultados após a dessorção mostram que todo o bicarbonato foi retirado da amostra, porém nos três ciclos restou em torno de 70-80% do alquil carbonato formado durante a sorção que não foram eliminados nas condições de reciclagem estabelecidas. As entradas 2-4, nos resultados após borbulhamento, apresentam as quantidades de CO₂ sorvidas após o LI já ter sofrido condições de dessorção, e mostra que sua capacidade de sorção se mantém constante, portanto uma alternativa viável para aplicação industrial.

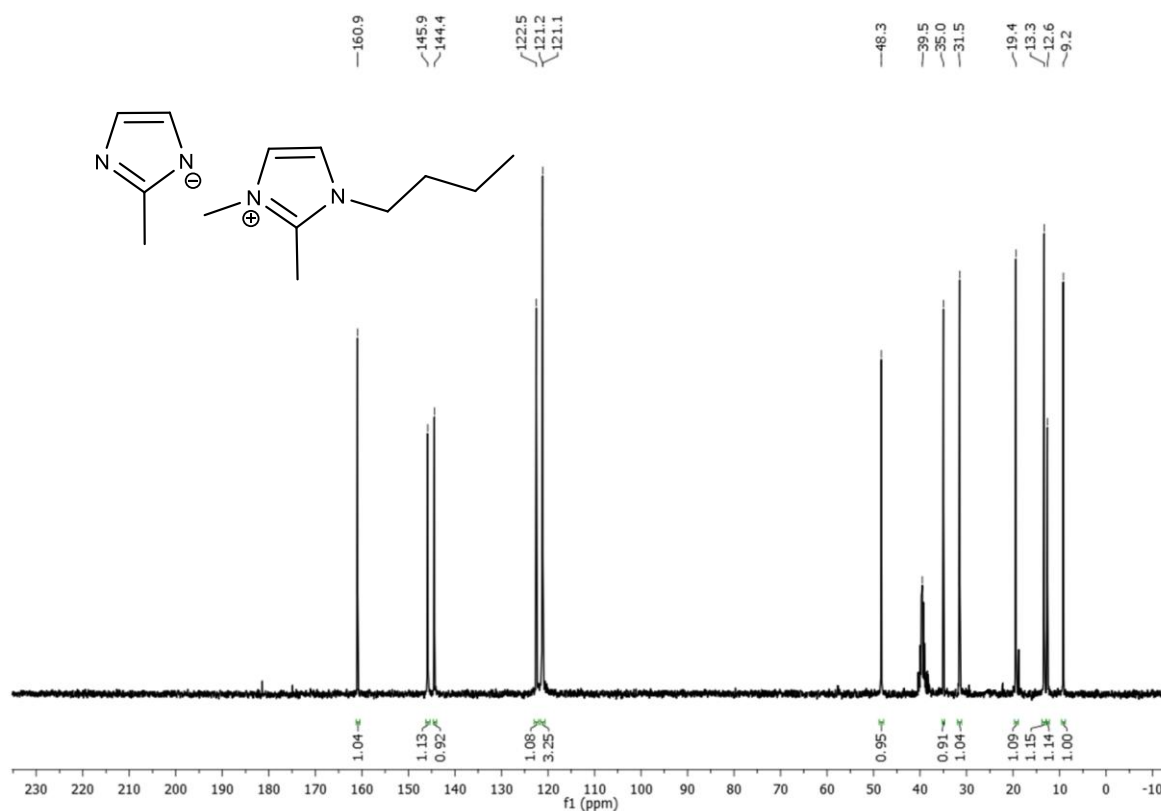
5.5 Sorção em Mistura Gasosa

As correntes gasosas industriais geralmente são misturas de outras substâncias juntas ao CO₂. Com o intuito de realizar uma simulação dessas correntes, um teste de sorção utilizando uma mistura gasosa foi efetuado, na composição contém 15,83% de CO₂, 0,51% argônio, 0,40% metano, 0,40% monóxido de carbono e o restante de nitrogênio gasoso. Assim, foi possível avaliar se a composição gasosa influencia na quantidade de dióxido capturada. Mais uma vez, o BMMI.2-MeIm em solução aquosa (1,0 mol.L⁻¹) foi selecionado

pra este teste. Foi observado uma capacidade de sorção de 1,04 mol_{CO2}/mol_{LI} (Figura 9) apresentando um pequeno decréscimo de 32,9% em relação ao uso de gás puro, que apresentou uma solubilidade de 1,55 mol_{CO2}/mol_{LI}.

Este resultado reforça a possibilidade da utilização das soluções aquosas e alcoólicas de LI como uma alternativa viável em substituição às aminas, abrindo assim uma janela de possibilidades de estudos e aplicações futuras.

Figura 9 – Espectro de RMN ¹³C-¹H} (100 MHz, capilar DMSO(d₆)) da solução aquosa de BMML2-MeIm 1,0 mol.L⁻¹ após borbulhamento com mistura gasosa.



6 CONCLUSÃO

Neste trabalho foram utilizadas soluções aquosas e alcoólicas de líquidos iônicos para capturar CO₂, sendo todos ativos para esse propósito e apresentando valores elevados de sorção (variando entre 0,86 – 1,79 mol_{CO2}/mol_{LI}) mesmo somente com o borbulhamento do gás. Nas soluções aquosas o sistema com BMMI.2-MeIm obteve a melhor capacidade de sorção, juntamente com o fato de mostrar boa estabilidade, não apresentando sinais de provável degradação, tornando esse LI o de melhor desempenho entre os estudados.

Em soluções alcoólicas o LI propiciou um novo comportamento ao sorver o CO₂, catalisando a formação de uma nova espécie alquil carbonato. Esse comportamento, conhecido como *switchable solvents*, já havia sido reportado na literatura em soluções com aminas. A característica de troca de propriedades pela adição/remoção de gás podem ser melhor estudadas para futuras aplicações.

O efeito da concentração mostrou que há um comportamento tampão nesse sistema. Considerando o caráter ácido do CO₂, ele formará um par ácido/base conjugada com o LI ao formar o bicarbonato. Esses sistemas são muito promissores para uso em controle de pH, que é uma dificuldade principalmente em soluções orgânicas. Tampões também são muito utilizados para manter a estrutura e atividade de proteínas, abrindo uma janela de diferentes oportunidades de aplicação deste sistema.

As condições de ciclos realizadas mostraram-se ineficazes para dessorção completa da espécie alquil carbonato. Deste modo, novos testes com aumento de temperatura ou do tempo devem ser realizados na tentativa de melhorar a eficiência do ciclo. Mesmo assim, foi possível observar que o LI mantém sua capacidade de sorção.

Por fim, um teste da simulação das condições industriais foi realizado via a sorção de uma mistura gasosa, contendo somente 15,8% de CO₂. Apesar de uma ligeira queda na capacidade de sorção da solução aquosa do LI, o mesmo se manteve eficaz, solubilizando 1,04 mol_{CO2}/mol_{LI}.

