



André Silva Cecílio

Licenciado em Ciências de Engenharia de Materiais

Design of Chitin/Chitosan based material for CO₂ capture

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia de Materiais

Orientador: Doutora Marcileia Zanatta, Investigadora, FCT-UNL

Co-orientador: Doutora Marta Corvo, Investigadora, FCT-UNL

Júri:

Presidente: Dr. Alexandre Velhinho

Vogais: Dra. Ana Sofia Ferreira

Novembro de 2020



FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

Design of Chitin/Chitosan based material for CO₂ capture

Copyright ©, André Silva Cecílio Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa.

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objectivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

Esta tese foi escrita segundo o antigo acordo ortográfico.

Agradecimentos

Gostaria de começar por agradecer à minha orientadora Doutora Marcileia Zanatta pelo acompanhamento contínuo, dedicação e todos os ensinamentos na área da química que tanto necessitei para a realização deste trabalho. À minha co-orientadora Doutora Marta Corvo por todas as ideias que permitiram desenvolver este projecto na direcção certa. Agradeço também à Professora Doutora Helena Godinho que sempre se disponibilizou para toda a ajuda necessária.

Não posso deixar de agradecer ao grupo que permitiu todo este trabalho ser possível GREEN PILS FOR CO₂ (PTDC/QUI-QFI/31508/2017), pela ajuda e meios disponibilizados.

Agradeço também ao DCM, CENIMAT|i3N e Rede Nacional de Ressonância Magnética Nuclear (PTNMR) pela disponibilidade em poder realizar todas as experiências sem nenhum entrave.

A todos os meus amigos que conheci na faculdade que me acompanharam ao longo destes cinco anos e que todos juntos conseguimos sempre superar as adversidades.

Aos meus amigos de longa data e à minha família que sempre estiveram presentes quando mais necessitei, em especial aos meus pais que através de conselhos e de muitos sermões permitiram que eu não me desleixasse ao longo da, ainda curta, vida.

Resumo

A procura por soluções de combate à poluição tem sido cada vez maior. Seja a nível marítimo, terrestre ou atmosférico, a poluição tem vindo a desempenhar um papel negativo na vida dos seres vivos. O avanço tecnológico e científico permite-nos explorar caminhos nunca imagináveis, mas além dos inúmeros benefícios também nos traz problemas ambientais, como o crescimento das emissões de CO₂ e o consequente aumento da temperatura terrestre.

Apesar de serem utilizadas algumas medidas que têm a intenção de reduzir a quantidade de CO₂ emitida pelas unidades fabris, como é o caso das soluções aquosas de aminas, estas não são sustentáveis a nível energético e ambiental, devido a formação de produtos corrosivos e dificuldade na regeneração do material. Neste sentido, esta dissertação tem como objectivo a busca de uma solução para um dos maiores problemas actuais: o aumento da quantidade de CO₂ na atmosfera. Como tal, o uso de materiais baseados em líquidos iónicos (LIs) é uma maneira de reduzir o custo ambiental, devido sua estabilidade e capacidade de reuso, e o uso de biopolímeros, tal como a quitina, possibilita a redução do custo económico.

Neste trabalho a dissolução dos biopolímeros, nomeadamente quitina e quitosano, em líquidos iónicos foi realizada para a criação de um material capaz de capturar CO₂ em condições temperatura e pressão ambiente (1 atm, 25°C). O uso da técnica de RMN de ¹³C permitiu avaliar a capacidade quantitativa de captura. Outras técnicas como MOLP, TGA, FTIR foram utilizadas na caracterização do material.

Diferentes estruturas de catiões e aniões foram testadas obtendo-se resultados significativos foram obtidos no caso dos materiais desenvolvidos com acetado de colina, onde se obteve uma capacidade máxima de 0,41 mol CO₂ /mol LI. Além disso, cálculos de viabilidade económica foram realizados a fim de avaliar a possibilidade da substituição das aminas a nível industrial por materiais baseados em líquidos iónicos e biopolímeros, possibilitando assim um avanço tecnológico no controle do aquecimento global.

Palavras-chave: Líquidos Iónicos, Biopolímeros, captura de CO₂, Quitina, Quitosano, Ressonância Magnética Nuclear.

Abstract

The demand for pollution-fighting solutions has increased. Whether at sea, land or atmospheric level, pollution has been playing a negative role in the lives of living beings. Technological and scientific advances allow us to explore paths never imaginable, despite of the countless benefits, it also brings environmental problems, such as the growth of CO₂ emissions and the consequent increase in Earth temperature.

Although some measures are used that are intended to reduce the amount of CO₂ expelled by the manufacturing units, as is the case of aqueous solutions of amines, these are not sustainable in energy and environmental, due to the formation of corrosive products and difficulty in the regeneration of the material. In this sense, this dissertation aims to search for a solution to one of the current problems: the increase in the amount of CO₂ in the atmosphere. As such, the use of ionic liquid-based materials (ILs) is a way to reduce the ambiantal cost due to their stability and reuse capacity, and the use of biopolymers, such as chitin, bring the advantage of reducing economic cost.

In this work, the dissolution of biopolymers, namely chitin and chitosan, in ionic liquids was carried out to create a material able to capture CO₂ under environmental conditions of temperature and pressure (1 atm, 25°C). The use of the ¹³C NMR technique allowed the evaluation of the quantitative capture capacity. Other techniques such as POM, TGA, FTIR were used in the characterization of the materials.

Different cation and anion structures were tested, and significant results were obtained especially in the case of materials with choline acetate, obtaining a maximum capacity of 0,41 molCO₂/ molLI. In addition, economic feasibility calculations were proceeded to evaluate the possibility of replacing industrial amines with materials based on ionic liquids and biopolymers, thus enabling a technological advance in the control of global warming.

Keywords: Ionic Liquids, Biopolymers, CO₂ capture, Chitin, Chitosan, Nuclear Magnetic Resonance.

Índice

AGRADECIMENTOS	VII
RESUMO	IX
ABSTRACT	XI
ÍNDICE DE FIGURAS	XV
ÍNDICE DE TABELAS	XVIII
LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS	XX
1. INTRODUÇÃO	1
1.1. PROBLEMA: SUSTENTABILIDADE	1
1.2. LÍQUIDOS IÔNICOS (LIs)	2
1.3. QUITINA E QUITOSANO	4
1.4. DISSOLUÇÃO DE QUITINA EM LÍQUIDOS IÔNICOS	5
1.5. RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR.....	7
2. MATERIAIS E MÉTODOS	8
2.1. MATERIAIS E EQUIPAMENTOS.....	8
2.2. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS.....	8
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	11
3.1. EXPERIMENTOS DE DISSOLUÇÃO E PREPARAÇÃO DO MATERIAL	11
3.1.1. MICROSCÓPIO ÓPTICO COM LUZ POLARIZADA (MOLP)	15
3.2. CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL	16
3.2.1. ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO (FTIR).....	16
3.2.2. ANÁLISE TERMO GRAVIMÉTRICA (TGA).....	18
3.3. APLICAÇÃO NA CAPTURA DE CO ₂	20
3.3.1. QUANTIFICAÇÃO VIA RMN	20
3.3.2. REGENERAÇÃO DO SISTEMA	25
3.4. ANÁLISE DA VIABILIDADE ECONÓMICA.....	28
4. CONCLUSÃO	31
5. REFERÊNCIAS	33
6. ANEXOS	36

Índice de figuras

FIGURA 1: AUMENTO DO CO ₂ AO LONGO DOS ANOS. (FIGURA RETIRADA DE HTTP://WWW.2DEGREESINSTITUTE.ORG/)	1
FIGURA 2: REPRESENTAÇÃO DA ESTRUTURA DE CATIÕES E ANIÕES DOS LIS.	2
FIGURA 3: ESTRUTURA BIDIMENSIONAL POLIMÉRICA DOS LIIS. ADAPTADA DA REFERÊNCIA ¹⁰ .	3
FIGURA 4: INTERACÇÃO ENTRE CO ₂ E LI. FIGURA ADAPTADA DA REFERÊNCIA ¹⁴ .	3
FIGURA 5: ESTRUTURA DA QUITINA E DO QUITOSANO. ADAPTADA DA REFERÊNCIA ¹⁷ .	4
FIGURA 6: EXEMPLO DA DISSOLUÇÃO DE QUITOSANO COM LI. ADAPTADA DA REFERÊNCIA ²⁴ .	5
FIGURA 7: SPIN DO NÚCLEO QUANDO APLICADO UM CAMPO MAGNÉTICO. ³⁶	7
FIGURA 8: DISSOLUÇÃO DA QC EM EMIM·OAC (POLYTOP ESQUERDA) E DISSOLUÇÃO DA QC EM HOAC (POLYTOP DIREITA).	11
FIGURA 9: ESTRUTURA QUÍMICA DOS LIS USADOS NESTE TRABALHO: A) EMIM·CL; B) EMIM·OAC; C) COL·OAC; D) DBUH·OAC.	13
FIGURA 10:	15
FIGURA 11: ESPECTROS SOBREPOSTO DE FTIR DA QC E DA QP.	17
FIGURA 12: CURVA TGA DA QP.	18
FIGURA 13: CURVA TGA DA QPT.	18
FIGURA 14: GRÁFICO DAS TEMPERATURAS DE DEGRADAÇÃO DAS AMOSTRAS.	20
FIGURA 15: ESPECTRO DE RMN DE ¹³ C (100 MHz) DO EMIM·OAC[QPT3%] COM CO ₂ (SUPERIOR), DO COL·OAC[QPT3%] COM CO ₂ (CENTRO) E DO DBUH·OAC[QPT3%] COM CO ₂ (INFERIOR).	23
FIGURA 16: ESPECTROS DE RMN ¹³ C DE 30 %M MDEA EM H ₂ O ANTES (SUPERIOR) E APÓS (INFERIOR) A BORBULHAMENTO DE CO ₂ .	24
FIGURA 17: ESPECTRO DE RMN DE ¹³ C (100MHz) DO COL·OAC[QP3%]T COM CO ₂ SEGUIDA AO BORBULHAMENTO DE CO ₂ (SUPERIOR) E AO FIM DE 1 SEMANA NUMA ATMOSFERA DE CO ₂ (INFERIOR).	25
FIGURA 18: GRÁFICO DE BARRAS DOS 5 PROCESSOS DE RECICLAGENS EFECTUADOS PARA O COL·OAC[QPT3%].	27
FIGURA A 1: IMAGEM DE MOLP DA QUITINA CASCA.	36
FIGURA A 2: IMAGEM DE MOLP DA QUITINA PURA.	36
FIGURA A 3: IMAGEM DE MOLP DO QUITOSANO.	36
FIGURA A 4: IMAGEM DE MOLP DA QUITINA CASCA TRATADA.	36
FIGURA A 5: IMAGEM DE MOLP DA QUITINA PURA TRATADA.	36
FIGURA A 6: IMAGEM DE MOLP DO EMIM·CL + QUITINA CASCA A 25 °C.	36
FIGURA A 7: IMAGEM DE MOLP DA EMIM·CL + QUITINA CASCA A 105 °C.	36
FIGURA A 8: IMAGEM DE MOLP DA EMIM·CL + QUITINA PURA A 25 °C.	36
FIGURA A 9: IMAGEM DE MOLP DO EMIM·CL + QUITINA PURA A 90°C.	37
FIGURA A 10: IMAGEM DE MOLP DO EMIM·CL + QUITOSANO A 25 °C.	37
FIGURA A 11: IMAGEM DE MOLP DO EMIM·CL + QUITINA CASCA TRATADA 25 °C.	37
FIGURA A 12: IMAGEM DE MOLP DO EMIM·CL + QUITINA PURA TRATADA A 25 °C.	37
FIGURA A 13: IMAGEM DE MOLP DO EMIM·OAC + QUITINA CASCA A 25 °C APÓS US E MO.	37
FIGURA A 14: IMAGEM DE MOLP DO EMIM·OAC + QUITOSANO A 25 °C.	37
FIGURA A 15: IMAGEM DE MOLP DO EMIM·OAC + QUITINA PURA TRATADA A 25 °C.	37
FIGURA A 16: IMAGEM DE MOLP DO EMIM·CL87,5%+DMSO-D612,5% A 25 °C.	37
FIGURA A 17: IMAGEM DE MOLP DA EMIM·CL87,5%+DMSO-D612,5% A 80 °C.	38
FIGURA A 18: IMAGEM DE MOLP DO EMIM·GLI + QUITOSANO A 25 °C	38

FIGURA A 19: IMAGEM DE MOLP DO EMIM·GLI + QUITOSANO A 100 °C.	38
FIGURA A 20: IMAGEM DE MOLP DO COL·OAc[QcT3%] A 25°C.	38
FIGURA A 21: IMAGEM DE MOLP DO COL·OAc+ QPT A 25°C.	38
FIGURA A 22: IMAGEM DE MOLP DO COL·OAc+4%M QPT.	38
FIGURA A 23: IMAGEM DE MOLP DO DBUH·OAc QcT A 25°C.	38
FIGURA A 24: IMAGEM DE MOLP DO DBUH·OAc QPT A 25°C.	38
FIGURA A 25: IMAGEM DE MOLP DO COL·OAc QcT A 80°C.	38
FIGURA A 26: IMAGEM DE MOLP DO DBUH·OAc[QPT3%] A 80°C.	38
FIGURA B 1: ESPECTRO DE FTIR PARA A QUITINA CASCA (QC).	39
FIGURA B 2: ESPECTRO DE FTIR PARA A QUITINA PURA (QP).	39
FIGURA B 3: ESPECTRO DE FTIR PARA A QUITINA CASCA TRATADA (QcT).	40
FIGURA B 4: ESPECTRO DE FTIR PARA A QUITINA PURA TRATADA (QPT).	40
FIGURA B 5: ESPECTRO DE FTIR PARA O QUITOSANO (QO).	41
FIGURA B 6: ESPECTROS SOBREPOSTOS DE FTIR DA QC E QcT.	41
FIGURA B 7: ESPECTROS SOBREPOSTOS DE FTIR DA QP E QPT.	42
FIGURA B 8: ESPECTRO DE FTIR DO EMIM·OAc[QcT3%].	42
FIGURA B 9: ESPECTRO DE FTIR DO EMIM·OAc[QPT3%].	43
FIGURA B 10: ESPECTRO DE FTIR DO COL·OAc[QcT3%].	43
FIGURA B 11: ESPECTRO DE FTIR DO COL·OAc[QPT3%].	44
FIGURA B 12: ESPECTRO DE FTIR DO COL·OAc[Qo3%].	44
FIGURA B 13: ESPECTRO DE FTIR DO DBUH·OAc[QcT3%].	45
FIGURA B 14: ESPECTRO DE FTIR DO DBUH·OAc[QPT3%].	45
FIGURA B 15: ESPECTRO DE FTIR DO DBUH·OAc+QO.	46
FIGURA C 1: CURVA DE TGA DA QC.	46
FIGURA C 2: CURVA DE TGA DA QcT.	47
FIGURA C 3: CURVA DE TGA DO QO.	47
FIGURA C 4: CURVA DE TGA DO EMIM·OAc[QcT3%].	48
FIGURA C 5: CURVA DE TGA DO EMIM·OAc[QPT3%].	48
FIGURA C 6: CURVA DE TGA DO COL·OAc[QcT3%].	49
FIGURA C 7: CURVA DE TGA DO COL·OAc[QPT3%].	49
FIGURA D 1: ESPECTRO DE RMN DE ¹³ C (100 MHz) DO LI EMIM·OAc SEM CO ₂ (SUPERIOR-AZUL) E COM CO ₂ (INFERIOR-VERDE).	50
FIGURA D 2: ESPECTRO DE RMN DE ¹³ C (100 MHz) DO EMIM·OAc[QcT3%] SEM CO ₂ (SUPERIOR-AZUL) E COM CO ₂ (INFERIOR-VERDE).	50
FIGURA D 3: ESPECTRO DE RMN DE ¹³ C (100 MHz) DO EMIM·OAc[QPT3%] SEM CO ₂ (SUPERIOR-AZUL) E COM CO ₂ (INFERIOR-VERDE).	51
FIGURA D 4: ESPECTRO DE RMN DE ¹³ C (100 MHz) DO EMIM·OAc[Qo3%] SEM CO ₂ (SUPERIOR-AZUL) E COM CO ₂ (INFERIOR-VERDE).	51
FIGURA D 5: ESPECTRO DE RMN DE ¹³ C (100 MHz) DO LI COL·OAc SEM CO ₂ (SUPERIOR-AZUL) E COM CO ₂ (INFERIOR-VERDE).	52
FIGURA D 6: ESPECTRO DE RMN DE ¹³ C (100 MHz) DO COL·OAc[QcT3%] SEM CO ₂ (SUPERIOR-AZUL) E COM CO ₂ (INFERIOR-VERDE).	52

FIGURA D 7: ESPECTRO DE RMN DE ^{13}C (100 MHz) DO $\text{COL}\cdot\text{OAC}[\text{QPT}3\%]$ SEM CO_2 (SUPERIOR-AZUL) E COM CO_2 (INFERIOR-VERDE).....	53
FIGURA D 8: ESPECTRO DE RMN DE ^{13}C (100 MHz) DO $\text{LI DBUH}\cdot\text{OAC}$ SEM CO_2 (SUPERIOR-AZUL) E COM CO_2 (INFERIOR-VERDE).....	53
FIGURA D 9: ESPECTRO DE RMN DE ^{13}C (100 MHz) DO $\text{DBUH}\cdot\text{OAC}[\text{QCT}3\%]$ SEM CO_2 (SUPERIOR-AZUL) E COM CO_2 (INFERIOR-VERDE).....	54
FIGURA D 10: ESPECTRO DE RMN DE ^{13}C (100 MHz) DO $\text{DBUH}\cdot\text{OAC}[\text{QPT}3\%]$ SEM CO_2 (SUPERIOR-AZUL) E COM CO_2 (INFERIOR-VERDE).....	54
FIGURA D 11: ESPECTRO DE RMN DE ^{13}C (100 MHz) DO $\text{DBUH}\cdot\text{OAC}[\text{QO}3\%]$ SEM CO_2 (SUPERIOR-AZUL) E COM CO_2 (INFERIOR-VERDE).....	55
FIGURA D 12: ESPECTRO DE RMN DE ^{13}C (100 MHz) DO $\text{COL}\cdot\text{OAC}[\text{QPT}4\%]$ SEM CO_2 (SUPERIOR-AZUL) E COM CO_2 (INFERIOR-VERDE).....	55
FIGURA D 13: ESPECTRO DE RMN DE ^{13}C (100 MHz) DO $\text{COL}\cdot\text{OAC}[\text{QPT}5\%]$ SEM CO_2 (SUPERIOR-AZUL) E COM CO_2 (INFERIOR-VERDE).....	56
FIGURA D 14: ESPECTRO DE RMN DE ^{13}C (100 MHz) DA AMINA MDEA SEM CO_2 (SUPERIOR-AZUL) E COM CO_2 (INFERIOR-VERDE).....	56
FIGURA D 15: ESPECTRO DE RMN DE ^{13}C (100 MHz) DO $\text{COL}\cdot\text{OAC}[\text{QPT}4\%]$ SEM CO_2 AO FIM DE 1 MÊS (SUPERIOR-VERDE) E COM CO_2 AO FIM DE 1 MÊS (INFERIOR-VERDE).....	57
FIGURA D 16: ESPECTRO DE RMN DE ^{13}C (100 MHz) DA PRIMEIRA DESSORÇÃO DO $\text{COL}\cdot\text{OAC}[\text{QPT}3\%]$ (SUPERIOR-AZUL), SEGUNDA BORBULHAMENTO DE CO_2 (MEIO-VERDE) E SEGUNDA DESSORÇÃO (INFERIOR-AZUL).....	57
FIGURA D 17: ESPECTRO DE RMN DE ^{13}C (100 MHz) DA TERCEIRA BORBULHAMENTO DE CO_2 DO $\text{COL}\cdot\text{OAC}[\text{QPT}3\%]$ (SUPERIOR), QUARTA BORBULHAMENTO DE CO_2 AO (MEIO) E QUINTA BORBULHAMENTO DE CO_2 (INFERIOR). ..	58
FIGURA D 18: ESPECTRO DE RMN DE ^{13}C (100 MHz) DA QUINTA DESSORÇÃO DO $\text{COL}\cdot\text{OAC}[\text{QPT}3\%]$	58
FIGURA D 19: ESPECTRO DE RMN DE ^{13}C (100 MHz) DA AMINA MDEA AO FIM DE 1 MÊS.....	59
FIGURA D 20: ESPECTRO DE RMN DE ^{13}C (100 MHz) DA AMINA MDEA APÓS A DESSORÇÃO COM N_2	59

Índice de tabelas

TABELA 1: REVISÃO DA LITERATURA DA DISSOLUÇÃO DE QUITINA UTILIZANDO LIS.	6
TABELA 2: TESTES DE DISSOLUÇÃO DOS BIOPOLÍMEROS E PARÂMETROS UTILIZADOS.	12
TABELA 3: RESULTADOS REFERENTES A CAPTURA DE CO ₂ APÓS BORBULHAMENTO DO GÁS NAS AMOSTRAS.	22
TABELA 4: VALORES DE CAPTURA DE CO ₂ NOS CICLOS DE SORÇÃO E DESSORÇÃO.	26
TABELA 5: TABELA DOS CUSTOS ASSOCIADOS DA SOLUÇÃO COL·OAc[QPT3%] E DA AMINA MDEA	28

Lista de símbolos e abreviaturas

Qc	Quitina da casca de camarão
Qo	Quitosano
Qp	Quitina pura
QcT	Quitina casca Tratada
QpT	Quitina pura Tratada
%m	Porcentagem em massa
M	Massa
LI	Líquido Iônico
BMI $\cdot$ Cl	Cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio
BMI $\cdot$ OAc	Acetato de 1-butil-3-metilimidazólio
AMI $\cdot$ Cl	Cloreto de 1-alil-3-metilimidazólio
EIMI $\cdot$ Br	Brometo de 1-etil-3-metilimidazólio
EIMI $\cdot$ BF ₄	Tetrafluoroborato de 1-etil-3-metilimidazólio
EIMI $\cdot$ CF ₃ SO ₃	Trifluorometanosulfonato de 1-etil-3-metilimidazólio
THEMA $\cdot$ OAc	Acetato de trihidroxietilmetilamônio
MMI $\cdot$ Me ₂ PO ₄	Dimetilfosfato de 1-metil-3-metilimidazólio
HOC ₂ MI $\cdot$ Cl	1-[2-(acetoacetato)etil]-3-metilimidazólio
HOAc	Ácido acético
NaOH	Hidróxido de Sódio
DMSO-D ₆	Dimetilsulfóxido
EIMI $\cdot$ Cl	Cloreto de 1-etil-3-metilimidazólio
EIMI $\cdot$ OAc	Acetato de 1-etil-3-metilimidazólio
EIMI $\cdot$ Gli	Glicinato de 1-etil-3-metilimidazólio
Col $\cdot$ OAc	Acetato de colina
DBUH $\cdot$ OAc	Acetato de 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene
MDEA	Metildietanolamina
DIPA	Di-isopropilamina
DGA	Diglicolamina

MO	Microondas
US	Ultra-som
MOLP	Microscópio Óptico com Luz Polarizada
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho por transformada de Fourier
TGA	Análise Termo gravimétrica
MALDI-TOF	Ionização e Dessorção a Laser Assistida por Matriz-Tempo de voo
^1H -RMN	Ressonância Magnética Nuclear de próton
^{13}C -RMN	Ressonância Magnética Nuclear de Carbono

1. Introdução

1.1. Problema: Sustentabilidade

O aumento da temperatura média do planeta Terra devido ao efeito de estufa, provocado por gases como o dióxido de carbono, metano e clorofluorcarbonetos (CFC), tornou necessária a implementação de novas medidas para controlar e reverter este efeito. O aumento da concentração de CO_2 na atmosfera é um problema real que precisa ser fortemente combatido (Figura 1). O estudo de soluções para um desenvolvimento sustentável está a aumentar de maneira a que o futuro das próximas gerações esteja assegurado. Um dos estudos que tem crescido são as soluções para a diminuição, reuso e armazenamento de CO_2 produzido pelo ser humano devido maioritariamente à industrialização, produção de energia e transportes.¹

A captura de CO_2 tem sido desenvolvida há algum tempo a nível industrial, no entanto este processo gera um custo elevado. Nestes casos a sorção de CO_2 é maioritariamente, realizada através do uso de soluções aquosas de aminas. No entanto, embora a solubilização de CO_2 seja eficaz, não é um processo sustentável a nível económico e ambiental, uma vez que a extracção do CO_2 das soluções aquosas de amina necessita de elevada energia.³ Outro problema encontra-se na corrosão que as aminas causam nos equipamentos, obrigando a sua substituição com frequência, tornando-se uma solução ambiental muito dispendiosa.^{3,4}

Como tal, alternativas para a resolução deste problema ambiental estão a ser investigadas e desenvolvidas, baseadas especialmente em sorção física e química, adsorção em sólidos, técnicas criogénicas e separação de membranas.² Neste sentido, o uso de líquidos iónicos (LIs) tem sido citado como uma alternativa em relação às soluções aquosas de aminas.