Finalmente, a estrutura do LI influi na capacidade de sorção do CO₂ e está relacionada principalmente com a basicidade do ânion uma vez que foi observada a mesma quantidade sorvida na mudança do cátion. Os grupos metila do ânion também influenciam na capacidade

de sorção, causando grandes mudanças na captura de CO₂ conforme suas posições no anel imidazol

Sendo assim, os resultados apresentados no presente trabalho demonstram-se enormemente promissores para aplicações industriais como uma alternativa viável em substituição às aminas. Mais testes devem ser realizados, no entanto uma enorme janela de aplicações e oportunidades pode ser observada com este estudo.

REFERÊNCIAS

1. DUPONT, J.; SOUZA, R. F.; SUAREZ, P. A. Z. Ionic Liquid (Molten Salt) Phase Organometallic Catalysis. **Chemical Reviews**. v. 102, n. 10, p. 3667–3692, 2002.
2. WASSERSCHIED, P.; KEIM, W. Ionic Liquids—New “Solutions” for Transition Metal Catalysis. **Angewandte Chemie International Edition**. v. 39, n. 21, p. 3772–3789, 2000.
3. HANDY, S. T. Room Temperature Ionic Liquids: Different Classes and Physical Properties. **Current Organic Chemistry**. v. 9, n. 10, p. 959–988, 2005.
4. LEE, S. Functionalized imidazolium salts for task-specific ionic liquids and their applications. **Chemical Communications**. n. 10, p. 1049–1063, 2006.
5. DUPONT, J. On the solid, liquid and solution structural organization of imidazolium ionic liquids. **Journal of the Brazilian Chemical Society**. v. 15, p. 341–350, 2004.
6. DUPONT, J et al. CH- π Interactions in 1-n-Butyl-3-methylimidazolium Tetraphenylborate Molten Salt: Solid and Solution Structures. **Chemistry – A European Journal**. v. 6, n. 13, p. 2377–2381, 2000.
7. HUANG, J.; RÜTHER, T. Why are Ionic Liquids Attractive for CO₂ Absorption? An Overview. **Australian Journal of Chemistry**. v. 62, 2009.
8. JIANG, W.; WANG, Y.; VOTH, G. A. Molecular Dynamics Simulation of Nanostructural Organization in Ionic Liquid/Water Mixtures. **The Journal of Physical Chemistry B**. v. 111, n. 18, p. 4812–4818, 2007.
9. ABE, H. et al. Polymorphs in room-temperature ionic liquids: Hierarchical structure, confined water and pressure-induced frustration. **Journal of Molecular Liquids**. v. 210, p. 200-214, 2015.
10. ZANATTA, M. et al. Intermolecular hydrogen bonds in water@IL supramolecular complexes. **Physical Chemistry Chemical Physics**. v. 20, 2018.
11. KOYTSOUMPA, E. I.; BERGINS, C.; KAKARAS, E. The CO₂ economy: Review of CO₂ capture and reuse technologies. **The Journal of Supercritical Fluids**. v. 132, p. 3–16, 2018.
12. YU, C., HUANG, C.; TAN, C. A Review of CO₂ Capture by Absorption and Adsorption. **Aerosol and Air Quality Research**. v. 12, 2012.
13. LUIS, P. Use of monoethanolamine (MEA) for CO₂ capture in a global scenario: Consequences and alternatives. **Desalination**. v. 380, p. 93–99, 2016.

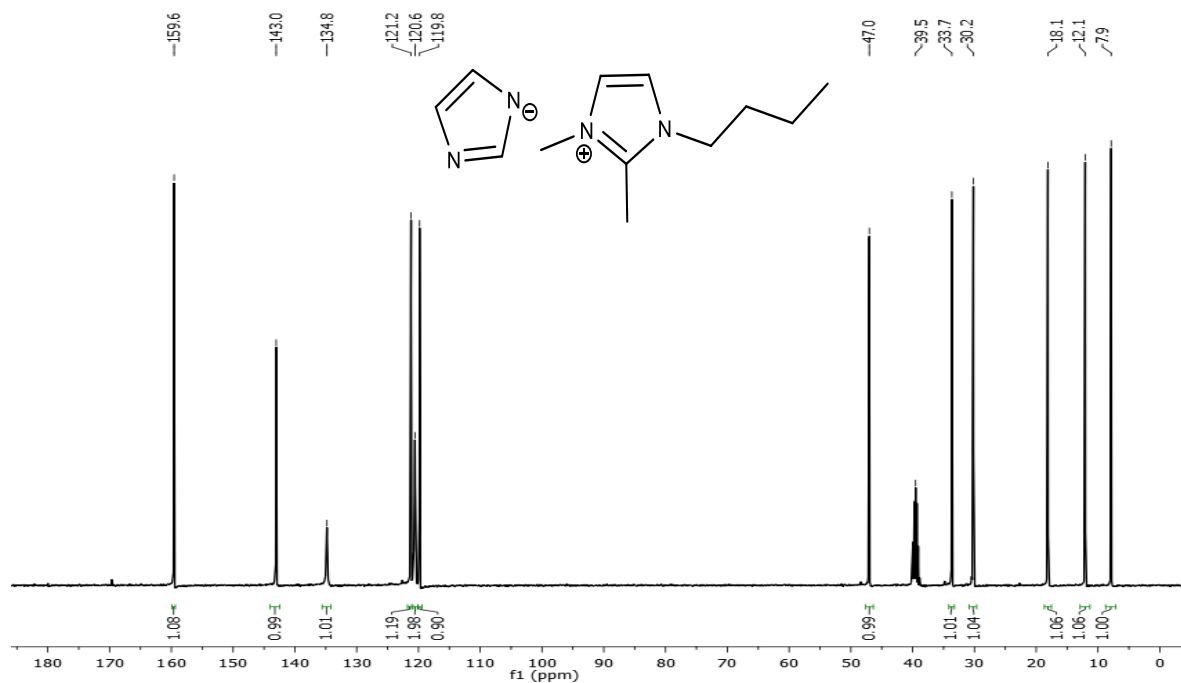
14. BLANCHARD, L.A. et al. Green Processing Using Ionic Liquids and CO₂. **Nature**. v. 399, p. 28-29, 1999.
15. CADENA, C. et al. Why Is CO₂ So Soluble in Imidazolium-Based Ionic Liquids? **Journal of the American Chemical Society**. v. 126, n. 16, p. 5300–5308, 2004.
16. ANTHONY, J. L.; MAGINN, E. J.; BRENNECKE, J. F. Gas Solubilities in 1-n-Butyl-3-methylimidazolium Hexafluorophosphate. **In Ionic Liquids**. v. 818, p. 21–260, 2002.
17. LUO, X.; WANG, C. The development of carbon capture by functionalized ionic liquids. **Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry**. v. 3, p. 33–38, 2017.
18. BATES, E. D. et al. CO₂ Capture by a Task-Specific Ionic Liquid. **Journal of the American Chemical Society**. v. 124, n. 6, p. 926–927, 2002.
19. LUO, X. et al. Significant Improvements in CO₂ Capture by Pyridine-Containing Anion-Functionalized Ionic Liquids through Multiple-Site Cooperative Interactions. **Angewandte Chemie International Edition**. v. 53, n. 27, p. 7053–7057, 2014.
20. CHEN, F. et al. Multi-Molar Absorption of CO₂ by the Activation of Carboxylate Groups in Amino Acid Ionic Liquids. **Angewandte Chemie International Edition**. v. 55, n. 25, p. 7166–7170, 2016.
21. WANG, C. et al. Carbon Dioxide Capture by Superbase-Derived Protic Ionic Liquids. **Angewandte Chemie International Edition**. v. 49, n. 34, p. 5978–5981, 2010.
22. HUANG, X. Why Is the Partial Molar Volume of CO₂ So Small When Dissolved in a Room Temperature Ionic Liquid? Structure and Dynamics of CO₂ Dissolved in [Bmim⁺] [PF₆⁻]. **Journal of the American Chemical Society**. v. 127, n. 50, p. 17842–17851, 2005.
23. GURAU, G. et al. Demonstration of Chemisorption of Carbon Dioxide in 1,3-Dialkylimidazolium Acetate Ionic Liquids. **Angewandte Chemie International Edition**. v. 50, n. 50, p. 12024–12026, 2011.
24. WANG, C. et al. Tuning the Basicity of Ionic Liquids for Equimolar CO₂ Capture. **Angewandte Chemie International Edition**. v. 50, n. 21, p. 4918–4922, 2011.
25. SIMON, N. M. et al. Carbon Dioxide Capture by Aqueous Ionic Liquid Solutions. **ChemSusChem**. v. 10, n. 24, p. 4927–4933, 2017.