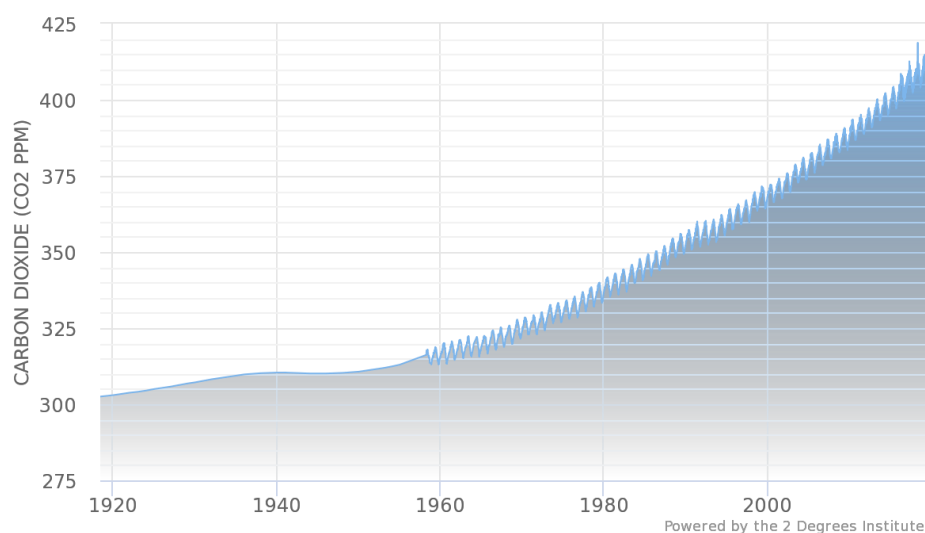


Figura 1: Aumento do CO_2 ao longo dos anos. (figura retirada de <http://www.2degreesinstitute.org/>)

1.2. Líquidos Iônicos (LIs)

Os LIs são um tipo de sais fundidos muito especiais com inúmeras aplicações na ciência moderna, como por exemplo na extração de materiais, suportes para catalisadores, dispositivos espaciais, biotransformação e sorção de gases. São definidos por serem electrólitos orgânicos líquidos com um ponto de fusão inferior a 100°C, constituídos unicamente por iões. Devido ao facto de terem uma pressão de vapor baixa e serem não inflamáveis tornam-se uma alternativa sustentável na substituição de solventes orgânicos.⁵

Uma característica importante dos LIs é que a modificação nas estruturas dos aniões e catiões permite a aquisição de propriedades que podem ser mais úteis para a aplicação desejada destes solventes.⁶ Os aniões mais comuns utilizados na literatura são os fluorados como bis(trifluorometilsulfonyl)imida (NTf_2^-), hexafluorofosfato (PF_6^-), tetrafluoroborato (BF_4^-), halogéneos (Br^- , Cl^- , I^-) e carboxilatos. Em relação aos catiões, destacam-se amónio, piridínio e imidazólio (Figura 2).

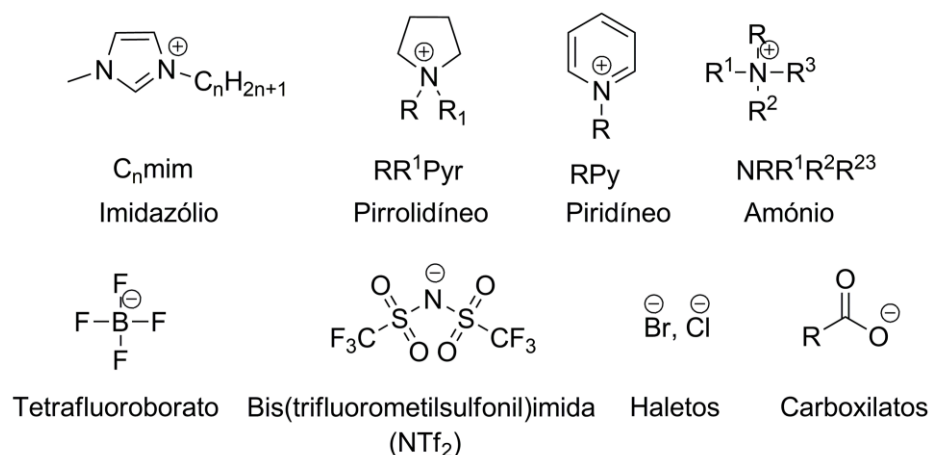


Figura 2: Representação da estrutura de catiões e aniões dos LIs.

A estrutura organizacional dos líquidos iónicos imidazólios (LIIs) na fase solida, líquida ou quando são misturados com outros compostos pouco se altera devido às forças Coulomb e interações intramoleculares sobre os catiões e aniões presentes nestes sais. Com estas interações é possível haver a formação de pares iónicos e aglomerados de iões que formam uma estrutura mais organizada que os solventes orgânicos tradicionais.⁷⁻⁹ A estrutura destes LIs pode ser descrita como uma rede polimérica “supramolecular” de ligações de hidrogénio, onde cada catião tem a sua volta três aniões e cada anião está ligado por três catiões (Figura 3), apresentando uma organização estrutural em 3 dimensões que os tornam extremamente propícios para o estudo da captura de CO_2 . Entre as moléculas dos LIIs formam-se canais, chamados de volume livre, onde podem ser acomodadas outras moléculas, como CO_2 e/ou água.^{7,9,10}

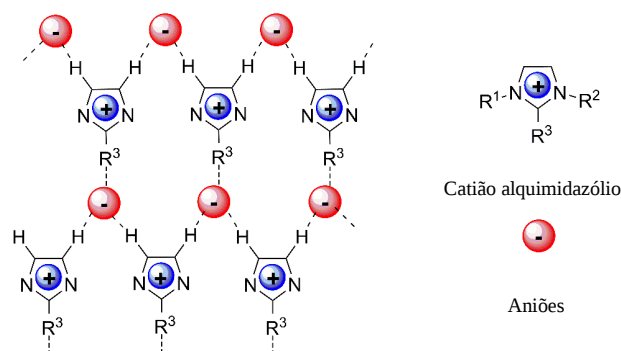


Figura 3: Estrutura bidimensional polimérica dos LIIs. Adaptada da referência¹⁰.

Além disso, nos LI existem regiões não homogêneas que podem acomodar compostos tanto polares como não polares. Esta propriedade resulta da estrutura dos LIs, que em geral apresentam uma parte carregada (polar) e uma cadeia alquilada lateral (apolar).^{7,11} Estes factores justificam que a investigação na captura de CO₂ usando LIs seja tão atractiva. Trabalhos recentes indicam que o uso de LIs como solventes físicos são viáveis na captura de CO₂ mesmo em diferentes fluxos de gás combustível.^{4,12} O uso dos LIs tradicionais e puros como absorventes físicos para o CO₂ não são recomendados uma vez que, na maioria destes casos, a sua elevada solubilidade visível, resulta da sua elevada massa molecular.³

Até ao momento, foram reportadas três diferentes formas de sorção de CO₂ usando LIs: a sorção física que ocorre quando o CO₂ se acomoda no volume livre do LI, ou seja, nos espaços vazios gerados pela organização estrutural do LI. A sorção química que ocorre quando o CO₂ se liga quimicamente ao catião ou ânion. E a sorção aquosa que ocorre quando o CO₂ reage com moléculas de água naturalmente presente no LI para formar bicarbonato (HCO₃⁻) (Figura 4).^{1,9,13–}

15

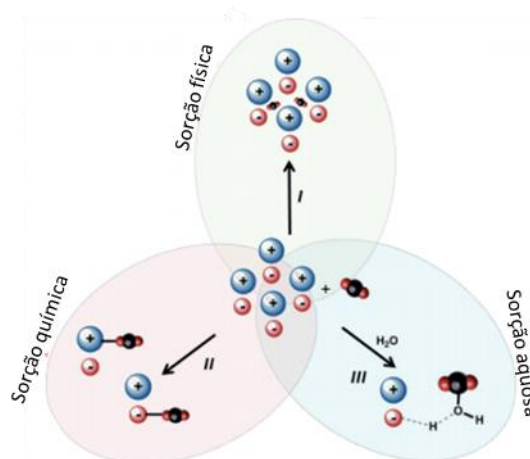


Figura 4: Interação entre CO₂ e LI. Figura adaptada da referência¹⁴.

As metodologias industriais de captura de CO₂ apresentam baixa viabilidade económica e ambiental, como foi esclarecido anteriormente como o uso de soluções aquosas de aminas. Os

LIs, apesar das intensas investigações e desenvolvimentos devido às suas notáveis propriedades ao longo das últimas duas décadas, continuam a mostrarem-se uma alternativa cara e em geral de elevada viscosidade, o que dificulta sua aplicação.² Com a adição de certos solventes, como o DMSO-D6 e H₂O, estes problemas podem ser superados. Além disso, outra maneira para diminuir o elevado preço dos LI é criar soluções que contenham uma mistura com compostos mais baratos, como a quitina. Ambas as soluções serão demonstradas neste trabalho.

1.3. Quitina e Quitosano

A celulose e a quitina são os polissacarídeos mais abundantes no planeta Terra. Tornando-se, assim, uma alternativa sustentável para a substituição de outros materiais.¹⁶ Tal como a celulose, a quitina pode ser encontrada na natureza. A sua presença encontra-se na forma de microfibras cristalinas ordenadas de diâmetro 2-5 nm que formam uma componente estrutural nos exosqueletos. Também está presente nos crustáceos, mas, neste caso, como um material fibroso inserido numa hélice proteica de seis cadeias.^{16,17}

O quitosano (Qo) é geralmente obtido através da desacetilação da quitina. Consegue-se produzir quitosano através do método de hidrólise alcalina. Esta hidrólise não pode ser ácida devido à susceptibilidade das ligações glicosídicas. A prática mais comum na obtenção do quitosano é a desacetilação da quitina em suspensão de solução aquosa de hidróxido de sódio.¹⁸ A produção das fibras de quitina para uso a partir da fonte animal é feita através de procedimentos químicos de hidrólise e métodos mecânicos como a trituração ou borbulhamento de gás em ultra-som. Existem ainda outros métodos que podem ser usados na produção de nano fibras de quitina, como a geração de soluções de quitina, processos de precipitação e eletrofiação.^{19,20}

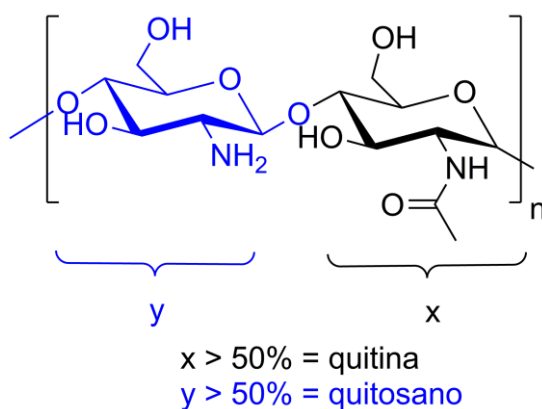


Figura 5: Estrutura da quitina e do quitosano. Adaptada da referência ¹⁷.

A quitina tem enormes problemas de solubilização devido, principalmente à sua estrutura semi-cristalina com por fortes ligações de hidrogénio.¹⁷ Tanto a quitina como o quitosano são constituídas por unidades de 2-acetamido-2-deoxi-D-glicopiranosose (monómeros de acetilglucosamina) e D-glucosamina unidas por ligações glicosídicas $\beta(1 \rightarrow 4)$. A grande diferença estrutural destes biopolímeros encontra-se apenas na proporção destas unidades (Figura 5).^{16,18} As propriedades físico-químicas do quitosano dependem do seu grau de desacetilação, da distribuição média dos grupos acetilo ao longo da cadeia principal e da sua massa molar.²¹ Enquanto a quitina é

insolúvel na maioria dos solventes orgânicos, o quitosano é solúvel em soluções ácidas diluídas onde o pH é inferior a 6.0. Isto porque o quitosano pode ser considerado mais básico uma vez que tem grupos de amina primários com um valor de pKa de 6.3.²⁰

1.4. Dissolução de Quitina em Líquidos Iônicos

Os LIs são muito importantes na dissolução da quitina uma vez que esta é hidrofóbica e, portanto, não se dissolve em água. A dissolução da quitina é extremamente complexa uma vez que a solução tem de ser preparada a altas temperaturas por apresentar fortes interações através de ligações de hidrogénio entre as cadeias poliméricas. Outro problema encontrado está relacionado com o facto de diferentes tipos de quitina (estruturas poliméricas diferentes) terem diferentes percentagens de solubilidade para o mesmo LI. Por isso é necessário ter um LI com estrutura apropriada para cada tipo de quitina. O que torna cada teste mais complicado e complexo.^{16,22,23} Normalmente, a dissolução da quitina e quitosano via LI ocorre devido a quebra das ligações de hidrogénio entre as cadeias poliméricas devido a interacção do LI com a matriz polimérica (Figura 6).^{23,24}

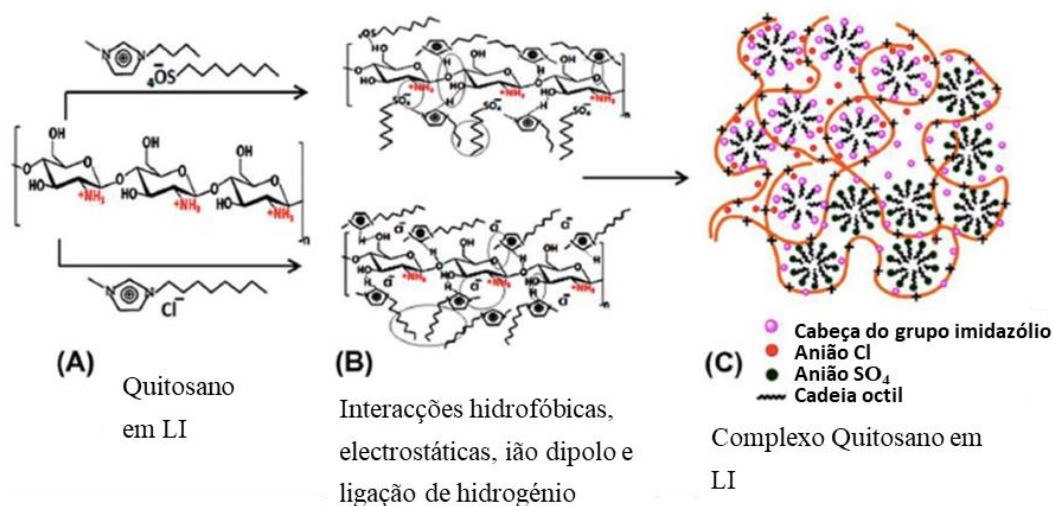


Figura 6: Exemplo da dissolução de quitosano com LI. Adaptada da referência ²⁴.

Na realização desta dissertação iremos estudar a absorção de CO₂ em materiais compostos de quitina ou quitosano dissolvidos em LIs. Para tal iremos ter em consideração experiências similares realizadas anteriormente e encontradas na literatura. A tabela abaixo demonstra uma revisão completa da dissolução da quitina nos principais LIs e as condições experimentais utilizadas nas mesmas (Tabela 1).

Com a observação das condições da Tabela 1 é possível concluir que a maioria das experiências necessitam longos tempos, podendo ir até 2 semanas. As temperaturas também são na sua maioria elevadas podendo chegar até aos 130°C. A solubilização máxima pode ser observada na entrada 12, onde o acetato de 1-etil-3-metilimidazólio (EMIm·OAc) foi utilizado. Aliado a facto de LIs com aniões carboxilatos apresentarem alta capacidade de captura de CO₂, portanto, o presente trabalho iniciou-se com a utilização deste LI.

Tabela 1: Revisão da literatura da dissolução de quitina utilizando LIs.

Entrada	LI	Solubilidade %m	Condições T(°C)/tempo	Referências
1	BMIm·Cl	0-10	100-130 °C/2-24 h	22,23,25–27
2	BMIm·OAc	3-7	100-130 °C/2-5 h	23,25
3	EMIm·Cl	0,4-10	87-100 °C/19 h	26–28
4	AMIm·Cl	0-0,6	100-180 °C/2-5 h	25,29–31
5	EMIm·Br	0	>87 °C ^(a)	28
6	EMIm·BF ₄	0	>87 °C ^(a)	28
7	EMIm·CF ₃ SO ₃	0	>87 °C ^(a)	28,31
8	AMIm·OAc	5	>45 °C ^(a)	29
9	HOC ₂ MIm·Cl	0-5	10-180 °C ^(a)	29,31
10	MMIm·Me ₂ PO ₄	1,5	<60 °C ^(a)	29
11	EMIm·Me ₂ PO ₄	1,5	<60 °C ^(a)	29
12	EMIm·OAc	1,4-16	100-105 °C/19-48 h	26,27,32
13	THEMA ^(b) ·OAc	0	25 °C/2 semanas	32
	THEMA ^(b) ·MeSO ₃			
	THEMA ^(b) ·MeOSO ₃			
	THEMA ^(b) ·CF ₃ SO ₃			
	THEMA ^(b) ·Tf ₂ N			
14	BMIm·PF ₆	0	100°C/1h	31
	BMIm·BF ₄			
	BMIm·Tf ₂ N			
	BMIm·CF ₃ SO ₃			

^(a) Tempo não reportado. ^(b) THEMA= trihidroxietilmetilamónio

1.5. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear

A Ressonância magnética nuclear (RMN) é uma técnica que permite o estudo das estruturas e dinâmicas moleculares. Esta técnica pode ser aplicada em várias áreas como: conformação, dinâmica molecular, cinética e mecanismo de reações, formação de pares iônicos ou interações entre moléculas e difusão.³³

O núcleo de alguns elementos químicos tem a capacidade de se alinhar quando é aplicado um campo magnético, devido à propriedade do *spin* nuclear. Quando um pulso de radiofrequência (RF) é aplicado, os *spin* nucleares absorvem a radiação consoante as suas características como estrutura molecular e ambiente químico.^{14,34} Assim irá haver uma alteração na rotação do *spin* dos núcleos em relação ao eixo do campo magnético (Figura 7). O tempo que o *spin* do núcleo demora a retornar ao eixo principal (tempo de relaxação) será a base de estudo do RMN. Em consequência é obtido um *free induction decay* (FID) que após processamento dá origem a um espectro de RMN. As posições dos sinais neste espectro irão indicar a vizinhança química daquele núcleo na amostra em estudo e a sua intensidade estará relacionada com a quantidade de núcleos presentes.^{33,35}

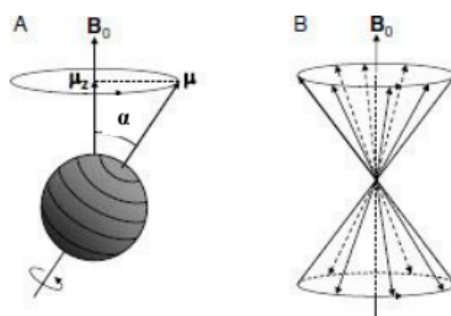


Figura 7: Spin do núcleo quando aplicado um campo magnético.³⁶

O núcleo mais comum de ser observado em RMN é o do hidrogénio, devido à sua elevada abundância natural. Além dele, outro núcleo muito importante para o presente trabalho é o isótopo ativo do carbono (^{13}C), que apresenta baixa abundância natural (1,08%) e por isso é menos sensível.^{14,35}

Para o presente trabalho a RMN será utilizada para caracterizar os materiais e ainda para quantificar a capacidade de sorção das misturas LI/quitina ou LI/quitosano. Nesse caso, experiências de ^{13}C quantitativo serão realizados. Esta experiência consiste na aplicação de uma sequência de pulso para o carbono um pouco distinta da convencional, onde além de ser respeitado o tempo de relaxação de todos os núcleos, elimina-se o efeito *Nuclear de Overhauser* (NOE), que geraria um aumento do sinal e consequentemente um erro na quantificação. Com o auxílio do espectro de carbono poderemos determinar o número de carbonos não equivalentes, identificar tipos de átomos de carbono existentes nas moléculas (por exemplo metilo, metileno e carbonilo), e também quantificar o CO_2 absorvido na amostra. Todas estas metodologias de análise foram desenvolvidas e utilizadas no grupo de pesquisa em que estou inserido, especialmente em estudos de captura de CO_2 .³³

2. Materiais e Métodos

2.1. Materiais e Equipamentos

Os biopolímeros usados nas dissoluções foram: quitina da casca de camarão (Lot# SLBB8542V), quitina pura (Lot# CT1028-02) e quitosano (Low Molecular Weight, LOT# STBH7664), todos adquiridos à Sigma Aldrich.

O solvente ácido acético (Glacial, 99.7%, M = 60,06 g/mol, CAS: 131008-1212) utilizado foi adquirido à Panreac, o solvente deuterado foram adquiridos à Euroisotop D₂O (99,9 %D) e DMSO-D₆-d₆ (99,9 %D).

A resina utilizada na preparação de LIs foi a Amberlyt A26 adquirido à Sigma-Aldrich (St. Louis, MO, USA).

Os LIs utilizados nas experiências foram: cloreto de 1-etil-3-metilimidazólio (EMIm·Cl), 98%, M = 146.62 g/mol, CAS: 65039-09-0), acetato de colina (Col·OAc), 98%, M = 163,21, CAS: 14586-35-7) ambos adquiridos na io·li·tec.

O aparelho de ultrassons utilizado foi o Ultrasonic Cleaner USC-TH da VWR e o micro-ondas utilizado foi da marca Cle.

As análises de RMN ¹H e ¹³C RMN foram obtidas no espectrómetro Bruker Avance III a operar em frequência 400.15 MHz para o hidrogénio e a uma frequência 100.61 MHz para o carbono. Este espectrómetro está equipado com uma sonda Bruker High-Resolution BBO e com uma unidade de controlo de temperatura.

As análises termogravimétricas foram realizadas no Laboratório de Análises, FCT-UNL. Os ensaios foram feitos num Analisador Termogravimétrico Setaram Labsys EVO, na gama de temperaturas 25 e 500 °C, com velocidades de aquecimento e arrefecimento de 10°C/minuto.

As amostras foram caracterizadas utilizando um espectroscópio Fourier Transform Infra-red (FTIR). Esta análise foi obtida usando um acessório de reflectância total atenuada (ATR).

A caracterização óptica da dissolução foi realizada num microscópio óptico (Olympus Microscope Digital Camera DP73) com e sem polarizadores, à temperatura ambiente e para certas amostras elevou-se a temperatura com o auxílio do forno Mettler FP90HT.

2.2. Procedimentos experimentais

2.2.1. Síntese dos líquidos iónicos EMIm·X (X = acetato, glicinato)

Os LIs designados genericamente por EMIm·X **1-etil-3-metilimidazólio acetato (X= OAc) e glicinato (X= Gli)** foram obtidos a partir de EMIm·Cl.

Para a síntese do LI pretendido efectuou-se uma troca iónica, passando a solução de EMIm·Cl (3,00 g; 20,5 mmol) em etanol (50 mL) através de uma coluna, contendo a resina, Amberlyst OH (6,00 g). A resina utilizada tem a capacidade de trocar aniões, permitindo que o Cl⁻ presente no LI fique retido na resina, sendo substituído por OH⁻. O processo de eluição foi

extremamente lento de maneira a garantir que a troca aniônica pudesse atingir o maior rendimento possível. À solução obtida (EMIm·OH) foi adicionado ácido acético (HOAc; 1,24 g; 20,5 mol) ou glicina (C₂H₅NO₂; 1,53 g; 20,5 mmol), em proporções equimolares para formar o EMIm·OAc ou EMIm·Gli, respectivamente. Esta solução foi agitada e, assim, o OH⁻ presente da síntese reagiu com o H⁺ do ácido acético formando H₂O. O LI resultante foi isolado por remoção da água existente no rota-evaporador seguido de secagem a pressão reduzida. O produto EMIm·OAc foi obtido puro com um rendimento superior a 95% e o EMIm·Gli com rendimento superior a 98%.

2.2.2. Dissolução dos biopolímeros:

I) Em soluções ácidas ou básicas:

De maneira a comparar a dissolução dos biopolímeros em diferentes solventes, tais como uma solução básica e uma solução ácida, procedeu-se à dissolução de dois compostos selecionados: quitina proveniente da casca do camarão (Qc) e quitosano (Qo) em soluções de ácido acético (HOAc) e hidróxido de sódio (NaOH). Todas as soluções foram preparadas de acordo com o procedimento a seguir descrito:

Solução de NaOH 10% massa/volume (m/v) em H₂O (NaOH_{10%}): Pesou-se 5,00 g de NaOH num vidro de relógio, e transferiu-se para um erlenmeyer. Ao qual se adicionou 45 mL de H₂O. A mistura foi mantida em agitação até completa dissolução.

Solução de NaOH 50% (m/v) em H₂O (NaOH_{50%}): Pesou-se 4,50 g de NaOH num vidro de relógio, e transferiu-se para um erlenmeyer. Ao qual se adicionou 4,50 mL de H₂O, a mistura foi mantida em agitação até completa dissolução da base.

Solução de ácido acético (HOAc) 1% volume/volume (v/v) em H₂O (HOAc_{1%}): Numa proveta foi medido 49,5 mL de H₂O e adicionou-se a esta quantidade 0,5 mL de HOAc.

Os ensaios de dissolução do biopolímero foram realizados seguindo o procedimento a seguir: Num frasco de vidro pesou-se 2,00 g de solução de NaOH_{10%} e adicionou-se 0,0100 g de biopolímero (Qc ou Qo), gerando uma solução com 0,5 %m (percentagem em massa). Este procedimento foi realizado para o Qo e para a Qc. O frasco foi fechado e procedeu-se a uma agitação magnética a 540 rotações por minuto (rpm) à temperatura ambiente para ambas as soluções durante 24 horas. O mesmo procedimento foi repetido com a solução de NaOH_{50%}. Neste caso, a temperatura foi aumentada para 85°C durante 4 h. Tal como anteriormente, não foi adicionado maior quantidade de biopolímeros. O mesmo processo de dissolução foi repetido para a solução ácida HOAc_{1%}. Contudo, manteve-se apenas 0,5 %m de Qc enquanto que, no frasco de Qo foi possível a adição deste biopolímero de 0,5 %m em 0,5 %m (0,0100 g em 0,0100 g) até uma quantidade de 3 %m de Qo (0,0600 g). A dissolução ocorreu à temperatura ambiente com adições a cada hora até a quantidade de Qo atingir 2 %m. A partir desta quantidade a temperatura foi aumentada para os 85°C com agitação magnética durante 2 horas.

II) Em LIs puros.

A dissolução dos biopolímeros (Qc, Qp e Qo) em estudo nos diferentes LIs foi feita com a adição de 1,5 %m (0,015 0g) de cada composto nos diferentes LIs (1 g). Quando solubilizado, procedia-se à adição de mais 1,5 %m (0,0150 g) de biopolímero na solução. Para cada dissolução

realizou-se agitação magnética de 540 rpm à temperatura ambiente. Quando a dissolução não ocorria, aumentava-se a temperatura. Quando necessário, procedeu-se ainda ao uso de duas técnicas: Ultra-som e Microondas.

Ultra-som: Algumas amostras foram imersas em banho de ultra-som a 70 °C durante por 90 minutos.

Microondas: Algumas amostras foram testadas frente a esta técnica. Para tal, foram submetidas a pulsos de 3 segundos até um total de 2 minutos, totalizando 20 ciclos, com agitação manual entre cada ciclo.²⁶

Os diferentes reagentes dissolvidos nos LIs bem como os parâmetros utilizados em cada dissolução podem ser observados na tabela 2, secção 3.1.

III) Em soluções de LI com solvente (H₂O/DMSO-D6)

Com o intuito de se alargar o estudo da dissolução das quitinas, seleccionou-se a quitina pura (Qp) para estudar o comportamento em solução de LI em H₂O e/ou DMSO-D6.

Inicialmente prepararam-se duas soluções distintas. A primeira solução foi de 75 % (m/m) de EMIm·Cl (0,75 g) em 25% H₂O (0,25 g) e a segunda solução foi de 75% (m/m) de EMIm·Cl (0,75 g) em 25% DMSO-D6 (0,25 g). A cada solução adicionou-se 1,5 %m de Qp (0,015 g). Aqueceram-se as amostras durante 24 h a 105 °C, sob agitação magnética (540 rpm). Após 24 h, a amostra foi mergulhada em banho de ultra-som a 70 °C durante 90 minutos para ambas as dissoluções. A proporção de LI em DMSO-D6 foi alterada para 87,5% (m/m) de EMIm·Cl (0,875 g) em 12,5% DMSO-D6 (0,125 g) e adicionou-se igualmente 1,5 %m de Qp (0,0150 g) com agitador magnético a 540 rpm durante 24 h a 105 °C. Após 24 h, a amostra foi também mergulhada em banho de ultra-som a 70°C durante 90 minutos.

2.3. Tratamento das amostras de quitinas

Iniciou-se este tratamento com a adição de 3% de solução NaOH (25 mL) durante 24 h à 25 °C para ambas as quitinas (Qc e Qp) de maneira a desproteínizar as amostras de quitina (7,175 g de cada quitina). Lavou-se intensamente as amostras de maneira a alcançar um pH neutro (pH=7). A estas quitinas adicionou-se uma solução de 5% Ácido clorídrico (HCl) (25 mL) à 25 °C durante 12 h de maneira desmineralizá-las. Voltou-se a lavar intensamente as amostras de maneira a que o pH voltasse a 7.³⁷ De acordo com a literatura, este processo pode gerar amostras de quitinas com uma massa molecular inferior à inicial, sendo espectável a facilitação da sua dissolução.^{37,38}

2.4. Testes de captura de CO₂

Iniciou-se com a preparação de uma solução contendo 0,100 g do material (biopolímero dissolvido no LI) em 0,500 mL de solvente 95/5 DMSO-d₆:D₂O (v/v). Esta amostra foi transferida para um tubo de RMN de 5 mm, onde foi realizado o processo de borbulhamento de CO₂, a uma pressão constante de 1 atm para um total volumétrico aproximado de 500 mL de CO₂. A dessorção do CO₂ das amostras para os testes de Reciclagem foi realizada através do borbulhamento de N₂ durante 15 minutos.

A quantificação de CO₂ solubilizado no LI foi realizada através da análise de RMN de ¹³C (desacoplado de próton durante a aquisição, – NOE, pulso de 90°, sequência de pulso zgig). Os espectros de RMN de ¹³C foram adquiridos utilizando 128 transientes, utilizando um d1 de 60 segundos totalizando um tempo de 2 horas de experiência. A quantidade de CO₂ sorvida foi determinada através da integração do sinal de ¹³C, aproximadamente a 158 ppm (bicarbonato – HCO₃⁻) e do sinal aproximadamente a 124 ppm relativo ao CO₂ sorvido, conforme dados da literatura, usando os sinais do LI como padrão interno.^{3,4,39} Os espectros obtidos do RMN foram processados com o auxílio do software Topspin 3.6.2.

3. Resultados e discussão

3.1. Experimentos de Dissolução e Preparação do Material

Inicialmente foram realizados testes de dissolução em soluções básica e ácidas a título de comparação com os LIs. Os biopolímeros quitina da casca de camarão (Qc) e o quitosano (Qo) mostraram-se insolúveis quando adicionados a soluções básicas pouco concentradas (Tabela 2; entradas 1-2). Como tal, não se procedeu ao aumento da quantidade de soluto nestas dissoluções, ficando-se apenas em 0,5% m destes compostos. Com a ineficácia desta dissolução aumentou-se a concentração da solução básica para 50% NaOH (Tabela 2; entradas 3-4) mas também nesta solução ambos a Qc e a Qo mostraram-se insolúveis, não sendo assim possível o aumento da quantidade destes compostos, permanecendo assim no 0,5 %m.

A resposta da solubilidade da Qc e do Qo em soluções ácidas foi diferente (Figura 8). A Qc apresentou-se insolúvel na solução do ácido acético (HOAc) (Tabela 2; entrada 5). Um comportamento diferente foi o do quitosano que se mostrou solúvel para uma quantidade de 0,5% m. Assim, foi possível aumentar progressivamente a sua quantidade até um máximo de 3% m (Tabela 2; entrada 6).



Figura 8: Dissolução da Qc em EMIm·OAc (polytop esquerda) e dissolução da Qc em HOAc (polytop direita).

De maneira a aprofundar o estudo da dissolução das quitinas em LIs, realizou-se um tratamento de hidrólise à Qc e a Qp. Este método mostrou-se aumentar a eficácia na sua dissolução em LIs de acordo com a literatura.³⁸ Assim, obtiveram-se duas amostras de quitinas que devido à desproteínização e desmineralização é expectável uma melhor dissolução nos LIs.^{37,38}

Tabela 2: Testes de dissolução dos biopolímeros e parâmetros utilizados.

Entrada	Biopolímero	Solvente	Temperatura (°C)	Tempo (h)	Solubilização (%m)	Solubilidade	Metodologias adicionais
1	Qc	NaOH _{10%}	25	24	0,5	Insolúvel	-
2	Qo	NaOH _{10%}	25	24	0,5	Insolúvel	-
3	Qc	NaOH _{50%}	85	4	0,5	Insolúvel	-
4	Qo	NaOH _{50%}	85	4	0,5	Insolúvel	-
5	Qc	HOAc _{1%}	85	4	0,5	Insolúvel	-
6	Qo	HOAc _{1%}	25-85	6	3,0	Solúvel	-
7	Qp	EMIm·Cl	25-105	24	3,0	Insolúvel	US ^(a) /MO ^(b)
8	Qc	EMIm·Cl	25-105	24	3,0	PS^(c)	US ^(a)
9	Qo	EMIm·Cl	25-105	24	3,0	Solúvel	-
10	QpT	EMIm·Cl	25-105	24	1,5	PS^(c)	US ^(a)
11	QcT	EMIm·Cl	25-105	24	1,5	PS^(c)	US ^(a)
12	Qp	EMIm·Cl ₇₅ + H ₂ O ₂₅	105	24	1,5	Insolúvel	US ^(a) /MO ^(b)
13	Qp	EMIm·Cl ₇₅ + DMSO-D ₆ ₂₅	105	24	1,5	Insolúvel	US ^(a) /MO ^(b)
14	Qp	EMIm·Cl _{87,5} + DMSO-D ₆ _{12,5}	105	24	3,0	Solúvel	US ^(a) /MO ^(b)
15	Qc	EMIm·Gli	90-105	24	1,5	Insolúvel	US ^(a)
16	Qp	EMIm·Gli	90-105	24	1,5	Insolúvel	US ^(a)
17	Qo	EMIm·Gli	90-105	24	1,5	Insolúvel	US ^(a)
18	Qc	EMIm·OAc	25-105	24	3,0	Solúvel	US ^(a)
19	Qo	EMIm·OAc	25-105	24	3,0	Solúvel	-
20	Qp	EMIm·OAc	25-105	24	3,0	Solúvel	-
21	QcT	EMIm·OAc	25-105	24	3,0	Solúvel	-
22	QpT	EMIm·OAc	25-105	24	3,0	Solúvel	-
23	Qc	Col·OAc	90-105	24	1,5	Insolúvel	-
24	Qp	Col·OAc	90-105	24	1,5	Insolúvel	-
25	QcT	Col·OAc	90-105	24	3,0	Solúvel	US ^(a)
26	QpT	Col·OAc	90-105	24	3,0	Solúvel	US ^(a)
27	Qo	Col·OAc	90-105	24	3,0	Insolúvel	US ^(a)
28	QcT	DBUH·OAc	90-105	24	3,0	Solúvel	US ^(a)
29	QpT	DBUH·OAc	90-105	24	3,0	Solúvel	US ^(a)
30	Qo	DBUH·OAc	90-105	24	3,0	Solúvel	-

^(a) Microondas (MO) com pulsos de 3 segundos até um total de 2 minutos, com agitação manual a cada ciclo. ^(b) Ultra-som a 70°C durante 90 minutos. ^(c) PS = Parcialmente solúvel.

Na posse destes dados, a dissolução dos biopolímeros em diferentes LIs foi analisada. Inicialmente, para ser possível uma comparação com a literatura, foi escolhido um LI já descrito anteriormente como potencial solvente de biopolímeros.²² O LI escolhido foi o EMIm·Cl (cloreto de 1-etil-3-metilimidazólio), contudo este não foi bem-sucedido na dissolução (Figura 9 a) da Qp quando adicionado os 3 %m do composto (Tabela 2; entrada 7). A técnica de ultra-som foi utilizada nesta amostra e nas amostras onde a dissolução não ocorreu apenas com o aumento da temperatura e a agitação magnética, mas que visualmente estava perto de ser alcançada. Já a técnica de microondas apesar da literatura registrar uma melhora na dissolução de biopolímero em LI, esta não se mostrou eficaz nos testes realizados.⁴⁰ Esta técnica fez com que aparentemente as amostras degradassem, ganhando cor escura e libertando odores desagradáveis. Após alguns experimentos, esta técnica deixou de ser utilizada.

A Qc quando adicionada ao EMIm·Cl apresentava dificuldades na dissolução para o valor de 3,0 %m a 80 °C, contudo ao elevar-se a temperatura para os 105 °C durante 24 h, a dissolução ocorreu parcialmente. Com o intuito de conseguir uma maior dissolução, procedeu-se ao ultra-som. Com isto, a dissolução da Qc neste LI aparentava visualmente ter sido alcançada. Contudo a caracterização realizada com o Microscópio óptico com luz polarizada (MOLP) mostrou a presença de partículas na solução o que levou à conclusão de que a Qc é parcialmente solúvel em EMIm·Cl (Tabela 2; entrada 8). A melhor resposta de dissolução neste LI proveio do quitosano, este mostrou-se ser solúvel a 1,5 %m a 80 °C e 3,0 %m quando a temperatura foi elevada para 105 °C devido à falta de agitação consequente da alta viscosidade criada durante a dissolução. Este composto não necessitou nem de ultra-som nem de microondas (Tabela 2; entrada 9). As quitinas tratadas quando dissolvidas neste LI mostraram poucas melhorias. A quitina casca tratada (QcT) e a quitina pura tratada (QpT) tiveram a mesma resposta perante a dissolução neste LI. Foram ambas apenas parcialmente solúvel para uma quantidade de 1,5 %m, não tendo sido por isso possível de aumentar a quantidade de biopolímero (Tabela 2; entrada 10-11).

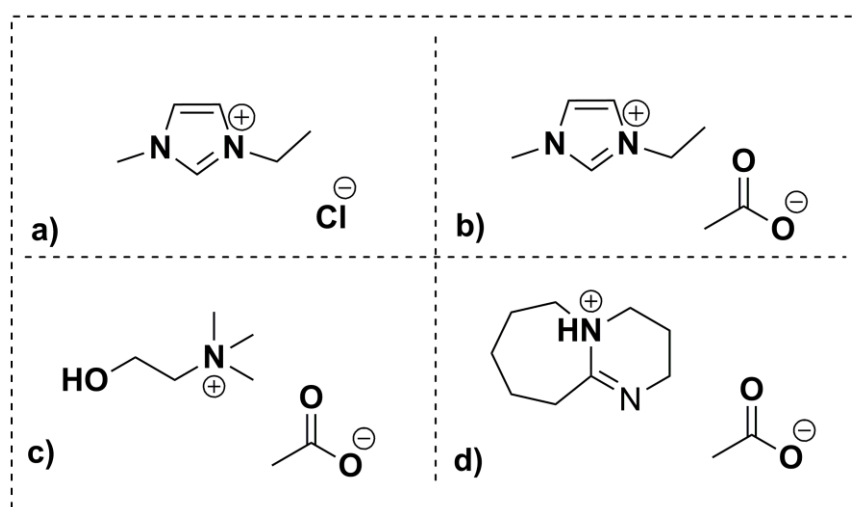


Figura 9: Estrutura química dos LIs usados neste trabalho: **a)** EMIm·Cl; **b)** EMIm·OAc; **c)** Col·OAc; **d)** DBUH·OAc.

Na tentativa de melhorar a solubilização dos biopolímeros e encontrar um material mais económico (com menor percentagem de LI), foram realizados testes de dissolução em soluções contendo LIs num solvente (Tabela 2; entradas 12-14). A amostra contendo Qp em LI+H₂O (75/25 v/v) apresentou-se completamente insolúvel. Contudo, a solução LI+DMSO-D6 (75/25 v/v) embora não tenha apresentado dissolução da Qp, aparentou ter capacidade superior na dissolução em relação ao LI+H₂O. Por isso, procedeu-se a uma segunda tentativa desta mistura com uma diminuição da quantidade de DMSO-D6 (87,5/12,5 v/v). A diferença entre as soluções com diferentes proporções foi clara, houve uma superioridade da dissolução com uma quantidade inferior de DMSO-D6. Conseguiu-se inclusive aumentar a quantidade Qp em mais 1,5 %m (0,0150 g) na solução aparentando estar solúvel com esta quantidade de quitosano.

Em seguida, a metodologia foi estendida para outros LIs, para a avaliação da influência do catião e do anião na solubilização. A variação do anião entre Cl, OAc, Gli, mantendo o catião constante (EMI) pode ser observada nas entradas 7-16 da tabela 2.

A tentativa de dissolução dos biopolímeros Qc, Qp e Qo foi realizada no LI EMIm·Gli, mostrando-se ineficiente em todos os casos para apenas 1,5 %m (Tabela 2; entradas 15-17). A temperatura iniciou-se nos 90 °C e elevou-se até aos 105 °C durante 24 horas. A diferença na escolha da faixa de temperatura usada em relação às dissoluções anteriores provem da dificuldade de os LIs conseguirem dissolver os biopolímeros em temperaturas pouco acima da temperatura ambiente, sendo necessário aumentar consideravelmente a mesma. O teste foi efectuado duplamente para 2 LIs sintetizados de maneira distinta, tendo o resultado sido idêntico.

O LI EMIm·OAc (Figura 9b) mostrava ser promissor devido ao estudo bibliográfico realizado antecipadamente.²² Vários estudos apontavam para a dissolução de quitina, quitina extraída de casca de crustáceos como casca de camarão usando EMIm·OAc.⁴¹ A dissolução da Qc, Qp e Qo foram realizadas de maneira semelhante (Tabela 2; entradas 18-22).

De forma geral foi possível observar uma maior capacidade de dissolução no LI tendo o OAc como anião, obtendo materiais com 3,0 %m para todos os biopolímeros. Este resultado é interessante para a aplicação do material, visto que este anião tem comprovada capacidade de captura de CO₂.^{3,15} Como tal, efectuaram-se testes com outros LIs, mantendo o OAc constante e variando o catião (EMIm, Col, DBUH) (Tabela 2, entradas 23–30).

O LI Col·OAc (Figura 9c) não dissolveu os biopolímeros Qc, Qp para 1,5 %m. Como tal procedeu-se ao uso das quitinas tratadas para a dissolução das mesmas para este LI. A diferença foi considerável, tendo a capacidade de dissolver ambas as quitinas QcT e QpT para uma quantidade de 3,0 %m. O Qo não a solubilizou neste LI para a quantidade de 3,0 %. A temperatura e tempo foram mantidos iguais em relação a dissolução do LI EMIm·Gli. A escolha da temperatura para este LI deveu-se também a ser um LI solido à temperatura ambiente e com uma temperatura de fusão de 78,5 °C.

A dissolução das quitinas tratadas no LI DBUH·OAc (Figura 9d) foi bem-sucedida para uma quantidade de 3,0 %m. Os parâmetros foram idênticos aos usados anteriormente, tendo a

experiência sido realizada durante 24 horas com a temperatura a aumentar ao longo do tempo dos 90 °C aos 105°C.

3.1.1. Microscópio óptico com luz Polarizada (MOLP)

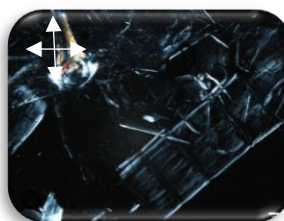
Através da técnica de caracterização Microscópio óptico com luz polarizada foi possível observar se a dissolução dos biopolímeros foi bem-sucedida.

A conclusão de que se alcançou a dissolução deve-se à passagem de luz através dos polarizadores cruzados. As amostras quando se encontram solubilizadas observa-se a não passagem de luz no polarizador perpendicular (Figura 10a), enquanto que, quando estas não estão solubilizadas apresentam partículas com birrefringência (Figura 10b).

Figura 10:



a) Imagem MOLP do Quitosano dissolvido em Ácido Acético.



b) Imagem MOLP da Quitina pura dissolvida em EMIm·Cl.

I) Biopolímeros

A observação dos biopolímeros sem nenhum solvente permitiu a visualização microscópica destes compostos na forma mais natural. Facilitando assim a identificação destes materiais nas observações microscópicas nas dissoluções envolvendo os biopolímeros.