26. ZANATTA, M. et al. Correspondence on “Preorganization and Cooperation for Highly Efficient and Reversible Capture of Low-Concentration CO₂ by Ionic Liquids”. **Angewandte Chemie International Edition**. v. 58, n. 2, p. 382–385, 2019.
27. JESSOP, P. G. et al. Reversible nonpolar-to-polar solvent. **Nature**. v. 436, n. 7054, p. 1102, 2005.
28. RUGABIRWA, B. et al. CO₂-Responsive Switchable Solvents to Induce Self-Assembled Crystallization and Phase Control of CaCO₃. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**. v. 7, n. 6, p. 6251–6258, 2019.
29. AL-AMERI, M.; AL-ZUHAIR, S. Using switchable solvents for enhanced, simultaneous microalgae oil extraction-reaction for biodiesel production. **Biochemical Engineering Journal**. v. 141, p. 217–224, 2019.
30. YOON, S. et al. Efficient lipid extraction from the oleaginous yeast *Yarrowia lipolytica* using switchable solvents. **Renewable Energy**. v. 132, p. 61–67, 2019.
31. POLLET, P.; ECKERT, C. A.; LIOTTA, C. L. Switchable solvents. **Chemical Science**. v. 2, n. 4, p. 609–614, 2011.
32. FARMER, V.; WELTON, T. The oxidation of alcohols in substituted imidazolium ionic liquids using ruthenium catalysts. **Green Chemistry**. v. 4, n. 2, p. 97–102, 2002.
33. MASUDA, H. et al. Method and apparatus for electrochemical manufacture of ammonia from nitrogen gas and water. **Japan Kokai Tokkyo Koho**. n. JP2014040336A, p. 17pp, 2014.
34. CORVO, M. C. et al. Solvation of Carbon Dioxide in [C₄mim][BF₄] and [C₄mim][PF₆] Ionic Liquids Revealed by High-Pressure NMR Spectroscopy. **Angewandte Chemie International Edition**. v. 52, n. 49, p. 13024–13027, 2013.
35. YU, C., HUANG, C.; TAN, C. A Review of CO₂ Capture by Absorption and Adsorption. **Aerosol and Air Quality Research**. v. 12, 2012.
36. VOLLHART, K.; PETER C.; NEIL SCHORE. **Organic Chemistry**, Structure and Function. 5 ed. W. H. Freeman and Company, 2007.
37. LIU, H.; GUO, P.; CHEN, G. Investigation of CO₂ capture efficiency and mechanism in 2-methylimidazole-glycol solution. **Separation and Purification Technology**. v. 189, p. 66–73, 2017.

38. BARZAGLI, F. Reversible carbon dioxide capture by aqueous and non-aqueous amine-based absorbents: A comparative analysis carried out by ^{13}C NMR spectroscopy. **Applied Energy**. v. 220, p. 208–219, 2018.
39. HELDEBRANT, D. J. Organic liquid CO_2 capture agents with high gravimetric CO_2 capacity. **Energy Environmental Science**. v. 1, n. 4, p. 487–493, 2008.
40. OU, G. et al. Ionic liquid buffers: a new class of chemicals with potential for controlling pH in non-aqueous media. **Chemical Communications**. n. 44, p. 4626–4628, 2006.
41. MACFARLANE, D. R. et al. Ionic liquid “buffers”—pH control in ionic liquid systems. **Chemical Communications**. v. 46, n. 41, p. 7703–7705, 2010.

APÊNDICE

APÊNDICE A – Espectro de $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ RMN (100 MHz, capilar de $\text{DMSO}(d_6)$, 25°C) de BMMI.Im em solução aquosa $1,0\text{ mol.L}^{-1}$ após sorção de CO_2 .



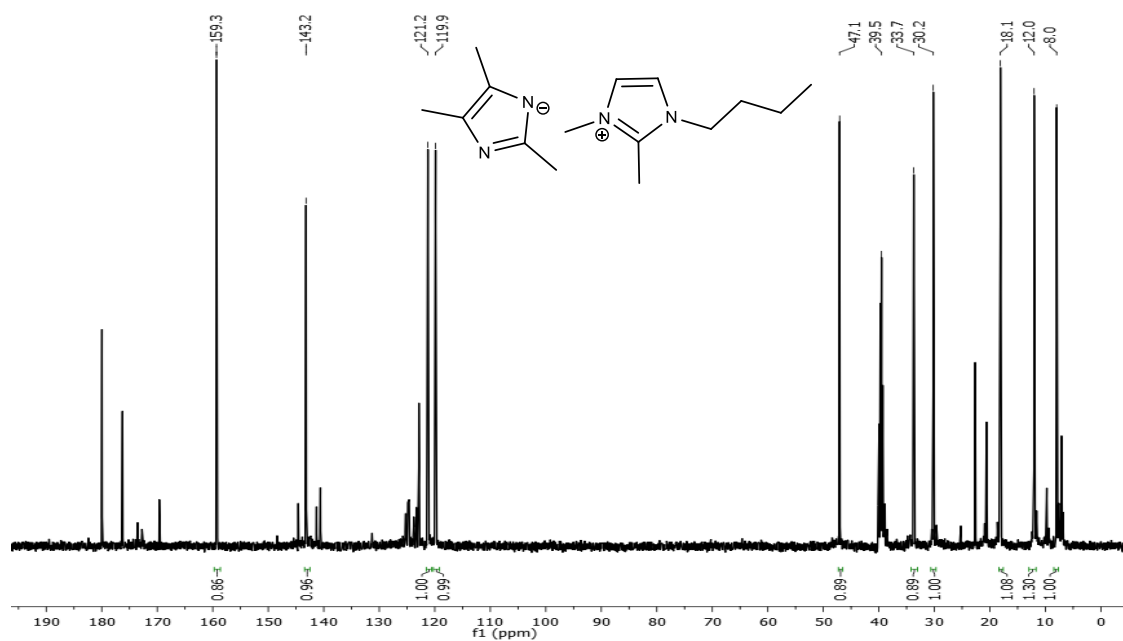
APÊNDICE B – Espectro de $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ RMN (100 MHz, capilar de $\text{DMSO}(d_6)$, 25°C) de BMMI.4-MeIm em solução aquosa $1,0\text{ mol.L}^{-1}$ após sorção de CO_2 .



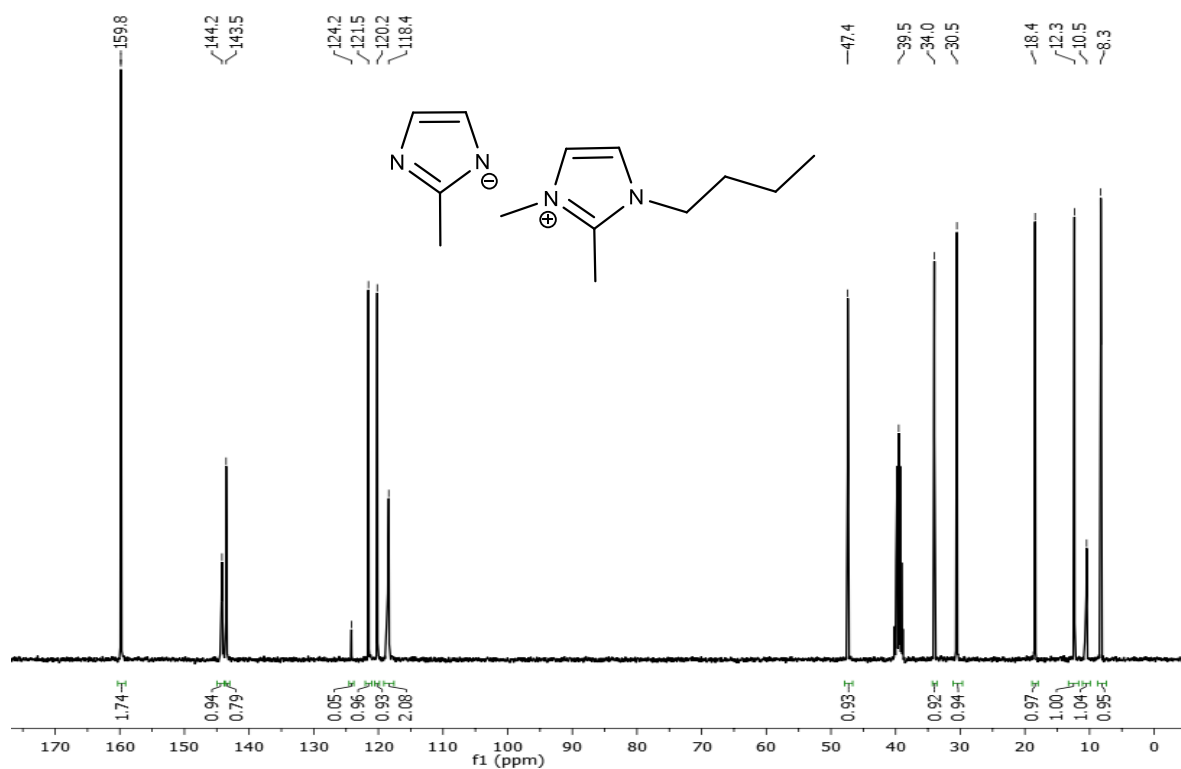
APÊNDICE C – Espectro de $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ RMN (100 MHz, capilar de $\text{DMSO}(d_6)$, 25°C) de BMPyr.2-MeIm em solução aquosa $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ após sorção de CO_2 .



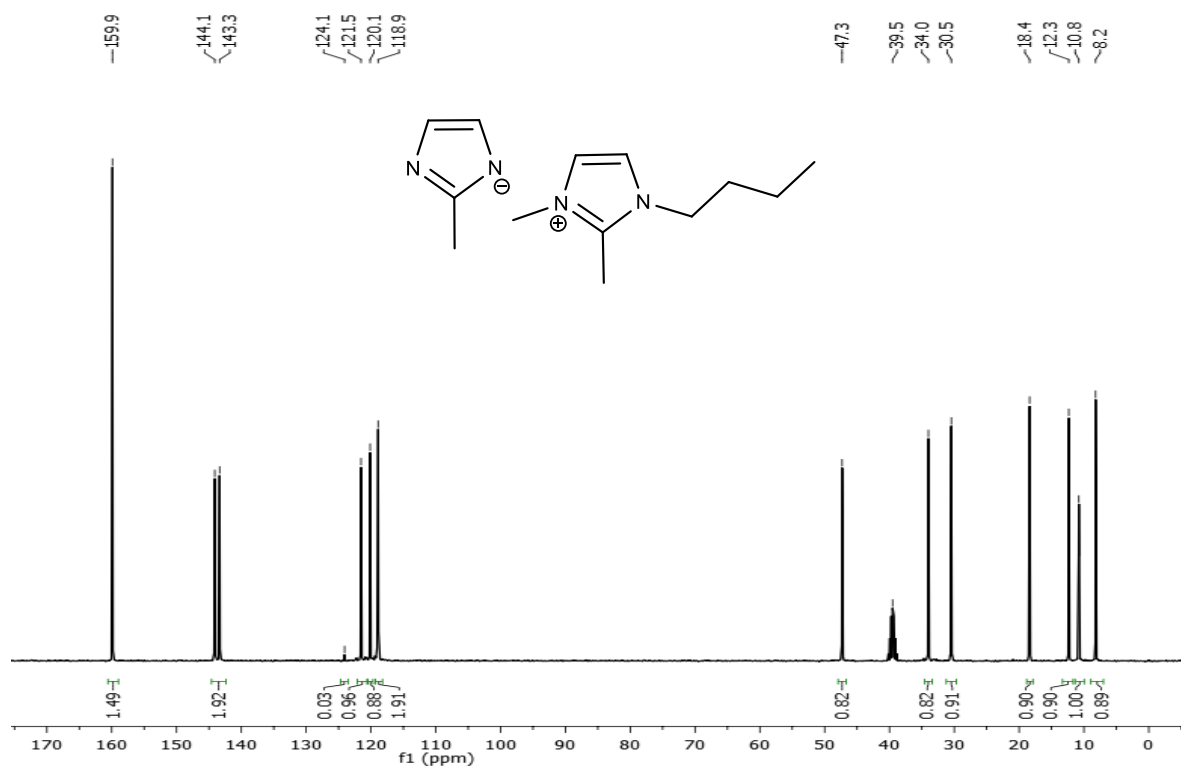
APÊNDICE D – Espectro de $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ RMN (100 MHz, capilar de $\text{DMSO}(d_6)$, 25°C) de BMMI.2,4,5-MeIm em solução aquosa $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ após sorção de CO_2 .