A quitina da casca de camarão revelou ser uma quitina mais densa, com partículas maiores e mais fibrosas quando comparada com quitina pura (ver Anexos, Figuras A1, A2). Devido a estas diferenças é expectável que a dissolução da Qp seja mais facilitada em relação à Qc. A diferença entre estas duas quitinas deve-se aos tratamentos químicos realizados na Qp. Estes tratamentos prévios na quitina podem diminuir ou remover entre 50-60 %m de minerais, impurezas e proteínas.³⁷

A Qc é o biopolímero mais próximo do encontrado na natureza (casca de camarão triturado), explicando assim as dificuldades encontradas na sua dissolução. A presença de partículas na dissolução desta quitina pode derivar de proteínas e/ou minerais. Podemos concluir que quanto mais próxima da quitina encontrada na natureza, mais complicada é a dissolução da mesma.

O quitosano possui uma textura muito diferente das quitinas (Figura A3). Devido ao tratamento de desacetilação e possível moagem que lhe foi proporcionado, este apresenta partículas

de menores dimensões em relação às quitinas casca e pura o que nos elucida uma da razão pelas quais a sua dissolução foi a mais bem-sucedida.

A QcT e a QpT apesar de alterarem significativamente a resposta das quitinas nas dissoluções, não são visíveis diferenças através do MOLP.

II) Dissolução dos biopolímeros

Todos os testes de dissolução foram avaliados via MOLP para confirmar a ausência de material particulado. O biopolímero Qc foi de todos o que teve maior dificuldade de dissolução. Isto deve-se ao facto de ser o composto mais próximo da natureza, não tendo sido submetido nenhum tratamento químico.

Algumas amostras só apresentaram solubilidade com o auxílio do aumento da temperatura. As amostras solúveis a temperatura ambiente foram: EMIm·Cl[Qo3%], EMIm·OAc[Qc3%] e EMIm·OAc[Qo3%] (Figuras A10, A13-A14, respectivamente). Das restantes amostras solúveis identificadas na tabela 2 não foram retiradas as imagens obtidas pelo MOLP por se revelarem apenas um fundo negro. Já as que necessitaram de temperatura foram as dissoluções que envolvem os LIs Col·OAc[QcT3%] e DBUH·OAc[QpT3%] a 80 °C observadas nas figuras em Anexo A25, A26. Todas as demais amostras apresentaram partículas sólidas e consequentemente não foram solúveis com aquecimento (figuras A7-A9, A11-A12, A15-A19). O aumento da temperatura facilitar a dissolução baseia-se no facto da temperatura dominar a formação e dissolução das ligações de hidrogénio entre os grupos acetilo e hidroxilo até ao limiar da força iónica (I_c). Quanto maior for I_c , maior será temperatura de dissolução da solução.⁴²

3.2.Caracterização do Material

3.2.1. Espectroscopia de Infravermelho (FTIR)

Os espectros obtidos através da técnica de FTIR e a sobreposição dos mesmo permitiu a comparação entre as diferentes amostras.

I) Biopolímeros

No comprimento de onda de valor aproximado 3370 cm^{-1} encontram-se as bandas da ligação O-H referentes dos álcoois. As bandas da ligação C-H encontram-se a um comprimento de onda compreendido entre $2970\text{-}2870\text{ cm}^{-1}$ que são uma característica dos polissacáridos.⁴³ Estes valores são importantes uma vez que as ligações de hidrogénio, como referido anteriormente, dificultam a dissolução dos biopolímeros estudados nos LIs. Com o aumento de hidratação ou tratamento hidrólise ácida, existe a redução da força mecânica e estabilidade ao diminuir o número de ligações intermoleculares e intramoleculares.⁴⁴

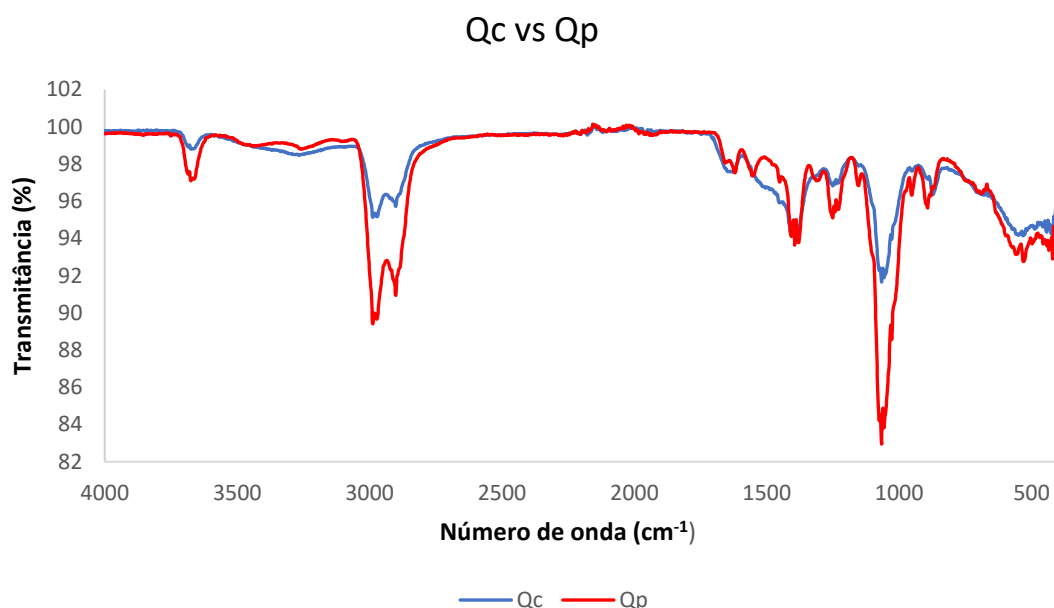


Figura 11: Espectros sobreposto de FTIR da Qc e da Qp.

Com a análise da Figura 11 é possível observar a presença das ligações referidas anteriormente. Embora se observe que os valores de transmitância se alteram entre ambas as quitinas.

As diferenças encontradas entre as quitinas antes e após o tratamento através dos espectros de FTIR foram bastante interessantes (ver Anexo Figuras B6 e B7). As quitinas tratadas apresentam bandas nos comprimentos de onda característicos da ligação O-H e de biopolímeros com intensidades muito inferiores às quitinas não tratadas. Isto indica-nos que o simples tratamento químico realizado nas quitinas pode ter modificado estruturalmente os materiais. Porém, encontramos assim, uma justificação para a mais facilitada dissolução encontrada nestas quitinas. O quitosano mostrou ser bastante parecido com as quitinas tratadas (Figura B5) o que nos revela que o tratamento aplicado às quitinas poderá ter desacetilado parte das mesmas. Contudo, são necessárias outras análises para se calcular a percentagem de acetilglicosamina e D-glucosamina presente na estrutura das quitinas tratadas de maneira a confirmar a hipótese de desacetilação.

II) Dissoluções dos biopolímeros

O LI EMIm·OAc quando dissolve as duas quitinas não apresenta alterações significativas na estrutura das mesmas como se pode observar nas figuras em Anexo B8 e B9. No comprimento de onda aproximado de 3370 cm^{-1} existe maior discrepância, onde o EMIm·OAc[QcT3%] contém uma banda maior nesta região.

A dissolução das quitinas tratadas no LI Col·OAc não apresenta diferenças nos espectros obtidos através do FTIR (Figuras B10 e B11). Já na dissolução de quitosano, existem diferenças entre os biopolímeros (Figura B12). Existe um deslocamento abrupto (cerca de 15%) entre as soluções no comprimento de onda 3370 cm^{-1} o que pela observação dos espectros indica-nos uma maior interacção por ligações de hidrogénio no grupo funcional da amina, aumentando a dificuldade da dissolução para o caso do quitosano. Razão pela qual este LI não conseguiu dissolver o biopolímero Qo.

Os três biopolímeros em estudo nesta fase QcT, QpT e Qo quando dissolvidos no LI DBUH·OAc mostraram ser muito semelhantes na sua estrutura química como se pode observar nas figuras B12, B13 e B14.

3.2.2. Análise Termo Gravimétrica (TGA)

A fim de avaliar o comportamento térmico das amostras antes e após o tratamento, além de observar qual a máxima temperatura poderá ser usada na sorção/dessorção de CO₂, foram realizadas análises termo gravimétricas.

I) Biopolímeros

A Qc apresentou dois patamares importantes na técnica de TGA (Figura C1). Entre os 40 °C e os 185°C de temperatura da amostra existe um declínio de massa de 6,40% e entre a temperatura de amostra 185 °C até 470 °C houve um declínio de 33,05 %m. O primeiro declínio encontrado deve-se à evaporação de água e também às proteínas e impurezas que se degradaram e que se encontravam presentes no biopolímero.

Em comparação com a Qc, a QcT também teve dois declínios semelhantes (Figura C2). Contudo, o primeiro declínio foi muito menos acentuado. Entre os 36 °C e os 133 °C da temperatura de amostra, houve uma perda de massa de 2,04% onde igualmente ao biopolímero anterior também se deve a perdas de água e impurezas presentes. O tratamento químico que a QcT sofreu retirou as proteínas presentes, não tendo sido notada por isso tanta diferença de perda da massa. Entre as temperaturas de amostra de 180°C e 423°C, o declínio da massa da amostra foi de 55,0 %m. A temperatura de início de degradação da QcT é idêntica ao da Qc, sugerindo que a estrutura química é semelhante entre os biopolímeros, sendo as primeiras ligações químicas a se quebrarem iguais.

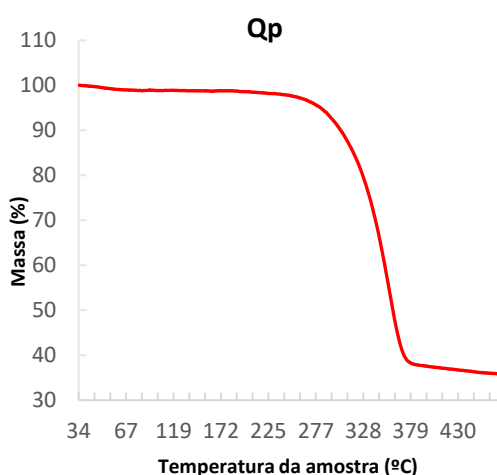


Figura 12: Curva TGA da Qp.

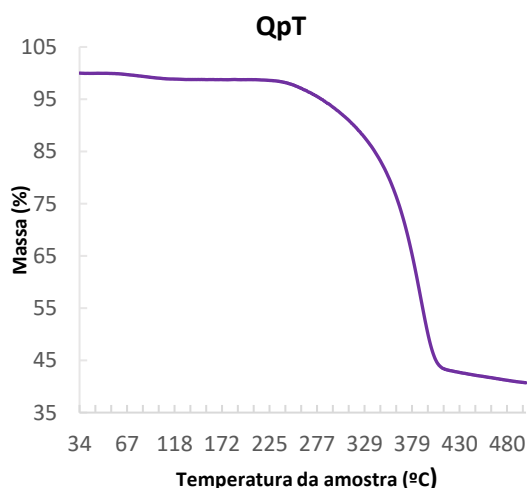


Figura 13: Curva TGA da QpT.

As curvas de TGA dos biopolímeros Qp e QpT foram muito similares (Figuras 12 e 13). A Qp entre as temperaturas de amostra de 45 °C e 178 °C houve um declínio de 1,23%. A QpT entre os 41 °C e os 174 °C teve um declínio igual de 1,23%_m. Estes valores são muito semelhantes e ambos se devem a perdas de água e alguma impureza que possa estar presente. Como a Qp já leva um certo tratamento em relação a Qc, não existe um declínio tão grande na Qp nestas temperaturas em comparação com a Qc. No segundo declínio a Qp começou a degradar-se aos 212 °C até 451 °C tendo uma perda de massa de 62,0%. A QpT teve uma perda de massa de 57,0% entre a temperatura de amostra de 184 °C e 452 °C. A similaridade destes valores mostra-nos que as ligações químicas permanecerem semelhantes apesar do tratamento aplicado a esta quitina.

Apesar dos experimentos de FTIR efectuados aparentarem uma modificação nas estruturas dos biopolímeros que sofreram o tratamento químico, os experimentos de TGA mostram um comportamento térmico muito semelhante entre as quitinas antes e após o tratamento.

O Qo curiosamente apresentou um primeiro declínio maior que a Qp (Figura C3). Entre os 42,72 °C e os 158°C houve uma perda de massa de 3,31 %. Possivelmente este biopolímero continha ainda algumas proteínas que durante a desacetilação não se separaram. Isto revela-nos o porquê de em alguns LIs este composto ter tido dificuldades em se dissolver quando em teoria devia de ser de fácil dissolução. O segundo declínio iniciou-se aos 205 °C e foi até aos 425 °C, tendo havido uma perda de massa de 43,4%.

II) Dissoluções dos biopolímeros

As amostras de EMIm·OAc[QcT3%] e EMIm·OAc[QpT3%] ao contrário dos biopolímeros têm três momentos de declínios de massa ao longo do teste de TGA ao invés de dois (Figuras C4 e C5). O primeiro momento está compreendido entre as temperaturas 36 °C e 179 °C para o EMIm·OAc[QcT3%] com uma perda de 19%_m entre 37 °C e 174 °C para o EMIm·OAc[QpT3%] com uma perda de 18%_m. Estas perdas devem-se maioritariamente a água encontrados no LI EMIm·OAc e as impurezas dos biopolímeros presentes nos compostos. O segundo momento de degradação para o composto EMIm·OAc[QcT3%] foi entre as temperaturas 179 °C e 263 °C e houve uma perda de massa de 36,5%. Para o composto EMIm·OAc[QpT3%] a temperatura foi entre 174 °C e os 262 °C com um declínio de massa de 38%, possivelmente devido a degradação do LI. O terceiro momento para o composto com o LI EMIm·OAc com o biopolímero QcT está compreendida entre 263 °C e 350 °C com uma perda de massa de 18,5%. Com o biopolímero QpT o terceiro momento de degradação está compreendido entre 262 °C e 334 °C onde houve uma perda de 19,76 %. Estes dois biopolímeros quando dissolvidos neste LI apresentaram uma degradação muito idêntica, sugerindo que os tipos de interação químicas são muito semelhantes.

O LI Col·OAc quando solubiliza ambas as amostras de quitina tratadas têm dois momentos de degradação (Figuras C6 e C7). Ambos os compostos tiveram um comportamento muito semelhante. O composto Col·OAc[QcT3%]T teve a primeira perda de massa de 18,5% entre as temperaturas da amostra de 37 °C e 153 °C e uma segunda perda de 57,9% entre 153 °C e 299 °C. A amostra com o biopolímero QpT teve a primeira perda de massa de 16,9% entre as temperaturas de amostra 35 °C e 170 °C e a segunda perda entre os 169 °C e 297 °C para uma perda de massa

de 53,9%. Como podemos analisar, os valores são muito semelhantes em ambos os casos. O primeiro declínio deveu-se às perdas de água presentes em ambos os compostos e a ligações fracas de LI-biopolímero que existem na estrutura química. A diferença encontrada nas amostras contendo quitina tratada é a mesma diferença encontrada nos testes TGA dos biopolímeros puros feitos anteriormente (Figura 14). O segundo declínio deve-se à quebra de ligações químicas da estrutura de ambos os compostos. Houve uma maior percentagem de degradação em massa na amostra que contém QcT derivado da quebra de ligações químicas.

Com o tratamento de todos os dados relativos às temperaturas máximas de degradação das amostras (Figura 14) é possível verificar que as soluções de LI+Biopolímero apresentam uma temperatura de degradação inferior à dos biopolímeros puros.

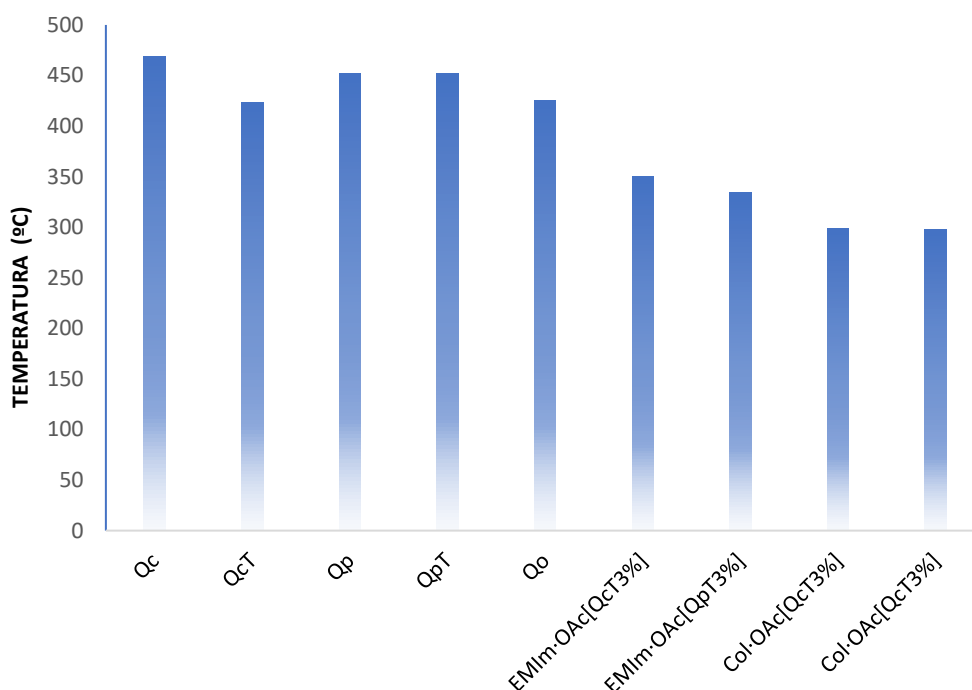


Figura 14: Gráfico das temperaturas de degradação das amostras.

3.3. Aplicação na Captura de CO₂

3.3.1. Quantificação via RMN

Após o borbulhamento de CO₂ nas amostras seleccionadas, a técnica RMN ¹³C permitiu avaliar o comportamento das amostras relativamente à captura de CO₂ e quantificar a capacidade de sorção de cada uma delas.

As amostras escolhidas foram as que apresentaram melhores resultados na dissolução dos biopolímeros nos LIs. As amostras puras apresentavam uma condição muito viscosa, o que dificulta a análise de RMN, por apresentarem menor homogeneidade. Além disso, amostras mais viscosas apresentam em geral menor difusão do CO₂, necessitando de maior pressão do gás.

Como tal, dissolvemos as amostras em uma mistura DMSO-D₆:D₂O, que de acordo com estudos anteriores, apresenta promissora capacidade de sorção de CO₂.⁴⁵ Em alguns casos, não ocorreu a completa dissolução da amostra a 25 °C gerando assim pequenas partículas em suspensão. As amostras em que isso ocorreu foram: Col·OAc[QcT3%], Col·OAc[QpT3%], DBUH·OAc[QcT3%], DBUH·OAc[QpT3%].

É de notar através da observação dos espectros obtidos as diferenças encontradas antes (espectros azul) e após (espectros verde) o borbulhamento de CO₂ nas figuras do anexo D. Os espectros foram dimensionados entre os 120 ppm e os 180 ppm para melhor visualização dos sinais e dos valores detectados, sendo esta a janela espectral necessária para a observação dos sinais correspondentes ao CO₂ sorvido.

A espectroscopia de RMN permite quantificar a quantidade de CO₂ presente através de uma relação directa entre o número de moles de LI e o número de moles de CO₂ sorvidos. Ou seja, para cada mol de LI presente, é possível calcular a quantidade em moles de CO₂ contida nas amostras (mol_{CO2}/mol_{LI}).

A presença de CO₂ nas amostras manifestou-se em duas formas: sorção física onde o CO₂ se acomodou na solução das amostras do LI, LI+quitinas ou LI+quitosano, no chamado volume livre, e sorção aquosa onde se formou bicarbonato com a reacção de CO₂ com a água presente nas soluções. A sorção física (CO₂ dissolvido) encontra-se num deslocamento químico aproximado dos 124 ppm enquanto que a sorção aquosa encontra-se aproximadamente num deslocamento químico de 158 ppm.

Na tabela 3 encontram-se os valores obtidos através da técnica RMN após a borbulhamento de CO₂ nos materiais.

Em todas os diferentes grupos de LIs é de notar que o valor mais baixo é em geral o que contém apenas o LI. Isto revela-nos que a adição de apenas 3 %m de qualquer um dos biopolímeros permite aumentar a capacidade de captura de CO₂ dos LIs, principalmente na forma de sorção física. Este dado comprova a eficácia do material preparado, que além de apresentar maior capacidade de sorção, ainda é possivelmente mais barato (Tabela 3; entradas 1, 5, 11).

Ao comparar os biopolímeros (QcT, QpT, Qo), é possível observar que não há um biopolímero com melhor capacidade de sorção em comparação com os restantes. Em cada LI contendo os distintos biopolímeros observam-se capacidades diferentes de captura. Não há, portanto, correlação directa entre biopolímero e capacidade de captura de CO₂. Embora seja relevante assinalar que a QcT mesmo sendo o biopolímero com o menor tratamento químico, tornando-se o mais barato, tem a capacidade de sorção de CO₂ semelhante às demais soluções. Assim, demonstramos a viabilidade do uso de casca de camarão na captura de CO₂.

Tabela 3: Resultados referentes a captura de CO₂ após borbulhamento do gás nas amostras.

En-trada	LI ou Amina	Biopolímero	Capacidade de captura em mol _x /mol _{LI/Amina}		Total mmolCO ₂ total/g _{material}	Espectros
			X =HCO ₃ ⁻ (~158 ppm)	X=CO ₂ dissolvido (~124 ppm)		
1		-	0,14	n.d. ^a	0,83	Figura D1
2	EMIm·OAc	QcT	0,11	0,08	1,10	Figura D2
3		QpT	0,15	0,08	1,40	Figura D3
4		Qo	0,11	0,16	1,56	Figura D4
5		-	0,20	n.d. ^a	1,25	Figura D5
6	Col·OAc	QcT	0,18	n.d. ^a	1,09	Figura D6
7		QpT	0,30	0,11	2,53	Figura D7
8		QpT ^(b)	0,22	0,09	1,90	Figura D12
9		QpT ^(c)	0,22	0,08	1,83	Figura D13
10		Qo ^(d)	-(d)	-(d)	-(d)	-
11		-	n.d. ^a	0,12	0,58	Figura D8
12	DBUH·OAc	QcT	n.d. ^a	0,30	1,42	Figura D9
13		QpT	n.d. ^a	0,28	1,34	Figura D10
14		Qo	0,23	n.d. ^a	1,08	Figura D11
15	MDEA ^(e)	-	n.d. ^a	0,10	0,81	
16	MDEA ^(f)	-	0,92 ^(g)	n.d. ^a	7,73	Figura 15

Condições de sorção: Solução de 0,2 g/mL de LI+Biopolímero 3 %m em DMSO-D6:D₂O (95:5 v/v), com aproximadamente 500 mL de borbulhamento de CO₂ a 25°C. (a) n.d. = não detectável. (b) 4 %m de biopolímero; (c) 5 %m de biopolímero; (d) Insolúvel. (e) Para a amina MDEA: solução de 0,2 g MDEA /mL em DMSO-D6:D₂O (95:5 v/v), com aproximadamente 500 mL de borbulhamento de CO₂ a 25°C. (f): solução de 0,150 mL de MDEA em 0,350 mL de D₂O, com aproximadamente 500 mL de borbulhamento de CO₂ a 25°C. (g): Formação de carbonato e bicarbonato (CO₃²⁻ e HCO₃⁻) na captura de CO₂.