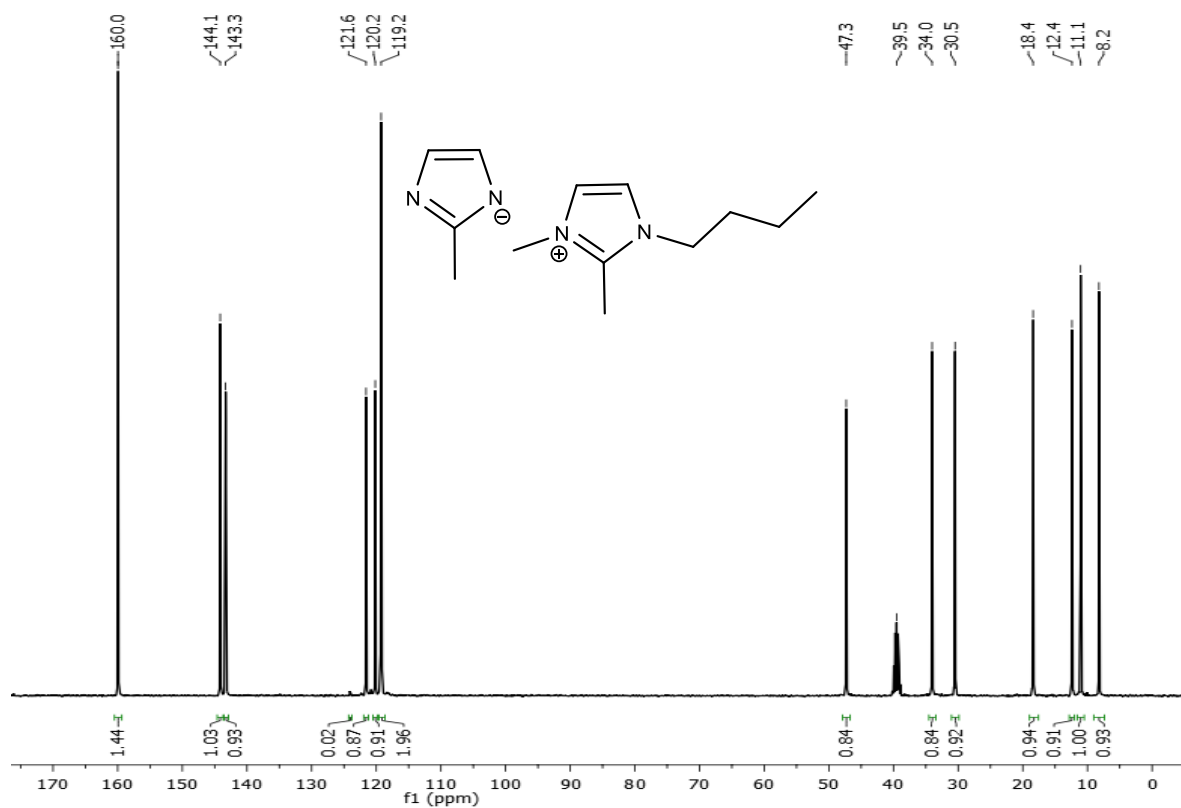
APÊNDICE E – Espectro de $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ RMN (100 MHz, capilar de $\text{DMSO}(d_6)$, 25°C) de BMMI.2-MeIm em solução aquosa $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ após sorção de CO_2 .



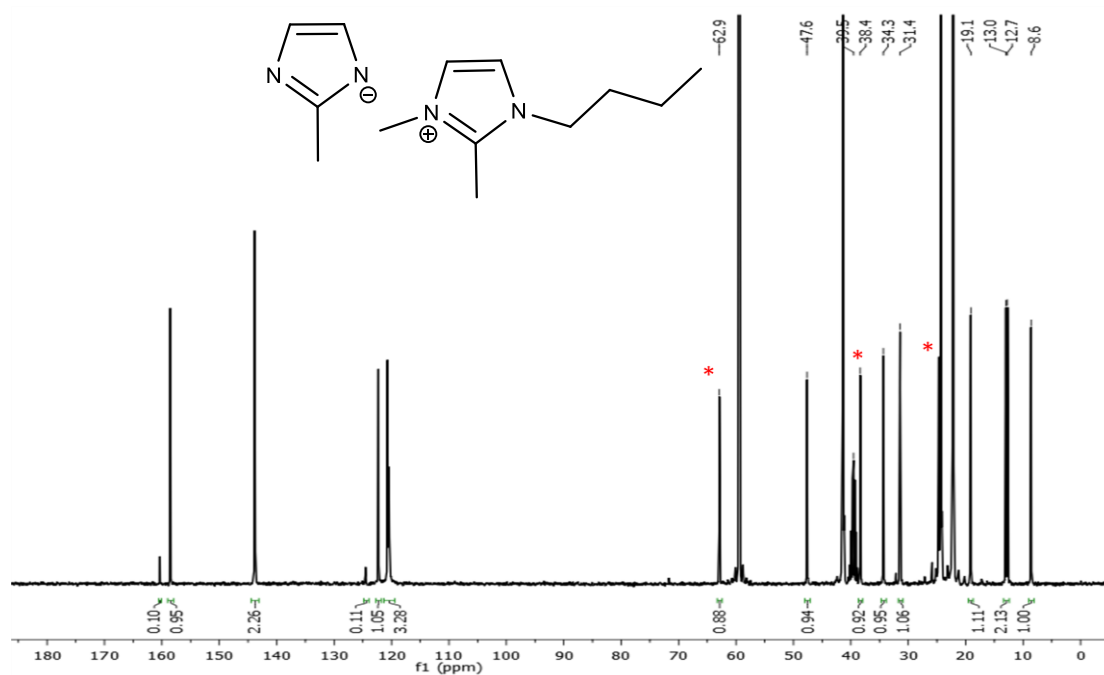
APÊNDICE F – Espectro de $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ RMN (100 MHz, capilar de $\text{DMSO}(d_6)$, 25°C) de BMMI.2-MeIm em solução aquosa $2,0 \text{ mol.L}^{-1}$ após sorção de CO_2 .



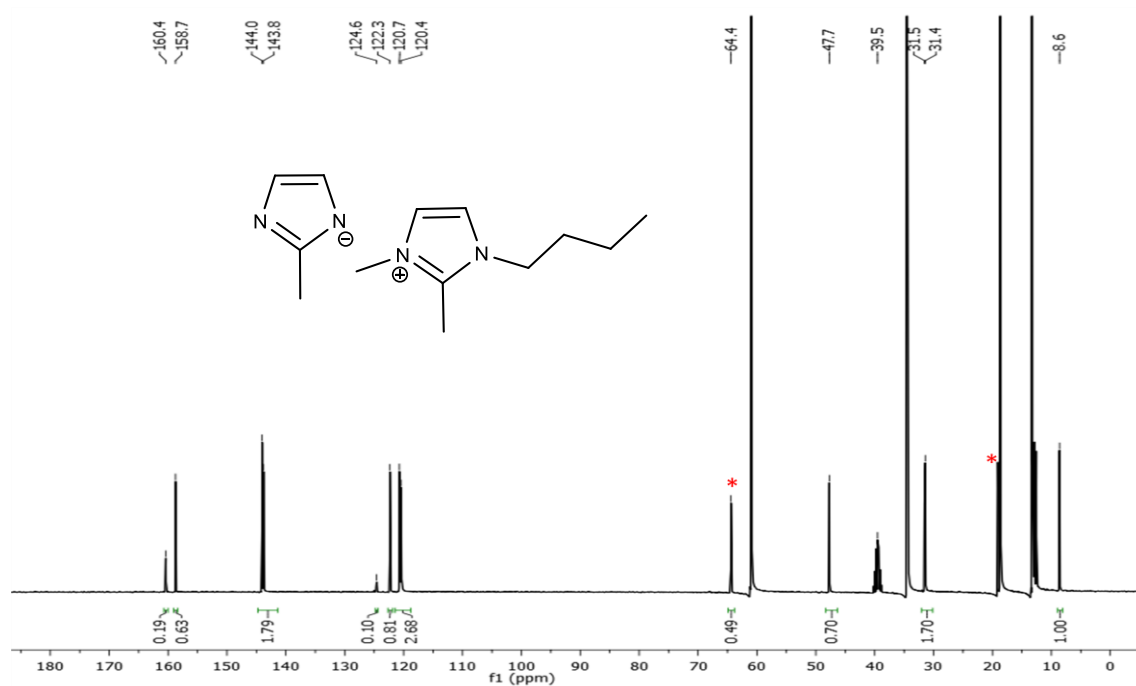
APÊNDICE G – Espectro de $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ RMN (100 MHz, capilar de $\text{DMSO}(d_6)$, 25°C) de BMMI.2-MeIm em solução aquosa $3,0 \text{ mol.L}^{-1}$ após sorção de CO_2 .



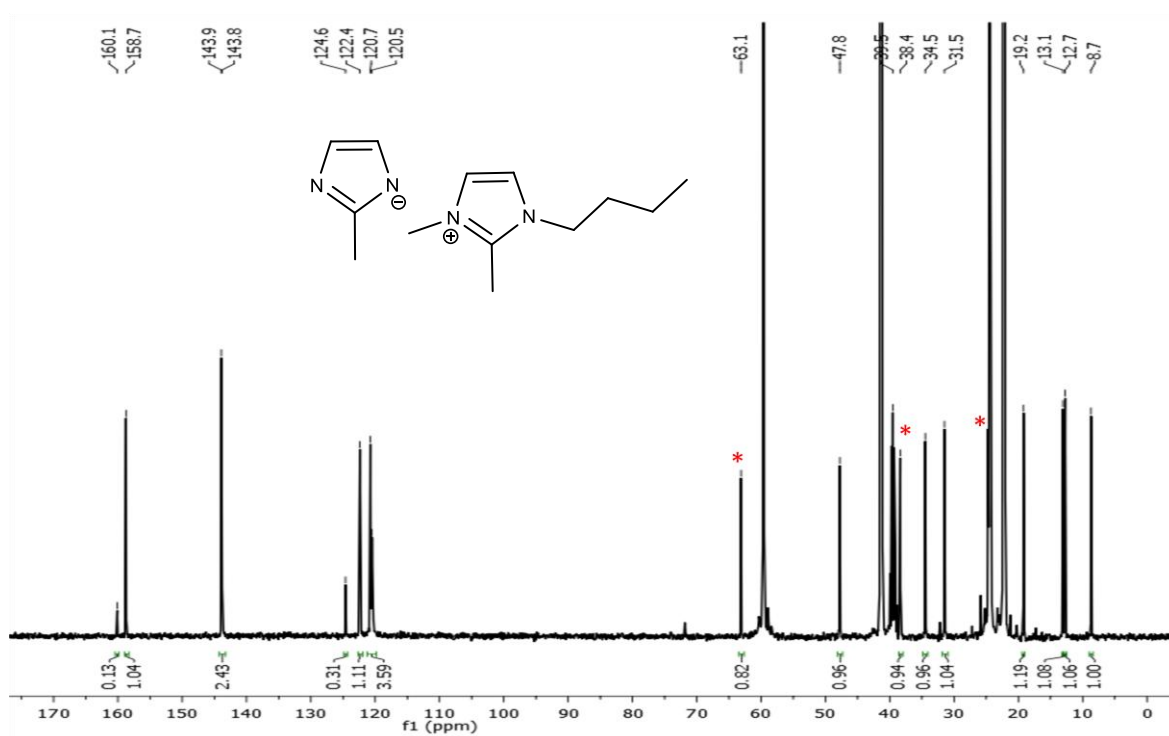
APÊNDICE H – Espectro de RMN $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ (100 MHz, capilar de $\text{DMSO}(d_6)$, 25°C) de BMMI.2-MeIm em álcool isoamílico $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ após sorção de CO_2 .