O valor absoluto mais alto em relação à captura de CO₂ foi o da solução Col·OAc[QpT3%] com um valor de 2,53 mmolCO₂/gCol·OAc[QpT3%] (Tabela 3; entrada 11-13). Este material foi por isso o mais indicado para os estudos consecutivos de aumento da % de biopolímero. Deste modo, de maneira a avaliar as diferenças de captura de CO₂, testou-se o aumento da quantidade de biopolímero dissolvido no Col·OAc. para 4 %m e 5 %m de QpT (Tabela 3; entradas 7-9). A análise dos espectros das figuras D7, D12 e D13 permitiu calcular os valores absolutos das três diferentes quantidades de QpT que se encontram presentes na tabela 3. O aumento de 1 %m de biopolímero

em cada situação fez diminuir a capacidade de captura do material. Dos três experimentos realizados o que teve maior sorção foi a solução que continha apenas 3 %m de biopolímero.

Apesar do quitosano apresentar uma boa capacidade de sorção de CO_2 nos outros LIs, não foi possível de dissolver em $\text{Col}\cdot\text{OAc}$, dificultando a comparação deste biopolímero com os restantes.

Nas amostras de LI $\text{DBUH}\cdot\text{OAc}$ quando puro ou na presença de quitina, o método de sorção presente na captura de CO_2 foi a sorção física (Tabela 3; entrada 14). Contudo, na amostra contendo quitosano dissolvido, a sorção física não foi mais observada e somente a sorção aquosa via formação de bicarbonato foi observada. Esta alteração no mecanismo de captura de CO_2 pode ser derivada da velocidade de sorção. A solução $\text{DBUH}\cdot\text{OAc}+\text{Qo}$ pode ter uma velocidade de reacção entre o CO_2 e H_2O mais rápida em comparação aos outros biopolímeros, convertendo rapidamente a bicarbonato, porém testes cinéticos não foram realizados.

Os espectros RMN ^{13}C para as soluções $\text{DBUH}\cdot\text{OAc}+\text{biopolímeros}$ apresentaram sinais que não foram observados para o LI puro (Figuras D9-D11). Estes sinais podem indicar a formação de subprodutos nestas soluções. Contudo estas alterações não foram investigadas neste trabalho.

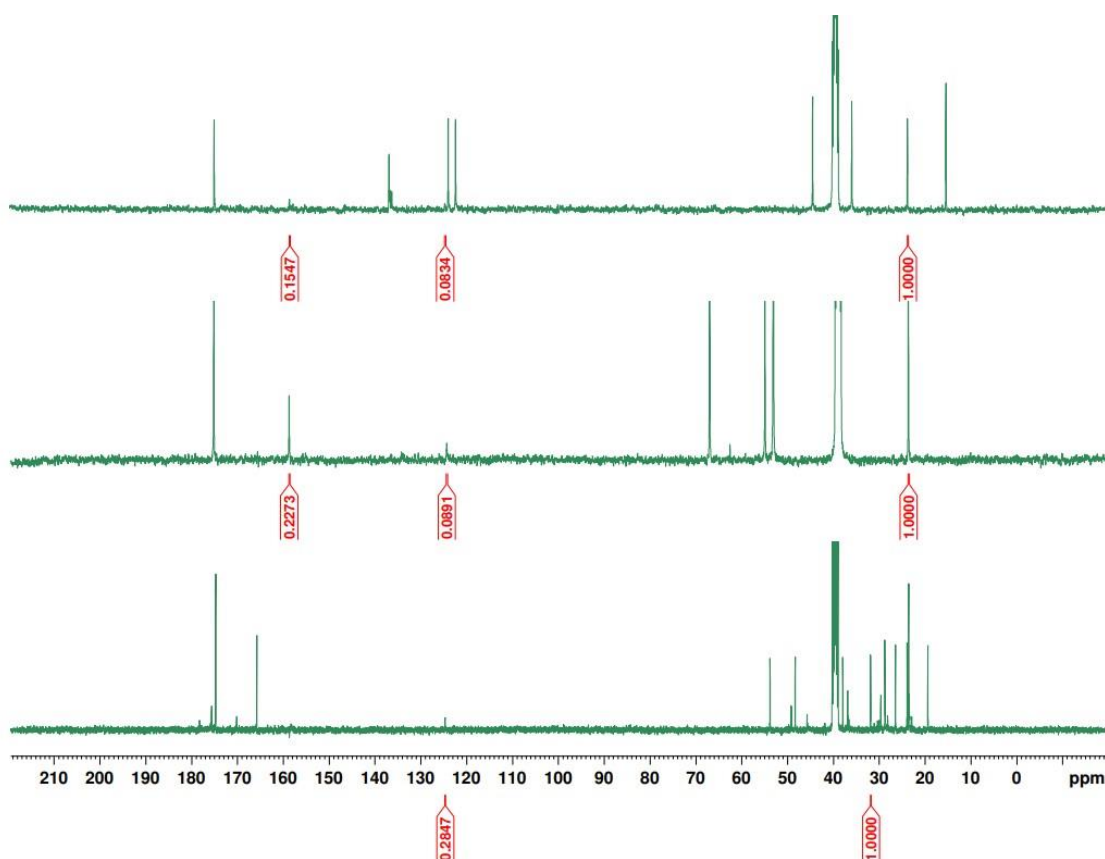
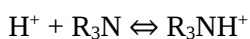
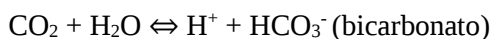


Figura 15: Espectro de RMN de ^{13}C (100 MHz) do $\text{EMIm}\cdot\text{OAc}[\text{QpT}3\%]$ com CO_2 (superior), do $\text{Col}\cdot\text{OAc}[\text{QpT}3\%]$ com CO_2 (centro) e do $\text{DBUH}\cdot\text{OAc}[\text{QpT}3\%]$ com CO_2 (inferior).

Na Figura 15 podemos observar a janela espectral completa para os espectros obtidos através do RMN de ^{13}C dos LIs escolhidos com o biopolímero QpT com CO_2 .

Com a finalidade de comparação com o método usado industrialmente, testes com MDEA foram realizados. A MDEA apresentou uma capacidade de captura de CO₂ total de 0,81 mmol_{CO2}/g_{MDEA} (Tabela 4; entrada 15) (Figura D14), quando utilizada a mesma condição experimental que para os demais materiais (DMSO-D6/D₂O). Em comparação com as soluções de LI+biopolímeros este foi dos valores mais baixos de todas as amostras, o que revela uma maior captura por parte de soluções de LIs do que aminas nestas condições.

Os sistemas de filtragem industriais utilizam soluções aquosas de aminas e consequentemente a MDEA para a captura de CO₂. A MDEA, por ser uma amina terciária, dificilmente reage directamente com o CO₂. Quimicamente esta amina catalisa a reacção de hidrólise do CO₂, alojando os iões de hidrogénio quando a hidrólise de CO₂ em água é produzida, conforme reacções a seguir.⁴⁶



Como a presença da água é tão importante para a MDEA conseguir absorver o CO₂, decidiu-se testar uma solução similar. Foi, portanto, preparada e uma solução de 30 %m MDEA em H₂O.⁴⁶ Borbulhou-se CO₂ a esta solução de maneira a avaliar a capacidade de sorção (Tabela 3, entrada 16). Não foi observada a sorção física de CO₂ devido a reacção de hidrólise do CO₂ descrita acima. A MDEA não tem capacidade nas condições de teste efectuadas para conseguir absorver CO₂ por sorção física, mas apenas por sorção química.

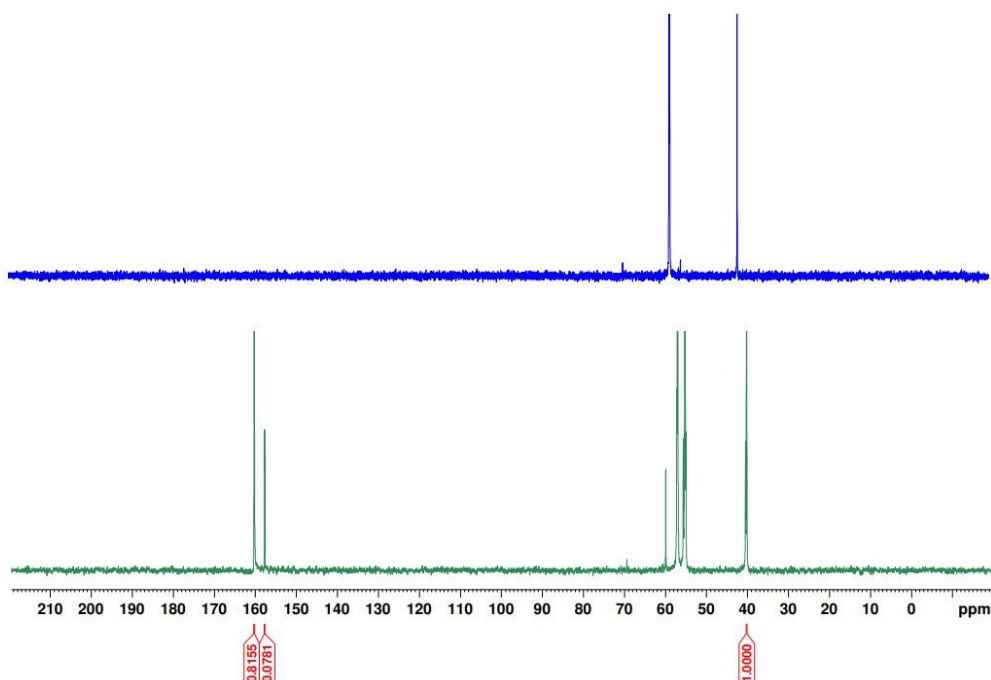


Figura 16: Espectros de RMN ¹³C de 30 %m MDEA em H₂O antes (superior) e após (inferior) a borbulhamento de CO₂

A MDEA conta com dois sinais após a sorção de CO₂, em 157,5 ppm e a 160,5 ppm (bicarbonato e carbonato, respectivamente). A capacidade total de sorção é de 7,73 mmol_{CO2}/g_{MDEA}. Tendo este sido o valor mais elevado encontrado em todos os experimentos. Ambas estas capturas químicas de CO₂ quando presentes em aminas tornam-se bastante difíceis de serem removidas das soluções.⁴⁹

3.3.2. Regeneração do sistema

Todas as quantificações da capacidade de sorção do gás feitas através da RMN foram conduzidas imediatamente após a borbulhamento. Para avaliar o tempo de permanência do CO₂ no material, repetiu-se a análise de RMN ao fim de 1 semana para a amostra de Col·OAc[QpT3%].

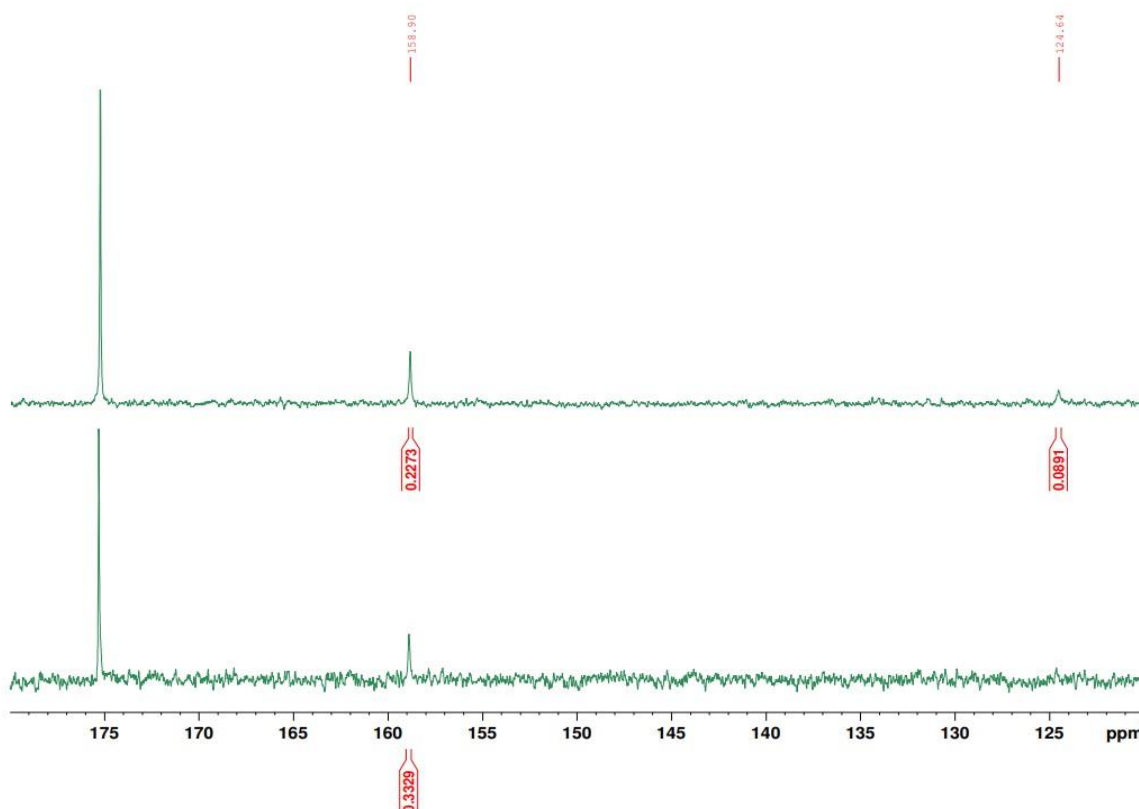


Figura 17: Espectro de RMN de ¹³C (100MHz) do Col·OAc[Qp3%]T com CO₂ seguida ao borbulhamento de CO₂ (superior) e ao fim de 1 semana numa atmosfera de CO₂ (inferior).

Na Figura 17 são perceptíveis pequenas diferenças nos sinais presentes nos espectros efectuados com espaçamento de uma semana. Na parte superior da figura encontra-se a análise efectuada imediatamente após o borbulhamento e na parte inferior encontra-se a análise efectuada após 1 semana sob atmosfera de CO₂.em atmosfera de CO₂ durante este período.

Os valores absolutos de CO₂ mantiveram-se praticamente idênticos, apresentando um valor próximo de 0,33 mol_{CO2}/mol_{LI+QpT} para ambos os casos. Contudo a manifestação do CO₂ nas amostras não se apresentou de maneira semelhante. Primeiramente o gás foi capturado via sorção física com um valor de aproximadamente 0,09 mol_{CO2}/mol_{LI+QpT} e via formação de bicarbonato com um valor de 0,23 mol_{CO2}/mol_{LI+QpT}. Ao fim de 1 semana não se observou o CO₂ livre entre

as moléculas da solução e apenas foi possível identificar a formação do bicarbonato. Este acontecimento pode-se relacionar com a interação entre o gás e o material. Com o borbulhamento o CO₂ fica alojado na amostra na sua forma gasosa e ao longo do tempo o gás reage com a água presente, formando bicarbonato. A ocorrência deste fenómeno indica uma cinética de sorção lenta.

Assim, é possível constatar que ao longo do tempo a amostra de LI+QpT sob uma atmosfera de CO₂ não perde a capacidade de sorção do gás em estudo, mas este manifesta-se de maneira diferente nas soluções para o período de 1 semana.

Na figura D15 podemos comparar o comportamento do LI Col·OAc com 4% do biopolímero QpT sob uma atmosfera de CO₂ durante 1 mês. Conseguimos observar que em comparação a 1 semana, a capacidade de sorção após 1 mês sofre alterações drásticas. Neste caso, o composto LI+QpT não manteve a sorção de CO₂. Tendo desaparecido totalmente o CO₂ no volume livre da solução (124 ppm) e a formação de bicarbonato (158 ppm) decresce para metade do valor inicial. Assim, é possível afirmar que as soluções de Col·OAc[QpT3%] conseguem manter o CO₂ absorvido em períodos curtos próximos de 1 semana, mas períodos longos não. É de assinalar que esta condição da solução é benéfica na regeneração do material, uma vez que consegue manter tempo suficiente para transporte e tratamento do gás e a não permanência do CO₂ em longos períodos permite que a dessorção seja mais facilitada.

Como referido anteriormente e descrito na literatura, a remoção de CO₂ das aminas afigura-se complicada e insustentável a nível ambiental e económico.⁴⁷⁻⁴⁹ Tornar as soluções de LI+ biopolímero de fácil regeneração elevava estas soluções a um patamar superior às aminas a nível de sustentabilidade energética. Para além da fácil regeneração é necessário que as soluções em estudo mantenham sua capacidade de captura de CO₂ ao longo das regenerações.

Tabela 4: Valores de captura de CO₂ nos ciclos de sorção e dessorção.

Ciclo	Capacidade de sorção		Total	Dessorção
	mol _{HCO₃} /mol _{LI} (~158 ppm)	mol _{CO₂dissolv} /mol _{LI} (~124 ppm)	(mol CO ₂ total/mol LI)	(mol CO ₂ total/mol LI residual)
1	0,30	0,11	0,41	0
2	0,29	0,04	0,33	0
3	0,27	0,07	0,34	0
4	0,24	0,07	0,31	0
5	0,25	0,05	0,30	0

As análises de RMN apresentadas nas figuras D16 e D17 mostram o comportamento da solução Col·OAc[QpT3%] ao fim de cada ciclo de regeneração. Estes ciclos foram conduzidos com o borbulhamento de CO₂ na amostra e depois a sua retirada, havendo entre cada etapa uma análise de RMN. A dessorção de CO₂ das soluções foi conduzida com o borbulhamento de N₂ durante 15 minutos nas amostras.⁵⁰ Foram efectuados 5 ciclos de captura no total e os resultados

da captura de CO₂ para cada ciclo da amostra Col·OAc[QpT3%] podem ser consultados na tabela 4.

O processo de dessorção foi efectivo, sendo capaz de retirar todo o CO₂ das amostras em todos os Reciclagens, apenas com o passagem de N₂ na solução. Comprovando que este simples método é bastante eficaz. (Figuras D16 e D17).

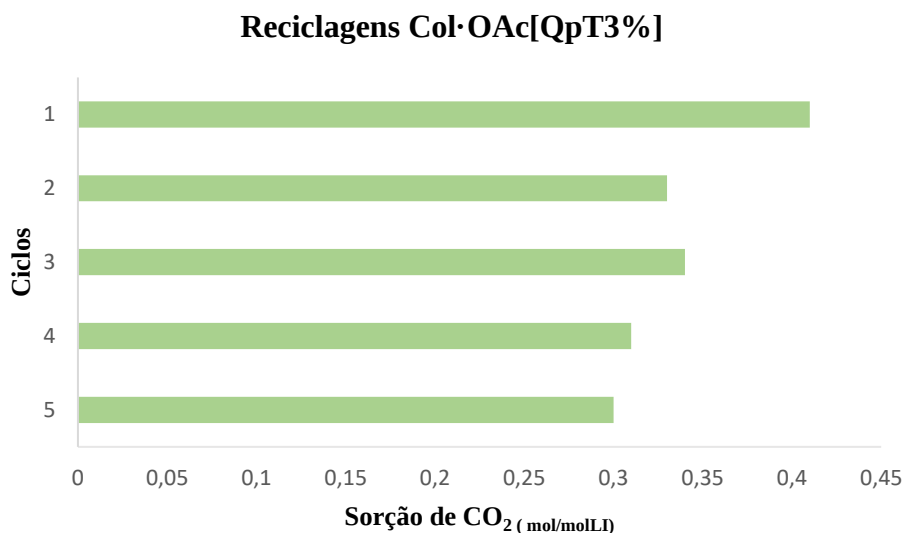


Figura 18: Gráfico de barras dos 5 processos de Reciclagens efectuados para o Col·OAc[QpT3%].

O gráfico de barras da figura 18 permite-nos comprovar que a regeneração reduz a capacidade de captura da solução Col·OAc[QpT3%]. É de notar que do primeiro ciclo para o segundo é quando existe maior declínio na capacidade de sorção. Os quatro Reciclagens seguintes não contêm diferenças significativas no valor de CO₂ sorvido na solução.

Embora tenha havido uma diferença significativa entre o primeiro ciclo e os restantes, esta ocorrência pode ter ocorrido devido ao método da dessorção do gás do composto. No primeiro Reciclagem houve um aquecimento da amostra (60°C) e redução da pressão (vácuo). Como esta metodologia de dessorção não se mostrou eficiente na retirada completa do CO₂, testes de borbulhamento de N₂ foram realizados, sendo este capaz de gerar a completa dessorção e, portanto, repetido nos demais ciclos. Este factor pode ter provocado uma menor capacidade de captura de CO₂ do material do primeiro para o segundo ciclo.

O mesmo estudo foi realizado para a solução 30 %m MDEA a fim de verificar se o borbulhamento de N₂ na amina, retiraria o CO₂ presente. A Figura D20 revela elevados valores de carbonato e bicarbonato presentes na solução mesmo após o processo de dessorção. Assim, conclui-se que o borbulhamento de N₂ não é suficiente para regenerar a solução de 30 %m MDEA, comprovando a vantagem da solução contendo o material desenvolvido nesta tese (LI+biopolímero) em relação a reciclagem do sistema.

3.4. Análise da Viabilidade Económica

Soluções de captura de CO₂ à base de aminas são muito procuradas industrialmente, especialmente em fábricas que envolvem processamento e manuseamento de gases, devido à sua capacidade de sorção de CO₂ e o H₂S. Embora estas soluções sejam eficientes, estes filtros são considerados caros e difíceis de se manusear, além de apresentarem problemas de corrosão e de oxidação das tubulações. A estas desvantagens para as fábricas, acresce as perdas de vaporização, riscos de incêndio, formação de espuma, contaminação por partículas e elevada toxicidade.^{51,52}

As aminas di-isopropilamina (DIPA), metildieanolamina (MDEA), dietanolamina (DEA) e diglicolamina (DGA) são as mais utilizadas nos filtros de absorção de gases. A escolha das aminas depende do tipo de contaminantes presentes e dos gases que necessitam de serem absorvidos.⁵¹ O uso de mistura de aminas também tem tido um grande impacto na indústria, visto que promove uma maior captura de CO₂ e um aproveitamento do uso de energia na regeneração. Esta combinação é geralmente praticada com as aminas MEA e MDEA.

Estudos revelam que existem parâmetros que modificam a capacidade de captura de CO₂ das aminas como a temperatura e a pressão parcial de CO₂. Quanto maior a temperatura, menor será a captura das aminas de CO₂. Na literatura está reportado que para as aminas e misturas de aminas MEA e MDEA, o aumento de temperatura (40 a 100 °C) leva a um decréscimo da quantidade de CO₂ capturado. Este mesmo estudo revela também que para o parâmetro da pressão parcial de CO₂ a situação é inversa. Com o aumento da pressão parcial de CO₂, a quantidade de CO₂ que as aminas e as misturas de aminas conseguem capturar também aumenta.⁵³

Neste trabalho, para uma solução aquosa de 30 %m MDEA a solubilidade de CO₂ à temperatura ambiente e pressão atmosférica foi de 0,92 mol_{CO2}/mol_{MDEA} (Tabela 3; entrada 16). Este valor apesar de ser mais elevado que qualquer solução LI+Biopolímero, economicamente pode não ser um método atractivo. Portanto, a fim de comparar o custo do absorvente comercial (aminas) com o material desenvolvido neste trabalho, alguns cálculos e considerações económicas foram realizados.

A quitina ao ser um biopolímero natural e relativamente barato, torna-se uma maneira sustentável de tornar a captura de CO₂ mais viável a nível económico se considerarmos a utilização de soluções de LIs juntamente com este biopolímero, uma vez que os LIs puros são ainda dispendiosos.

A tabela 5 permite comparar os custos entre as duas soluções em estudo. O custo total para 500 g da solução Col·OAc[QpT3%] é de 686,85 €. Esta solução contém 485 g de Col·OAc e 15 g de QpT.

Tabela 5: Tabela dos custos associados da solução Col·OAc[QpT3%] e da amina MDEA

	Quantidade (g)	Preço (€)	Fornecedor
Líquido Iónico (Col·OAc)	500	705,00	io·li·tec
Quitina pura	500	86,00	Sigma Aldrich

Tratamento da quitina^{a)}	500	13,87	Labkem
Amina (MDEA)	500	14,66	Sigma Aldrich

a) *Tratamento tem um custo relativo aos reagentes utilizados que foram NaOH e HCl.*

Apesar dos custos continuarem a ser superiores para as soluções de LI, a quitina veio reduzir significativamente o preço da solução. Embora esta diferença não seja significativa em quantidades tão baixas como as estudadas, ao se elevar as mesmas quantidades por exemplo para um filtro que contenha 500 g de solução Col·OAc[QpT3%], temos uma redução de 18,15 € em relação apenas ao Col·OAc puro, o que corresponde a aproximadamente 2,6 % do custo dos reagentes.

Para a solução de Col·OAc[QpT3%] capturar 1 mmol de CO₂, tem-se um custo associado de 0,55 €. A mesma quantidade de gás capturado pela amina MDEA tem um custo de 0,00395 €. Vale ressaltar que este cálculo foi realizado considerando somente o custo dos reagentes envolvidos no processo. No entanto, além dos custos associados aos materiais, temos de ter em consideração a corrosão e oxidação que os filtros à base de amina sujeitam as unidades fabris. Estes problemas obrigam a constantes trocas de tubagem, limpezas e mão de obra que elevam o verdadeiro preço do uso de filtros de amina. Filtros à base de solventes orgânicos como a Col·OAc[QpT3%] não encargam às fábricas estes custos operacionais.

Outro factor que eleva o preço das filtragens à base de aminas encontra-se na regeneração das mesmas. Como provado anteriormente, as soluções LI+Biopolímero facilmente realizam a dessorção do CO₂ presente na estrutura usando apenas o N₂ e pode ser regenerado pelo menos 5 vezes como provado anteriormente. Porém, as aminas necessitam de elevadas quantidades de energia para conseguirem fazer o mesmo, como foi observado nos testes de Reciclagem.

A dessorção do CO₂ das aminas necessita de energia térmica para a regeneração da amina, consumo de electricidade para a compressão do CO₂ e sistemas de arrefecimento.⁴⁷ As aminas são regeneradas através de um processo de arrastamento por ar (*air stripping*) com o uso de vapor de água entre os 100-120 °C, condensação do vapor de água e compressão do CO₂ entre 100 a 150 bar. Pegando no exemplo, o valor energético teórico mínimo para separar o CO₂ do gás de combustão de carvão e comprimir este CO₂ é de aproximadamente 0,11 MWh/ton CO₂.⁴⁹ Este valor elevado não só traz dispêndios financeiros no uso da energia como também aumenta os problemas ecológicos ao se utilizar tanta energia.

Os custos de capital e energéticos variam consoante as unidades industriais onde são implementadas, contudo, é de assinalar que estes custos apenas ocorrem em soluções de aminas. Estudos revelam que os custos associados à regeneração das aminas através do processo de carbonato de potássio a altas temperaturas são superiores a 75% do custo total de manutenção.⁴⁸ As soluções de solventes orgânicos apesar de terem um elevado investimento inicial no desenvolvimento e produção dos filtros, a longo prazo prometem combater as adversidades económicas encontradas nas soluções de aminas.

Para além destes factores económicos é importante salientar que a captura de CO₂ à base de LIs é cinco vezes mais sustentável do que uma captura à base de aminas.⁵⁴ Apesar de não ser

um aspecto económico é bastante relevante na escolha de um sistema de filtragem para a indústria, podendo compensar o investimento em busca de uma solução mais verde. Neste sentido, o uso de soluções de LIs na captura de CO₂, pode ser atractiva para um investimento a longo prazo.

4. Conclusão

Os LIs têm cada vez mais atenção científica devido à sua capacidade de captura de CO₂. Com a utilização destes materiais pretende-se aliviar o problema existencial da poluição atmosférica derivado em grande parte pela indústria. As soluções existentes actualmente para enfrentar o problema são insuficientes como é o caso do uso das aminas.

Este trabalho teve como objectivo desenvolver um material que conseguisse elevar a capacidade de captura existente nos LIs puros, juntamente com o baixar dos custos associados a esta captura. Para tal, solubilizaram-se biopolímeros (Qc, Qp e Qo) em LIs. O estudo inicial deste trabalho teve como base a dissolução destes biopolímeros em LIs que é uma das maiores dificuldades encontradas. O efeito da variação catião, anião dos LIs foi estudado tendo sido concluído que a maior percentagem de dissolução ocorreu nos LIs com o anião acetato. A contínua dificuldade nas dissoluções levou a uma estratégia alternativa que passou por um pré-tratamento dos biopolímeros. Este tratamento aplicado na Qc e na Qp levou a uma melhor dissolução nos LIs sem ter ocorrido uma desacetilação considerável dos biopolímeros. Assim, o estudo das solubilizações levou-nos a uma escolha final de três LIs (EMIm·OAc, Col·OAc e DBUH·OAc) e de três biopolímeros (QcT, QpT e Qo) para o estudo da capacidade de captura de CO₂ destas soluções.

Foram realizadas técnicas de caracterização FTIR e TGA. A primeira permitiu verificar as ligações presentes nas quitinas e nas dissoluções em estudo, possibilitando uma comparação. As quitinas apresentaram diferenças significativas entre as puras e as tratadas. A segunda técnica também permitiu avaliar as diferenças entre as quitinas, mas estas mantiveram o comportamento térmico similares observados nas curvas de TGA. Foi ainda realizada uma técnica extra MALDI-TOF com resultados insatisfatórios, não sendo possível a observação de espectros dos biopolímeros.

Os testes de captura foram analisados por RMN e através de uma comparação entre os espectros antes e após o borbulhamento de CO₂ à temperatura ambiente e pressão atmosférica. Os espectros obtidos após o borbulhamento do gás apresentavam dois sinais inexistentes anteriormente a 124 ppm e a 158 ppm. Estes sinais correspondem respectivamente à existência de CO₂ solubilizado na solução e à reacção ocorrida entre o CO₂ e a água existente na solução formando bicarbonato. De todas as soluções estudadas a que demonstrou melhor capacidade de capturar o CO₂ foi o Col·OAc[QpT3%] com um valor de 2,53 mmol_{CO2}/g_{LI}. Este valor é superior em comparação ao Col·OAc puro que apenas apresenta uma captura de 1,25 mmol_{CO2}/g_{LI}. Assim, é possível afirmar que a dissolução de apenas 3 %m do biopolímero QpT no LI Col·OAc aumenta a capacidade de sorção de CO₂ para sensivelmente o dobro. Além dos testes às soluções criadas, também foram realizados testes de captura à MDEA, onde foi avaliado um total de 7,73 mmol_{CO2}/g_{Amina}.

Adicionalmente foram realizados testes de reciclagem do material Col·OAc[QpT3%] de maneira a avaliar o impacto que repetitivas dessorções e sorções têm neste material. A dessorção foi realizada com apenas o borbulhamento de N₂ durante 15 minutos e os resultados obtidos através do RMN revelaram a inexistência de CO₂ no material. Foram realizados 5 Reciclagens onde

se mostrou um pequeno declínio na capacidade de captura no primeiro Reciclagem, mas a capacidade continuou a ser elevada e apresentou menor redução nos demais ciclos. O estudo da des-sorção de CO_2 através do borbulhamento de N_2 na amina MDEA também foi realizado, mas mostrou-se insuficiente. Este método de dessorção é um novo método que revela ser um avanço importante no estudo de LIs. O passagem de azoto em soluções de LIs baixa consideravelmente os custos associados relativamente as alternativas praticadas como é o caso de aquecimentos e vácuos.

Por fim, uma avaliação económica constatou que a dissolução de um biopolímero em LIs como a QpT não só aumenta a capacidade do LI puro como também baixa consideravelmente os custos relativos à captura de CO_2 . Relativamente ao preço dos materiais em comparação às aminas, os LIs continuam bastante distantes. Contudo, é de notar que os custos de operação, de reciclagem, de reparação e energéticos são bastante inferiores.

Este estudo evidencia, portanto, que a escolha de um sistema de filtração usando um material que seja uma solução de LI+biopolímero é uma escolha viável no combate à poluição, sendo uma escolha sustentável ecológica e económica a longo prazo.

5. Referências

1. Hepburn, C. *et al.* The technological and economic prospects for CO₂ utilization and removal. *Nature* **575**, 87–97 (2019).
2. Darabi, M. & Pahlavanzadeh, H. *Mathematical modeling of CO₂ membrane absorption system using ionic liquid solutions*. *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification* **147**, 102 (Elsevier B.V., 2020).
3. Simon, N. M. *et al.* Carbon Dioxide Capture by Aqueous Ionic Liquid Solutions. *ChemSusChem* **10**, 4927–4933 (2017).
4. Zanatta, M. *et al.* Correspondence on “Preorganization and Cooperation for Highly Efficient and Reversible Capture of Low-Concentration CO₂ by Ionic Liquids”. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **58**, 382–385 (2019).
5. Hayes, R., Warr, G. G. & Atkin, R. Structure and Nanostructure in Ionic Liquids. *Chem. Rev.* **115**, 6357–6426 (2015).
6. Trujillo-Rodríguez, M. J. *et al.* Advances of Ionic Liquids in Analytical Chemistry. *Anal. Chem.* **91**, 505–531 (2019).
7. Dupont, J. On the solid, liquid and solution structural organization of imidazolium ionic liquids. *J. Braz. Chem. Soc.* **15**, 341–350 (2004).
8. Welton, T. Ionic liquids in catalysis. *Coord. Chem. Rev.* **248**, 2459–2477 (2004).
9. Zanatta, M. *Efeitos de confinamento em líquidos iônicos hidratados*. (PhD Dissertation). UFRGS, Porto Alegre, Brasil. (2017).
10. Dupont, J. From molten salts to ionic liquids: A ‘nano’ journey. *Acc. Chem. Res.* **44**, 1223–1231 (2011).
11. Handy, S. Room Temperature Ionic Liquids: Different Classes and Physical Properties. *Curr. Org. Chem.* **9**, 959–988 (2005).
12. Basha, O. M. *et al.* Development of a conceptual process for selective capture of CO₂ from fuel gas streams using two TEGO ionic liquids as physical solvents. *Ind. Eng. Chem. Res.* **53**, 3184–3195 (2014).
13. Dupont, J., De Souza, R. F. & Suarez, P. A. Z. Ionic liquid (molten salt) phase organometallic catalysis. *Chem. Rev.* **102**, 3667–3692 (2002).
14. Mónica M. Lopes, Raquel V. Barrulas, Tiago G. Paiva, Ana S. D. Ferreira, M. Z. and M. C. Corvo. (September 30th 2019) Molecular Interactions in Ionic Liquids: The NMR Contribution towards Tailored Solvents, Nuclear Magnetic Resonance, Navin Khaneja, IntechOpen, DOI: 10.5772/intechopen89182
15. Zanatta, M., Lopes, M., Cabrita, E. J., Bernardes, C. E. S. & Corvo, M. C. Handling CO₂ sorption mechanism in PIL@IL composites. *J. CO₂ Util.* **41**, 101225 (2020).
16. João, C. F. C. *et al.* Bio-inspired production of chitosan/chitin films from liquid crystalline suspensions. *Carbohydr. Polym.* **155**, 372–381 (2017).
17. Pillai, C. K. S., Paul, W. & Sharma, C. P. Chitin and chitosan polymers: Chemistry, solubility and fiber formation. *Prog. Polym. Sci.* **34**, 641–678 (2009).
18. Azevedo, V. V. C., Chaves, S. a, Bezerra, D. C., Fook, M. V. L. & Costa, a C. F. M. Quitina e Quitosana: aplicações como biomateriais. *Rev. Eletrônica Mater. e Process.* **2.3**, 27–34 (2007).
19. Yamamoto, K. & Kadokawa, J. I. Preparation of chitin-based nanocomposite materials through gelation with ionic liquid. *Handb. Compos. from Renew. Mater.* **1–8**, 97–120

- (2017).
20. Yi, H. *et al.* Biofabrication with chitosan. *Biomacromolecules* **6**, 2881–2894 (2005).
 21. RIDOLFI, Daniela Missiani. Produção e caracterização de nanofibras de quitosana com nanocristais de celulose para aplicações biomédicas. 2014. 66 f. PhD Dissertation, Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química, Campinas, SP.
 22. Shamshina, J. L. Chitin in ionic liquids: Historical insights into the polymer's dissolution and isolation. A review. *Green Chem.* **21**, 3974–3993 (2019).
 23. Xie, H., Zhang, S. & Li, S. Chitin and chitosan dissolved in ionic liquids as reversible sorbents of CO₂. *Green Chem.* **8**, 630–633 (2006).
 24. Regattieri, A. B., De Sena, G. L. & Da Silva Filho, E. A. Preparation and characterization of ternary emulsion chitosan/SDS/hexane. *Rev. Virtual Quim.* **8**, 622–633 (2016).
 25. Wu, Y., Sasaki, T., Irie, S. & Sakurai, K. A novel biomass-ionic liquid platform for the utilization of native chitin. *Polymer (Guildf)*. **49**, 2321–2327 (2008).
 26. Qin, Y., Lu, X., Sun, N. & Rogers, R. D. Dissolution or extraction of crustacean shells using ionic liquids to obtain high molecular weight purified chitin and direct production of chitin films and fibers. *Green Chem.* **12**, 968–971 (2010).
 27. Sun, N., Rodríguez, H., Rahman, M. & Rogers, R. D. Where are ionic liquid strategies most suited in the pursuit of chemicals and energy from lignocellulosic biomass? *Chem. Commun.* **47**, 1405–1421 (2011).
 28. Mantz, R. A. *et al.* Dissolution of biopolymers using ionic liquids. *Zeitschrift für Naturforsch. - Sect. A J. Phys. Sci.* **62**, 275–280 (2007).
 29. Takegawa, A., Murakami, M. aki, Kaneko, Y. & Kadokawa, J. ichi. Preparation of chitin/cellulose composite gels and films with ionic liquids. *Carbohydr. Polym.* **79**, 85–90 (2010).
 30. Prasad, K. *et al.* Weak gel of chitin with ionic liquid, 1-allyl-3-methylimidazolium bromide. *Int. J. Biol. Macromol.* **45**, 221–225 (2009).
 31. Chen, X., Liu, Y., Kerton, F. M. & Yan, N. Conversion of chitin and N-acetyl-d-glucosamine into a N-containing furan derivative in ionic liquids. *RSC Adv.* **5**, 20073–20080 (2015).
 32. Shimo, M., Abe, M. & Ohno, H. Functional comparison of polar ionic liquids and onium hydroxides for chitin dissolution and deacetylation to chitosan. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **4**, 3722–3727 (2016).
 33. Corvo, M. C. *et al.* Solvation of carbon dioxide in [C₄MIm][Bf₄] and [C₄MIm][Pf₆] ionic liquids revealed by high-pressure NMR spectroscopy. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **52**, 13024–13027 (2013).
 34. Donald Pavia, Gary Lampman, George Kriz, J. V. Espetroscopia de ressonância magnética nuclear. Parte 2: Espectros de Carbono-13 e acoplamento heteronuclear com outros núcleos. in *Introdução à Espetroscopia*.
 35. Damodaran, K. *Recent NMR Studies of Ionic Liquids. Annual Reports on NMR Spectroscopy* vol. 88 (Elsevier Ltd., 2016).
 36. Claridge, T. D. W. NMR Techniques in Organic Chemistry. 171–218, 243–275 (2016) doi:10.1016/B978-0-08-099986-9/00015-4.
 37. Aye, K. N. & Stevens, W. F. Improved chitin production by pretreatment of shrimp shells. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **79**, 421–425 (2004).
 38. Trung, T. S. *et al.* Improved method for production of chitin and chitosan from shrimp

- shells. *Carbohydr. Res.* **489**, 107913 (2020).
39. Simon, N. M., Zanatta, M., Neumann, J., G *et al.* Cation–Anion–CO₂ Interactions in Imidazolium-Based Ionic Liquid Sorbents. *ChemPhysChem* **19**, 2879–2884 (2018).
 40. Titik, D., Susanto, H. & Rokhati, N. Accredited : SK No .: 60 / E / KPT / 2016 Website : <http://ejournal.undip.ac.id/index.php/reaktor/> Influence of Microwave Irradiation on Extraction of Chitosan from Shrimp Shell Waste. **18**, 45–50 (2018).
 41. Kadokawa, J. ichi. Dissolution, derivatization, and functionalization of chitin in ionic liquid. *Int. J. Biol. Macromol.* **123**, 732–737 (2019).
 42. Roy, J. C. *et al.* Solubility of Chitin: Solvents, Solution Behaviors and Their Related Mechanisms. *Solubility of Polysaccharides* (2017) doi:10.5772/intechopen.71385.
 43. Barbosa, H. F. G., Francisco, D. S., Ferreira, A. P. G. & Cavaleiro, É. T. G. A new look towards the thermal decomposition of chitins and chitosans with different degrees of deacetylation by coupled TG-FTIR. *Carbohydr. Polym.* **225**, 115232 (2019).
 44. Singh, S. K. Solubility of lignin and chitin in ionic liquids and their biomedical applications. *Int. J. Biol. Macromol.* **132**, 265–277 (2019).
 45. Gonçalves, W. D. G. *et al.* Efficient Electrocatalytic CO₂ Reduction Driven by Ionic Liquid Buffer-Like Solutions. *ChemSusChem* **12**, 4170–4175 (2019).
 46. Mathonat, C., Majer, V., Mather, A. E. & Grolier, J. P. E. Enthalpies of absorption and solubility of CO₂ in aqueous solutions of methyldiethanolamine. *Fluid Phase Equilib.* **140**, 171–182 (1997).
 47. Romeo, L. M., Bolea, I. & Escosa, J. M. Integration of power plant and amine scrubbing to reduce CO₂ capture costs. *Appl. Therm. Eng.* **28**, 1039–1046 (2008).
 48. Ochieng, R., Berrouk, A. S., Peters, C. J. & Slagle, J. Amine-based gas-sweetening processes prove economically more viable than the Benfield HiPure process. *Oil Gas J.* 1–26 (2012).
 49. Rochelle, G. T. Amine Scrubbing for CO₂ Capture. *Science* **325**, 1652–1654 (2009).
 50. Zhu, X., Song, M. & Xu, Y. DBU-Based Protic Ionic Liquids for CO₂ Capture. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **5**, 8192–8198 (2017).
 51. Hampton, J. & Weismantel, G. Amine filtration in natural gas processing operations. *Pet. Technol. Q.* **Q2**, (2003).
 52. East, S. Natural gas: Candle filter plant cleans lean amine solution. *Filtr. Sep.* **49**, 42–43 (2012).
 53. Shen, K. P. & Li, M. H. Solubility of Carbon Dioxide in Aqueous Mixtures of Monoethanolamine with Methyldiethanolamine. *J. Chem. Eng. Data* **37**, 96–100 (1992).
 54. Barbosa, L. C., Nascimento, M.V. da C., Araújo, O. De Q. F. & Medeiros, J. L. A cleaner and more sustainable decarbonation process via ionic-liquid absorption for natural gas with high carbon dioxide content. *J. Clean. Prod.* **242**, 118421 (2020).

6. Anexos

Anexo A- Imagens obtidas por Microscópio óptico com Luz Polarizada

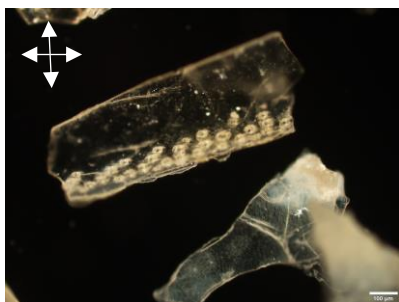


Figura A 1: Imagem de MOLP da Quitina casca.

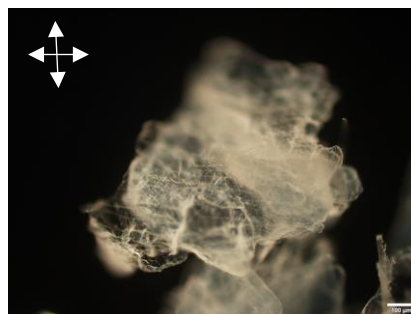


Figura A 2: Imagem de MOLP da Quitina pura.

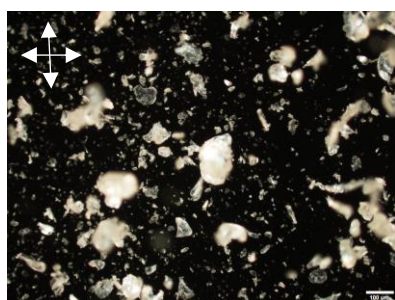


Figura A 3: Imagem de MOLP do Quitosano.

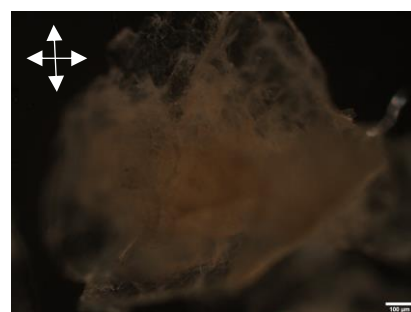


Figura A 4: Imagem de MOLP da Quitina casca Tratada.



Figura A 5: Imagem de MOLP da Quitina pura Tratada.

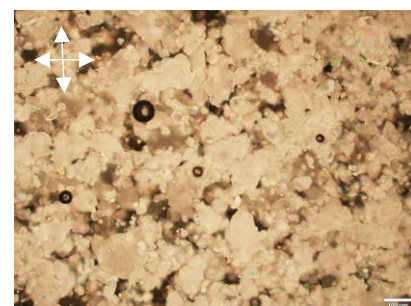


Figura A 6: Imagem de MOLP do EMIm-Cl + Quitina casca a 25 °C.

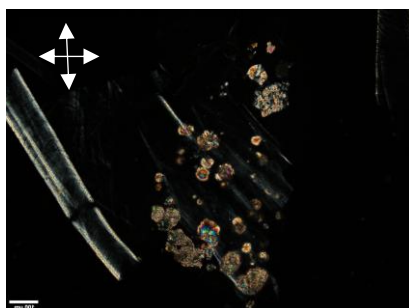


Figura A 7: Imagem de MOLP da EMIm-Cl + Quitina casca a 105 °C.

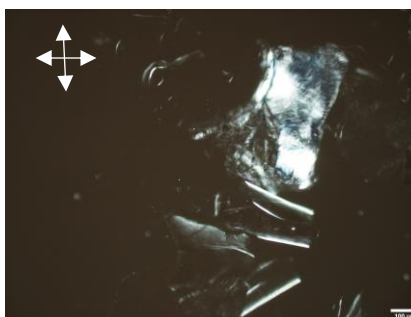


Figura A 8: Imagem de MOLP da EMIm-Cl + Quitina pura a 25 °C.