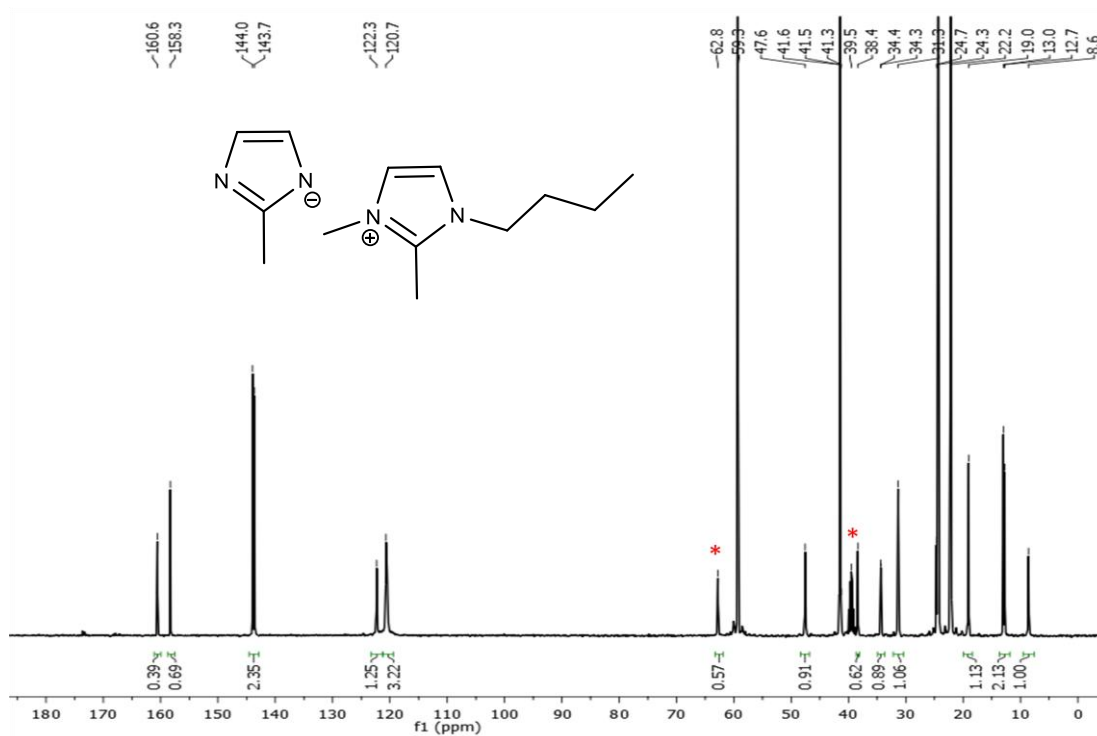
APÊNDICE I – Espectro de RMN ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ (100 MHz, capilar de DMSO(d_6), 25°C) de BMMI.2-MeIm 1,0 mol.L $^{-1}$ em 1-butanol após sorção de CO $_2$.



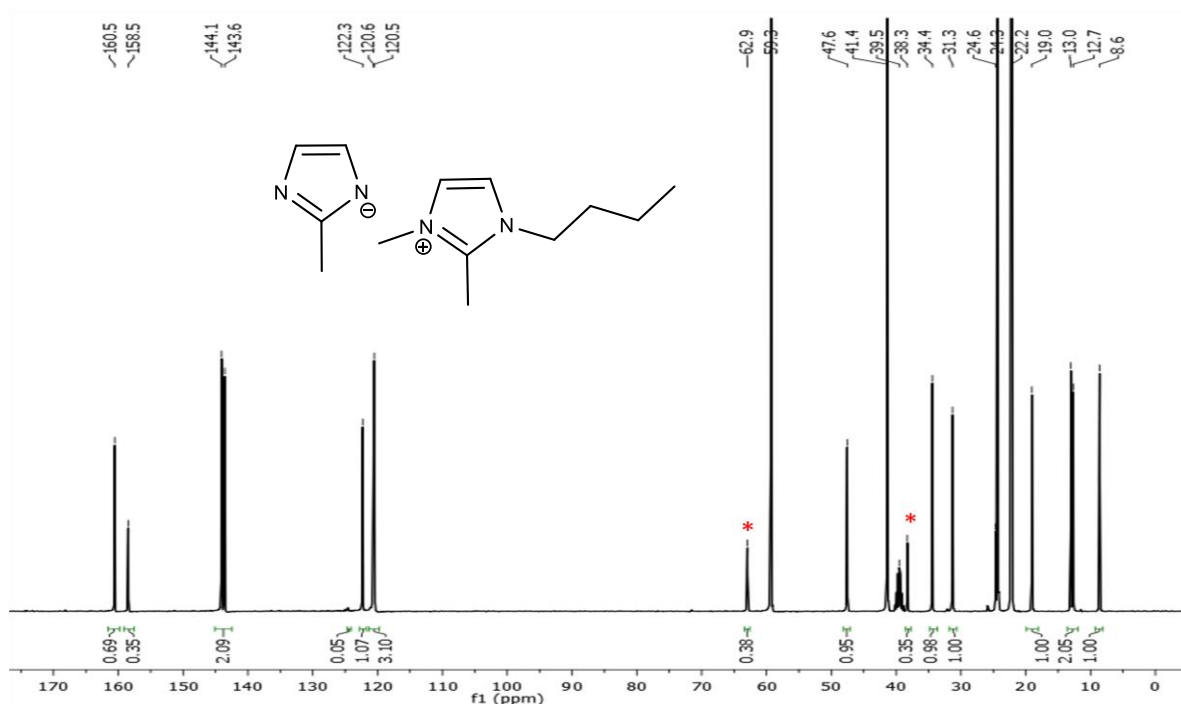
APÊNDICE J – Espectro de RMN ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ de BMMI.2-MeIm (100 MHz, capilar de DMSO(d_6), 25°C) 0,5 mol.L $^{-1}$ em álcool isoamílico após sorção de CO $_2$.



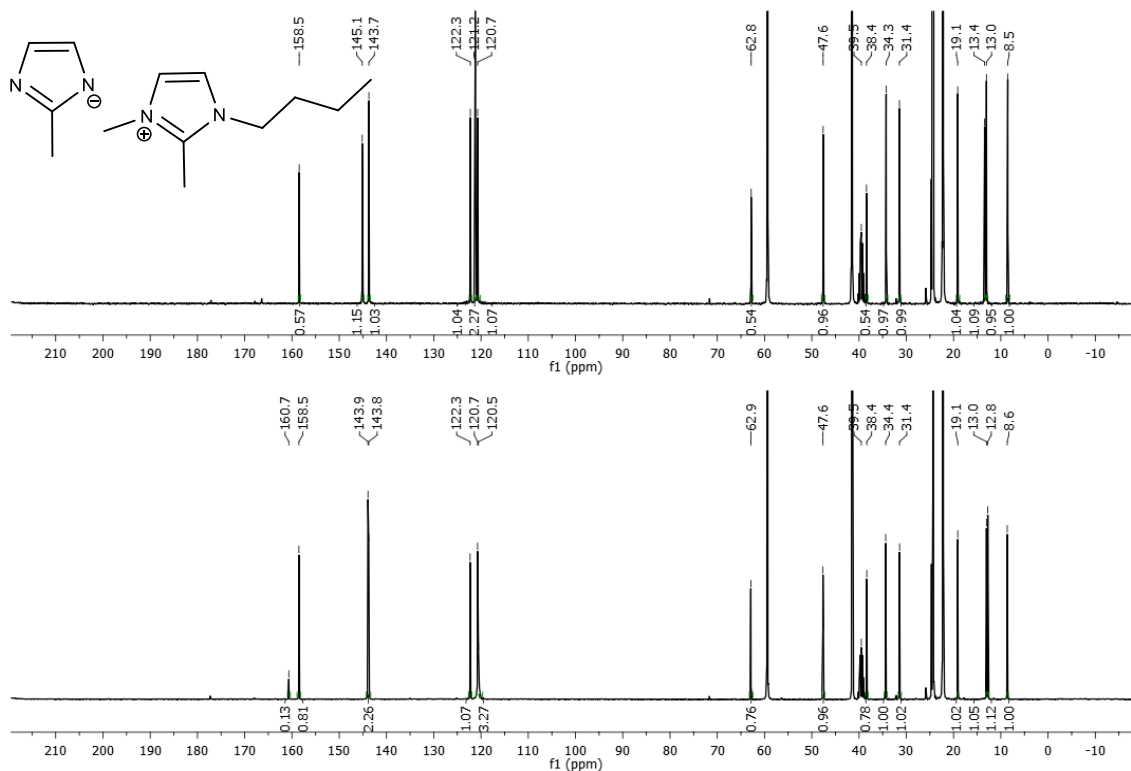
APÊNDICE K – Espectro de RMN $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ de BMML2-MeIm (100 MHz, capilar de DMSO(d_6), 25°C) 2,0 mol.L $^{-1}$ em álcool isoamílico após sorção de CO $_2$.