Figura A 9: Imagem de MOLP do EMIm·Cl + Quitina pura a 90°C.

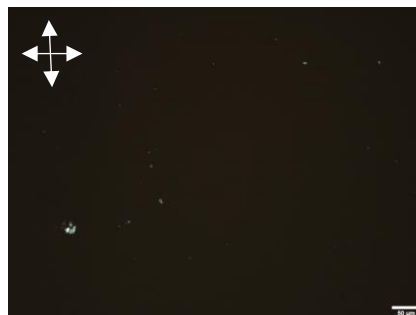


Figura A 10: Imagem de MOLP do EMIm·Cl + Quitosano a 25 °C.

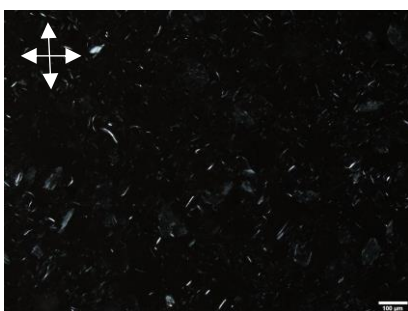


Figura A 11: Imagem de MOLP do EMIm·Cl + Quitina casca Tratada 25 °C.

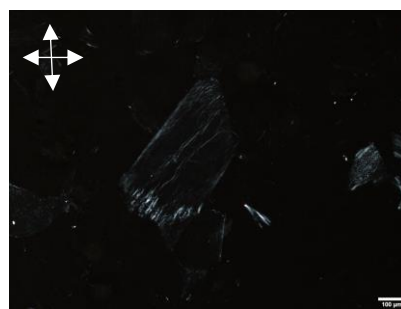


Figura A 12: Imagem de MOLP do EMIm·Cl + Quitina pura Tratada a 25 °C.

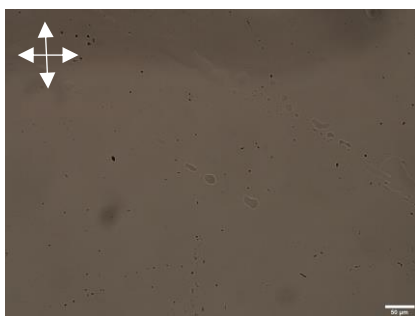


Figura A 13: Imagem de MOLP do EMIm·OAc + Quitina casca a 25 °C após Us e MO.

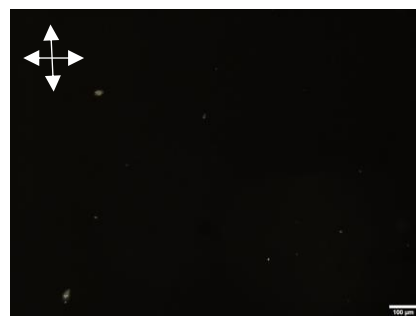


Figura A 14: Imagem de MOLP do EMIm·OAc + Quitosano a 25 °C.

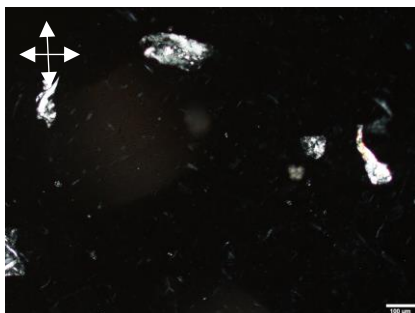


Figura A 15: Imagem de MOLP do EMIm·OAc + Quitina pura Tratada a 25 °C.

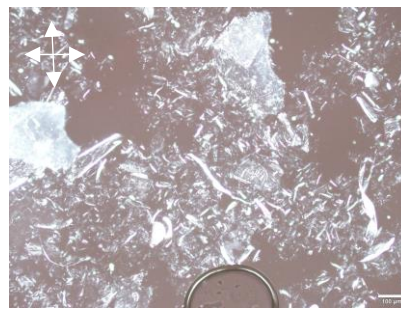


Figura A 16: Imagem de MOLP do EMIm·Cl87,5%+DMSO-D612,5% a 25 °C.



Figura A 17: Imagem de MOLP da EMIm·Cl 87,5% + DMSO-D6 12,5% a 80 °C.

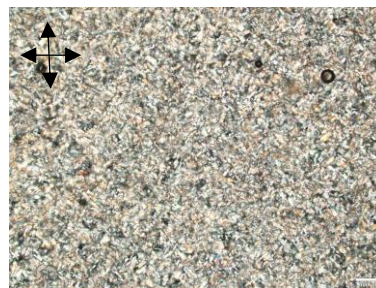


Figura A 18: Imagem de MOLP do EMIm·Gli + Quitosano a 25 °C

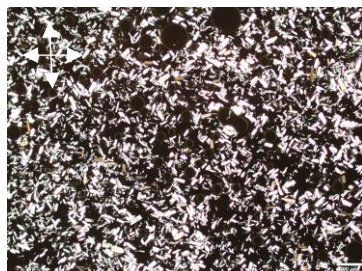


Figura A 19: Imagem de MOLP do EMIm·Gli + Quitosano a 100 °C.

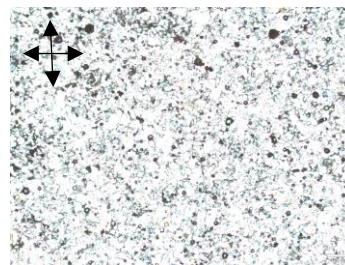


Figura A 20: Imagem de MOLP do Col·OAc[QcT3%] a 25°C.

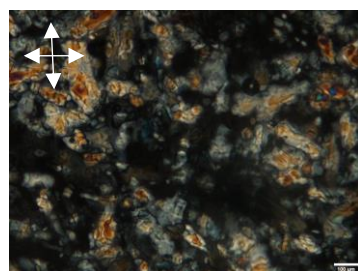


Figura A 21: Imagem de MOLP do Col·OAc + QpT a 25°C.

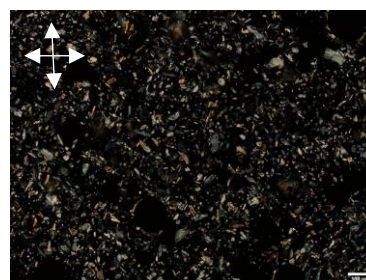


Figura A 22: Imagem de MOLP do Col·OAc + 4% m QpT.

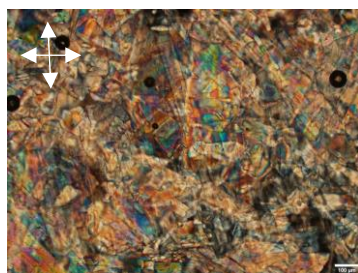


Figura A 23: Imagem de MOLP do DBUH·OAc QcT a 25°C.

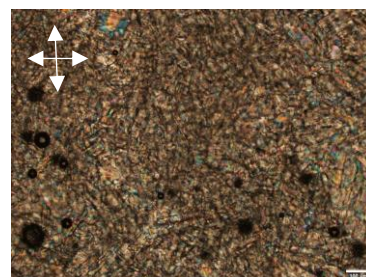


Figura A 24: Imagem de MOLP do DBUH·OAc QpT a 25°C.

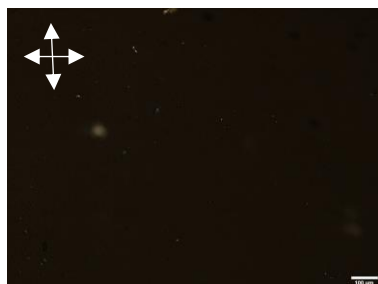


Figura A 25: Imagem de MOLP do Col·OAc QcT a 80°C.

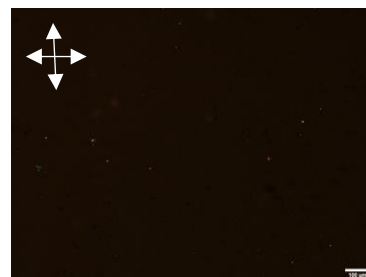


Figura A 26: Imagem de MOLP do DBUH·OAc[QpT3%] a 80°C.

Anexos B- Espectros de FTIR

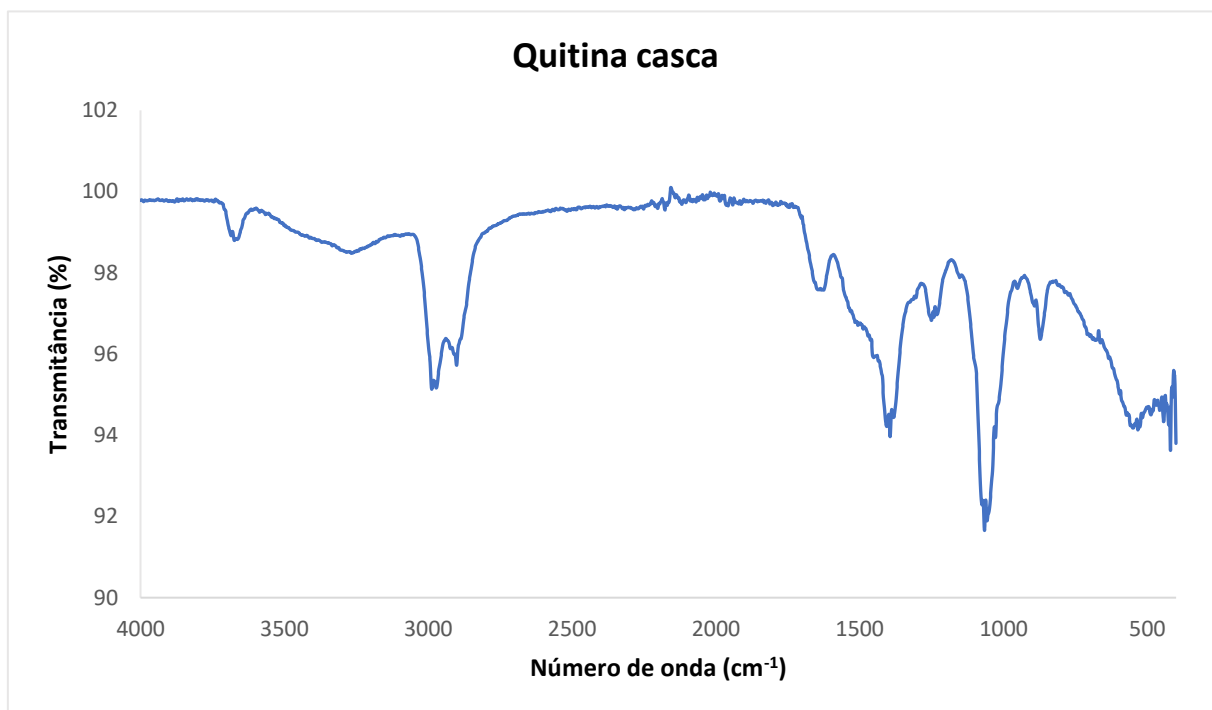


Figura B 1: Espectro de FTIR para a quitina casca (Qc).

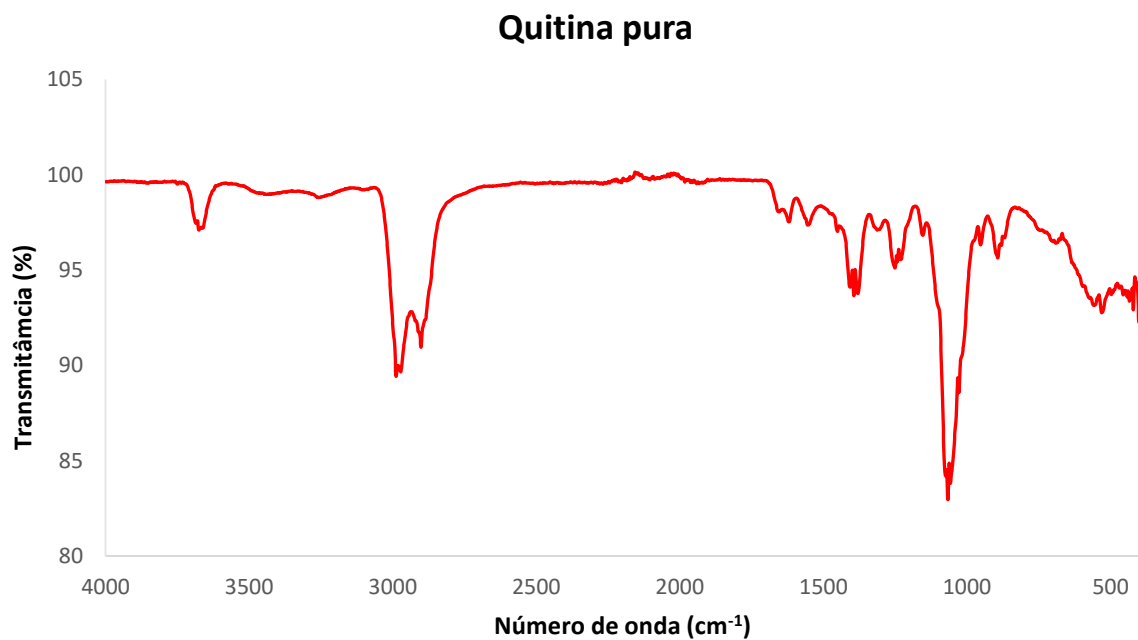


Figura B 2: Espectro de FTIR para a quitina pura (Qp).

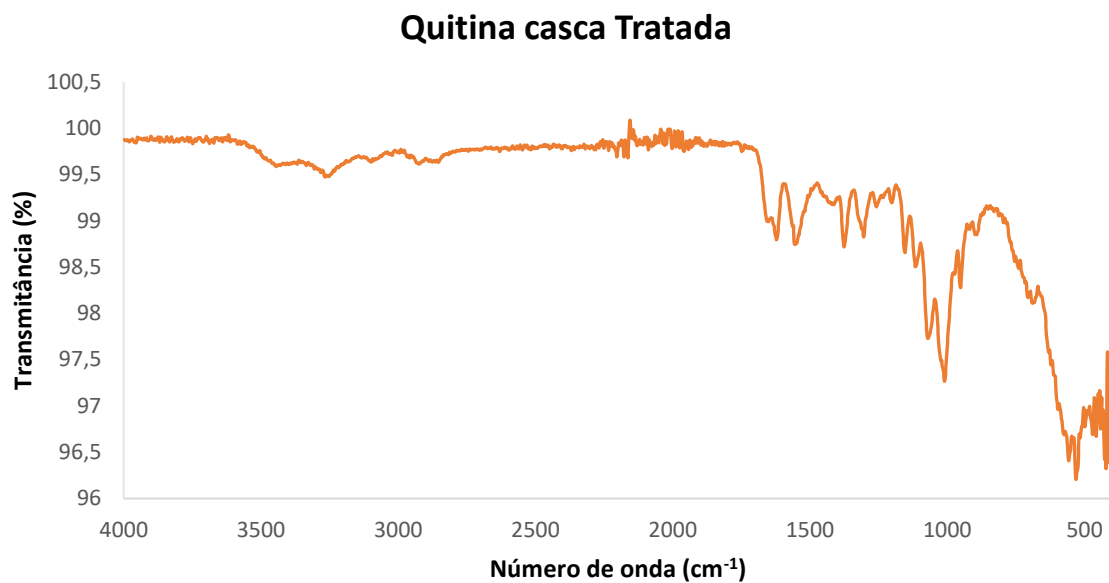


Figura B 3: Espectro de FTIR para a quitina casca tratada (QcT).

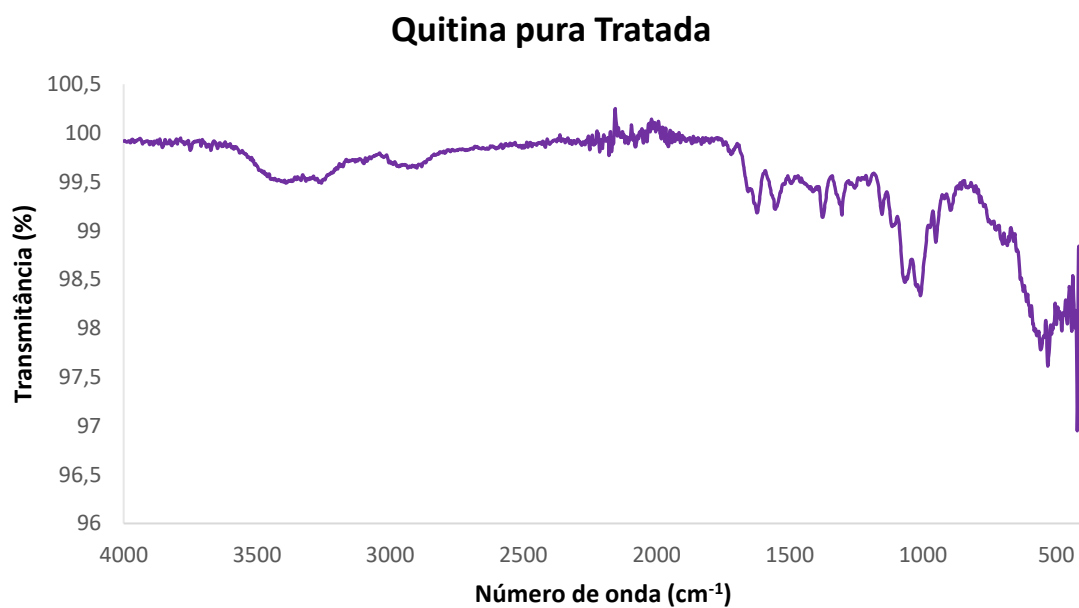


Figura B 4: Espectro de FTIR para a quitina pura tratada (QpT).

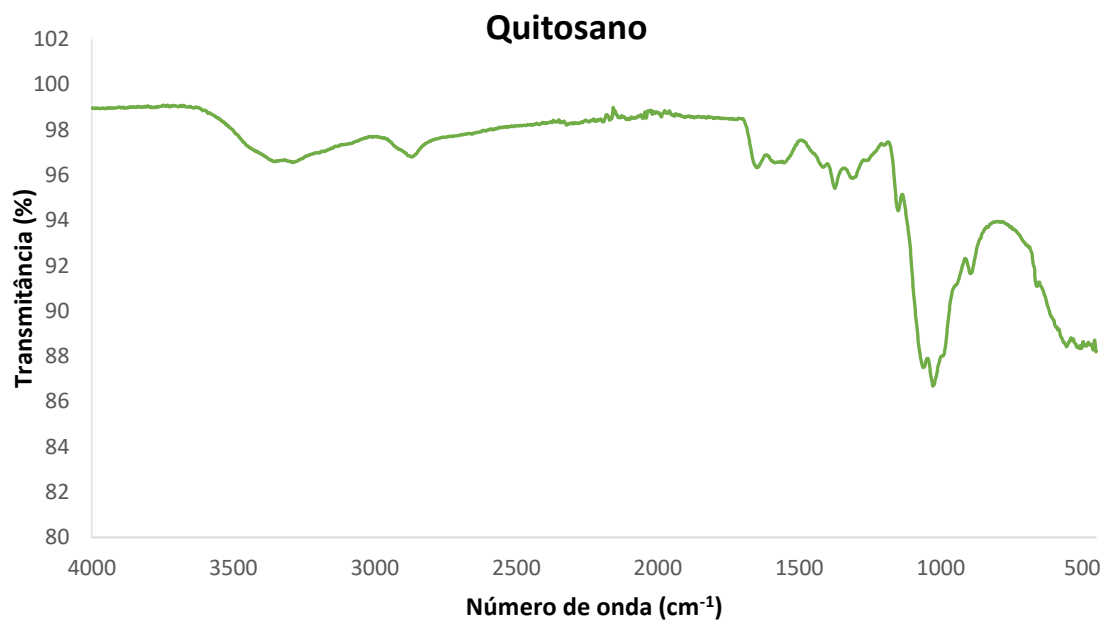


Figura B 5: Espectro de FTIR para o Quitosano (Qo).

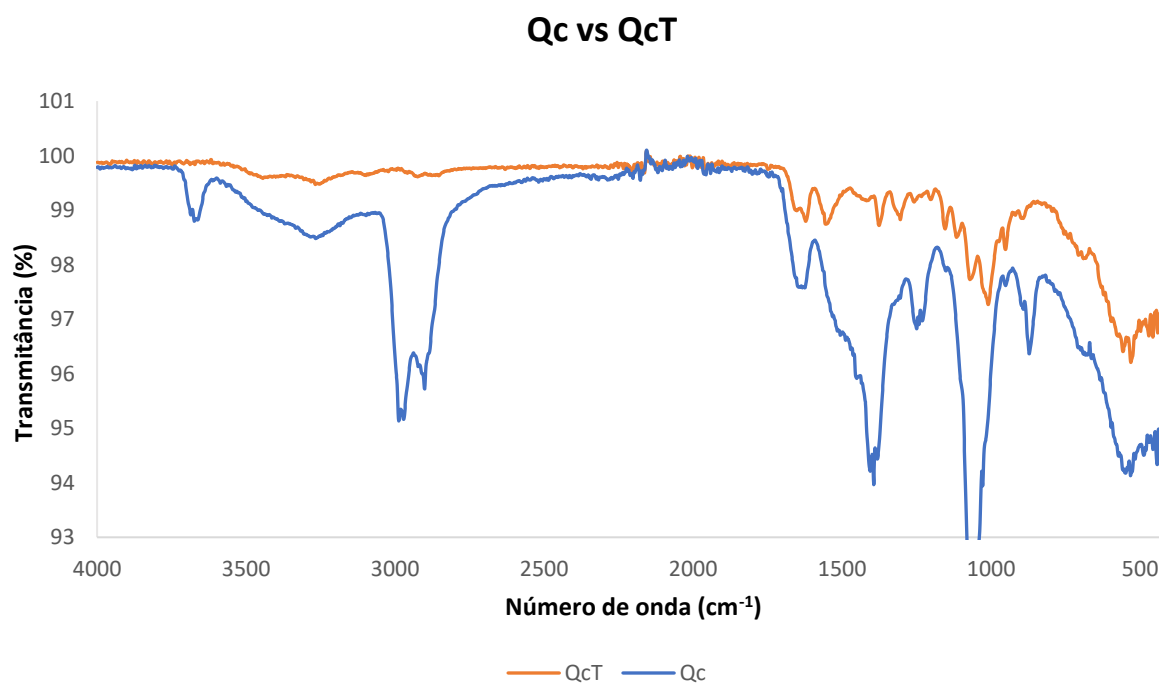


Figura B 6: Espectros sobrepostos de FTIR da Qc e QcT.