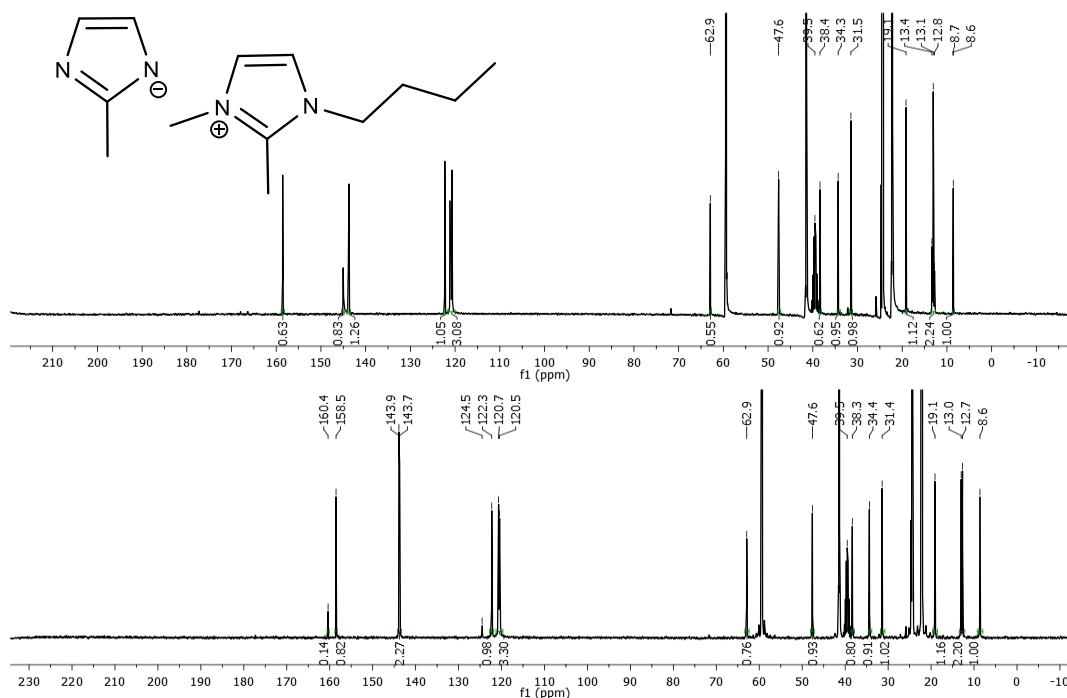
APÊNDICE L – Espectro de RMN $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ de BMML2-MeIm (100 MHz, capilar de DMSO(d_6), 25°C) 3,0 mol.L $^{-1}$ em álcool isoamílico após sorção de CO $_2$.



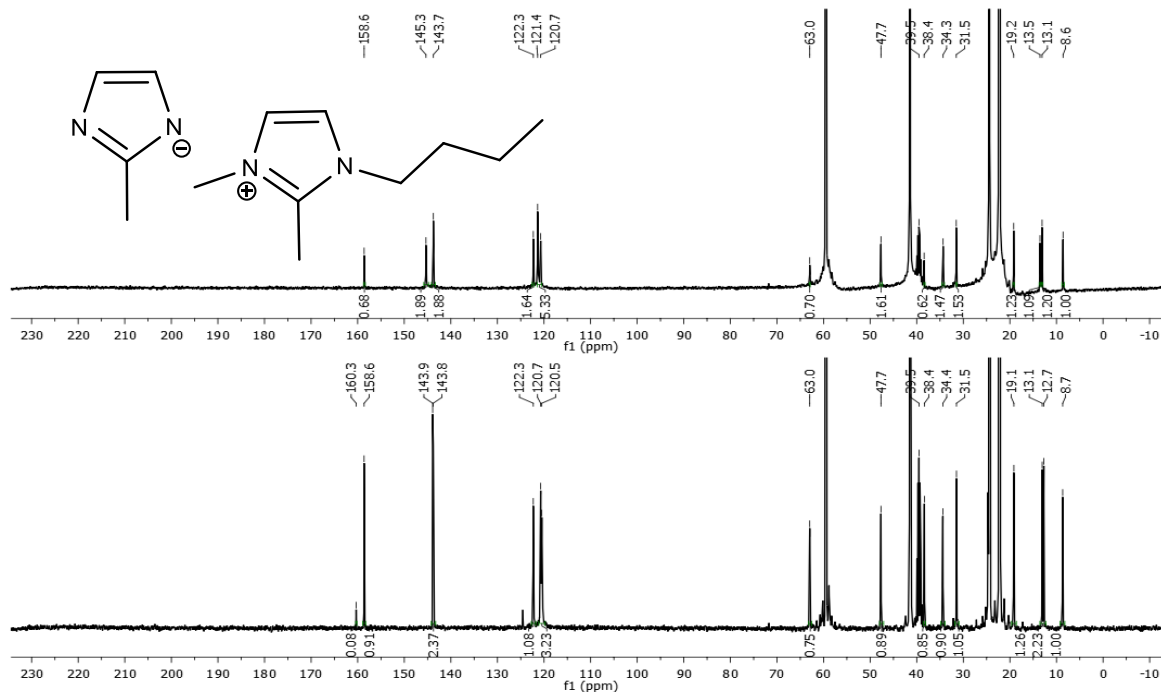
APÊNDICE M - Espectro de RMN ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ (100 MHz, capilar de $\text{DMSO}(d_6)$, 25°C) de BMMI.2-MeIm $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ em álcool isoamílico após borbulhar CO_2 (abaixo) e após dessorção (acima).



APÊNDICE N - Espectro RMN ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ (100 MHz, capilar de $\text{DMSO}(d_6)$, 25°C) do segundo reciclo de BMMI.2-MeIm $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ em álcool isoamílico após borbulhar CO_2 (abaixo) e após dessorção (acima).



APÊNDICE O - Espectro RMN $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ (100 MHz, capilar de DMSO(d_6), 25°C) do terceiro reciclo de BMMI.2-MeIm $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ em álcool isoamílico após borbular CO_2 (abaixo) e após dessorção (acima).



APÊNDICE P - Espectro RMN $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ (100 MHz, capilar de DMSO(d_6), 25°C) do final terceiro reciclo de BMMI.2-MeIm $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ em álcool isoamílico após borbular CO_2 .