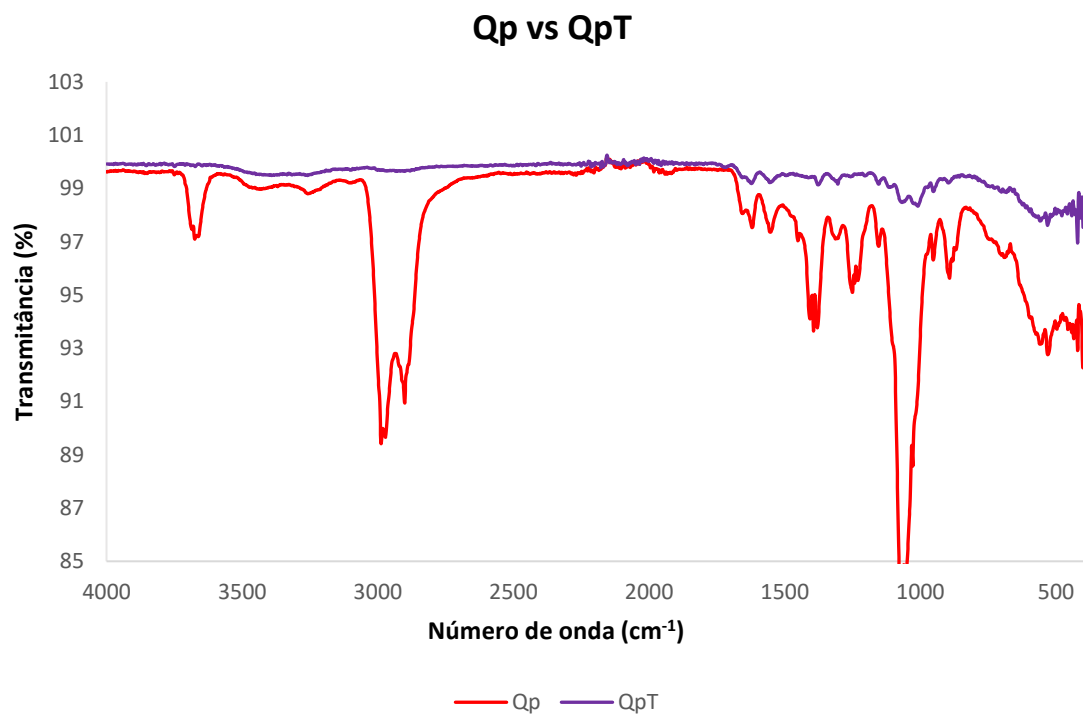


Figura B 7: Espectros sobrepostos de FTIR da Qp e QpT.

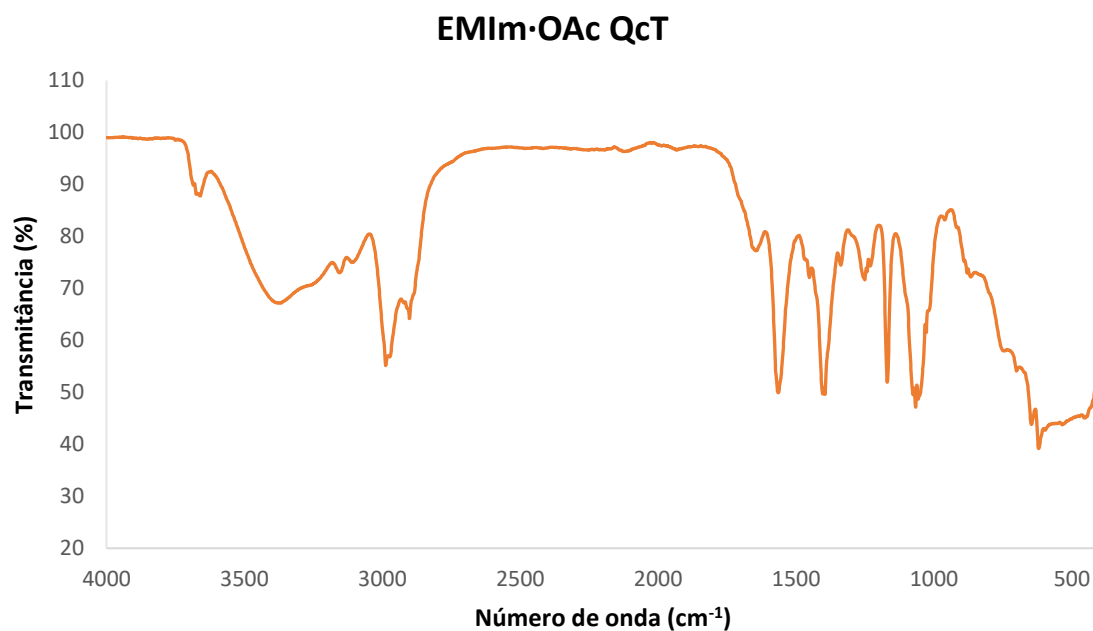


Figura B 8: Espectro de FTIR do EMIm·OAc[QcT3%].

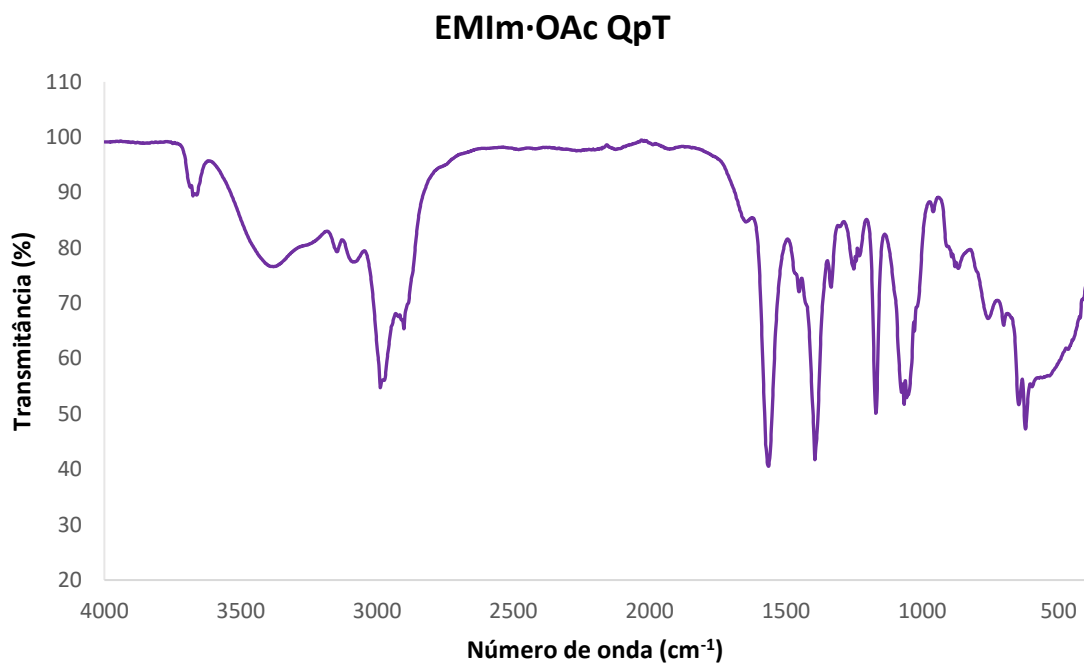


Figura B 9: Espectro de FTIR do EMIm·OAc[QpT3%].

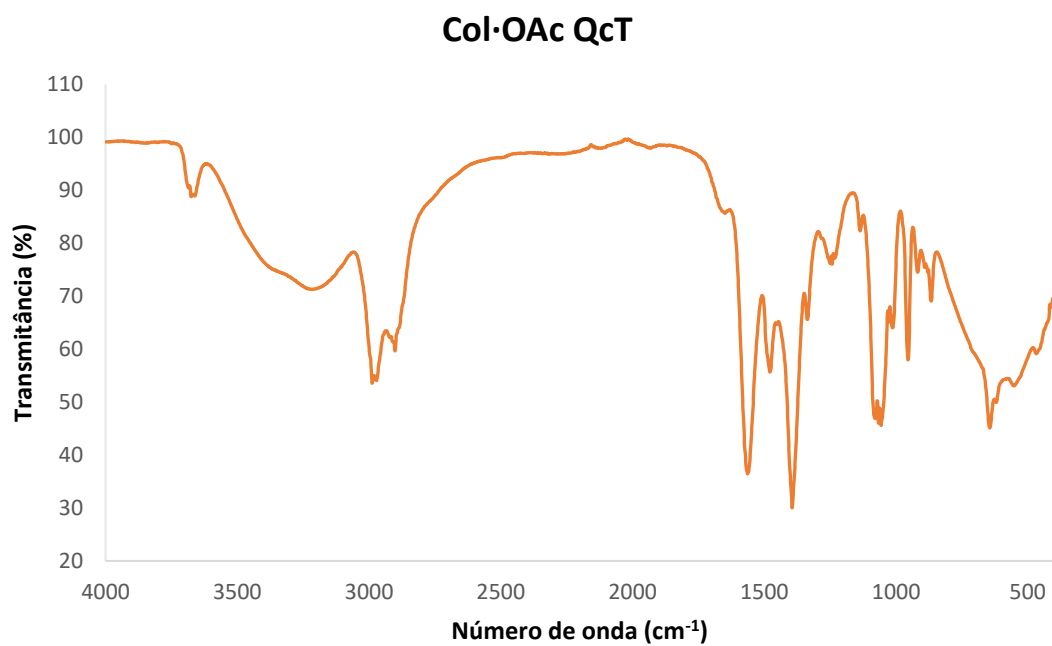


Figura B 10: Espectro de FTIR do Col·OAc[QcT3%].

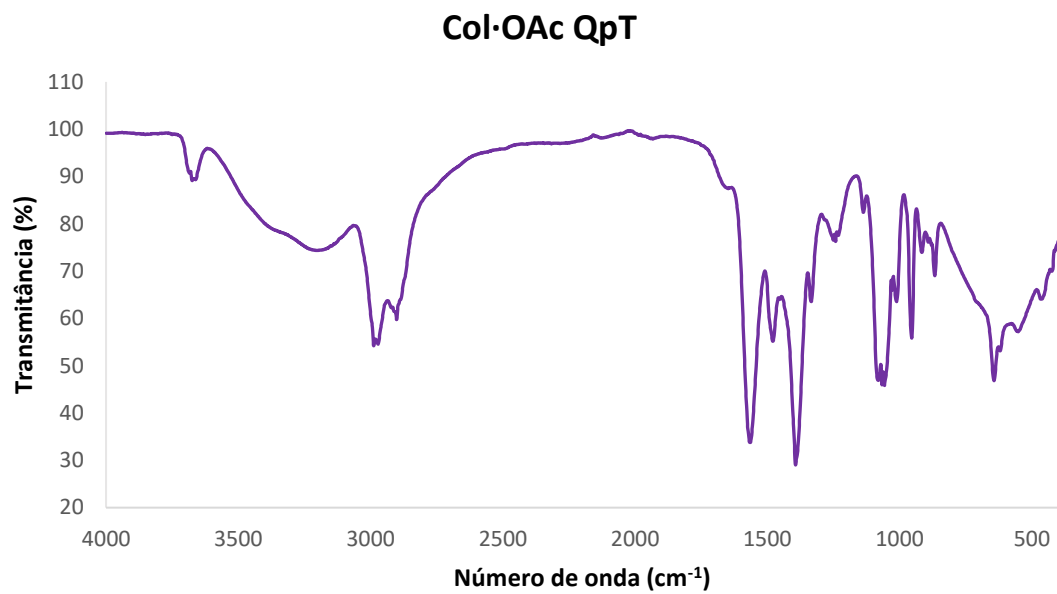


Figura B 11: Espectro de FTIR do Col·OAc[QpT3%].

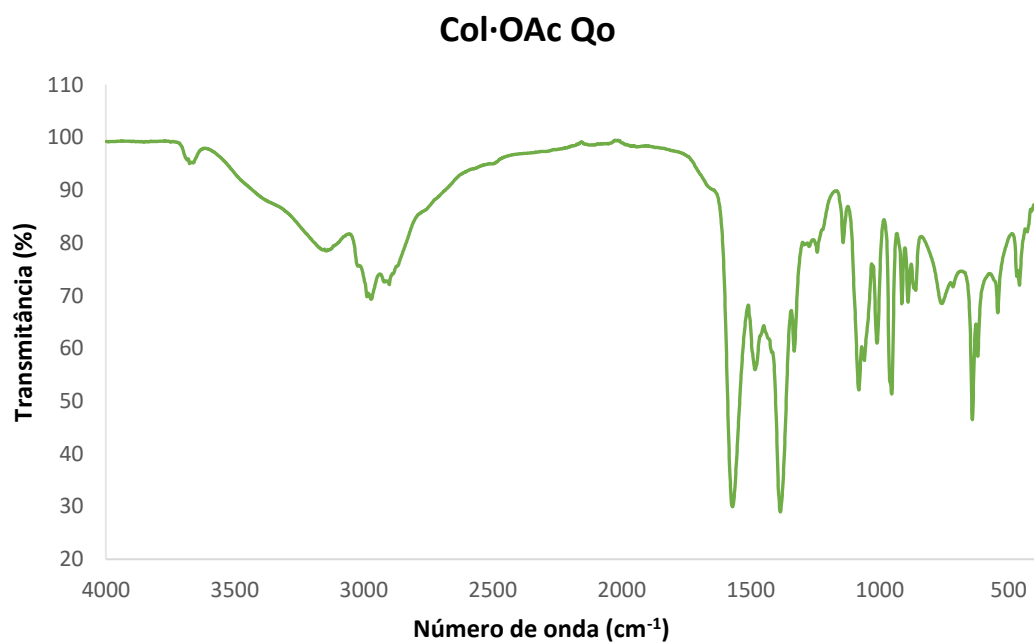


Figura B 12: Espectro de FTIR do Col·OAc[Qo3%].

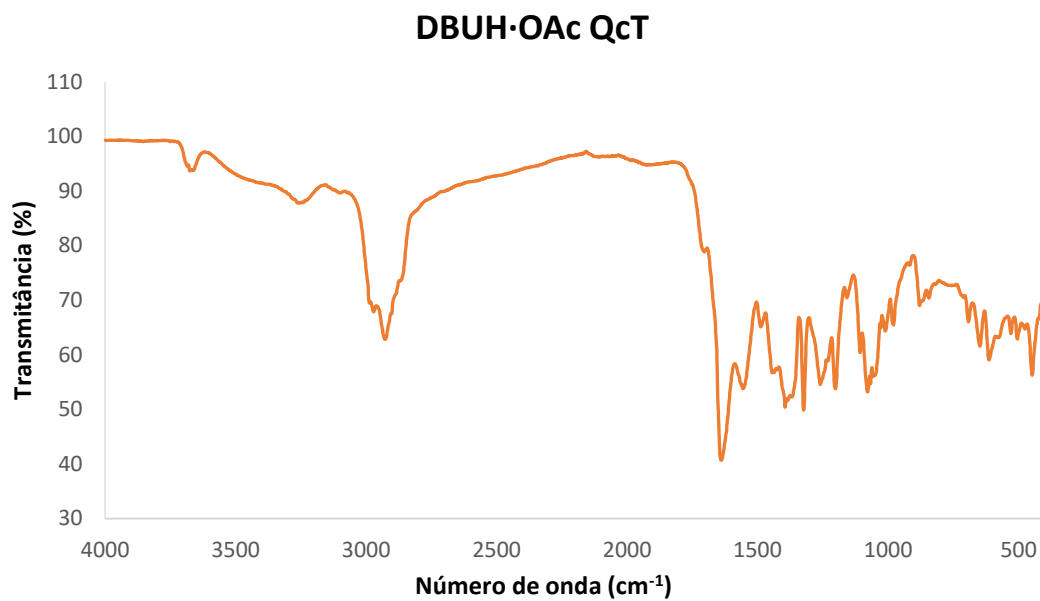


Figura B 13: Espectro de FTIR do DBUH·OAc[QcT3%].

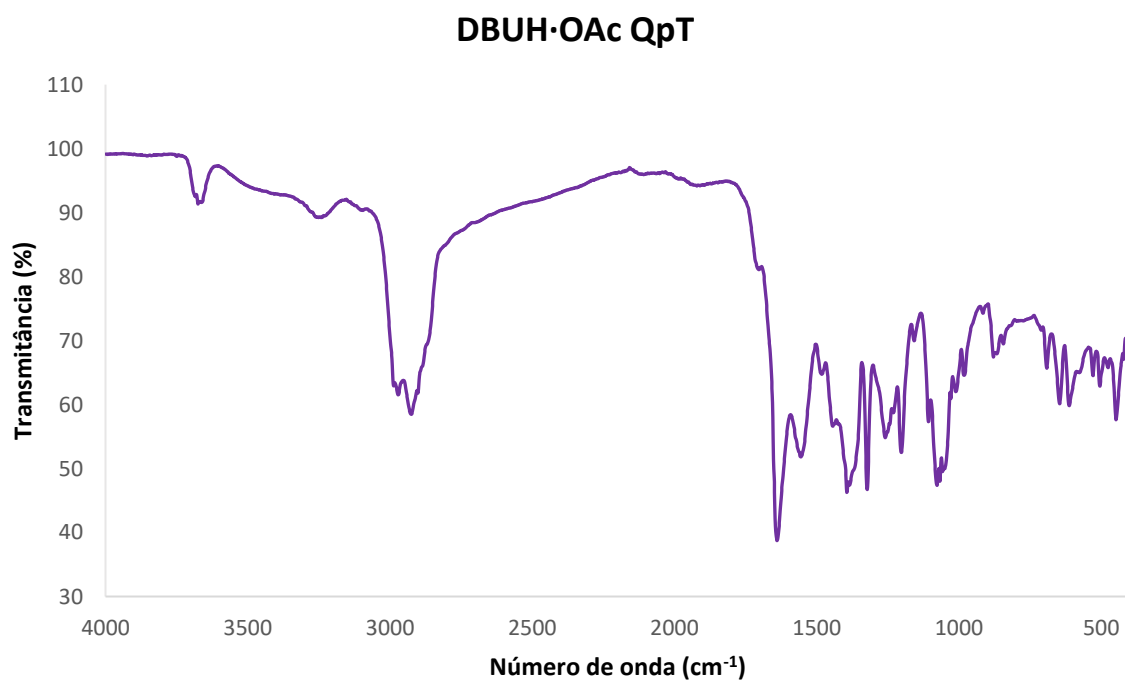


Figura B 14: Espectro de FTIR do DBUH·OAc[QpT3%].

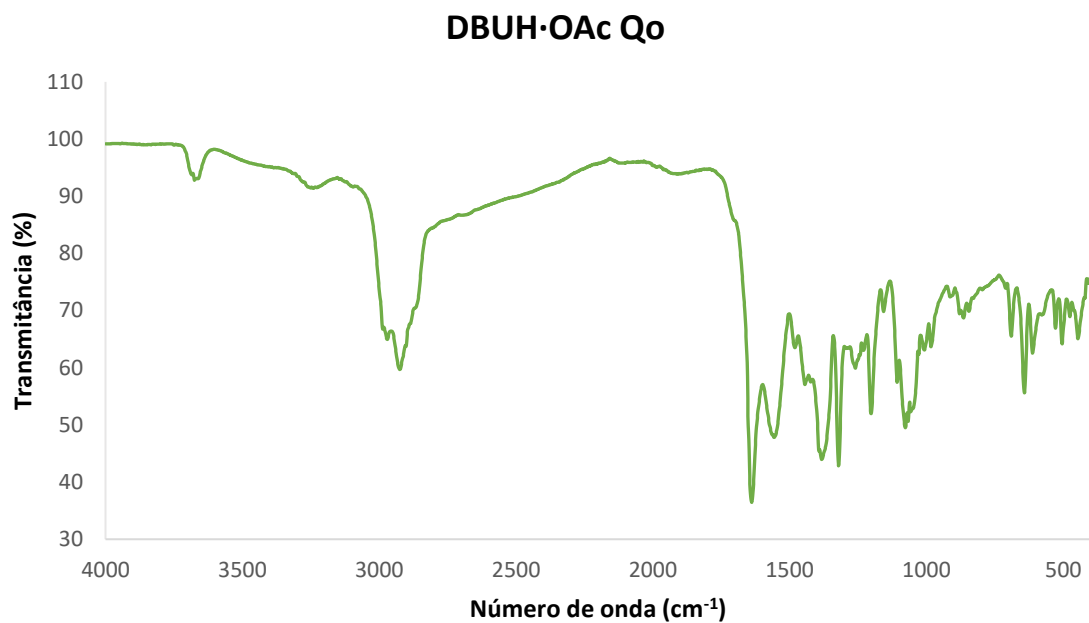


Figura B 15: Espectro de FTIR do DBUH·OAc+Qo.

Anexos C – Curvas de Análise Termo Gravimétrica (TGA)

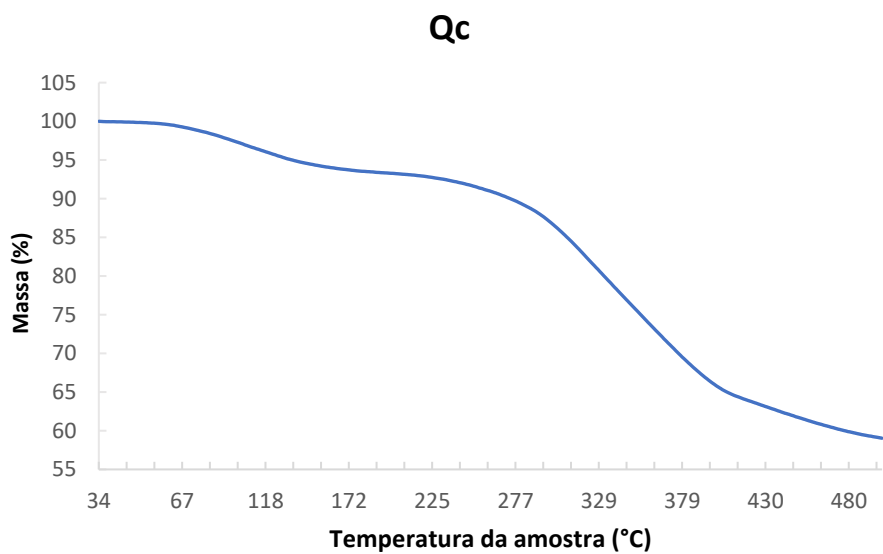


Figura C 1: Curva de TGA da Qc.

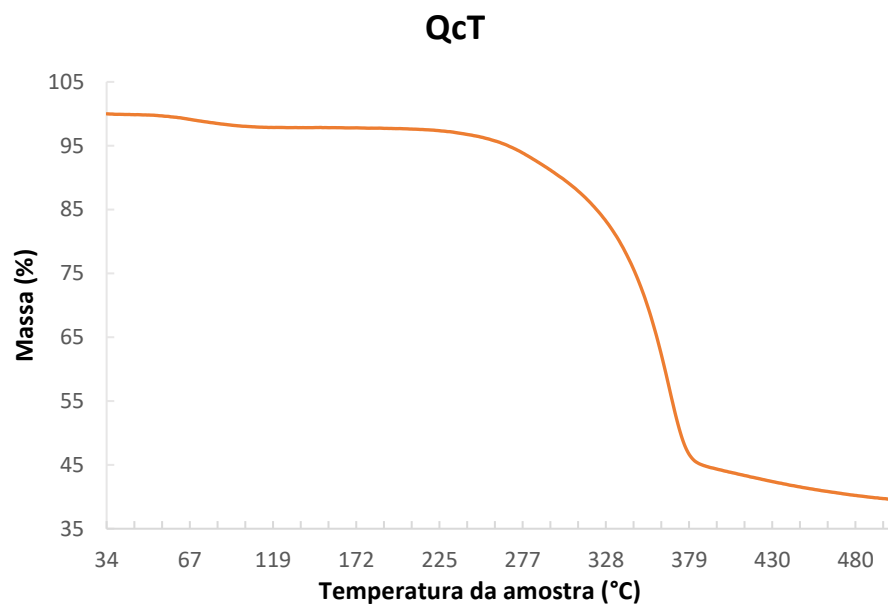


Figura C 2: Curva de TGA da QcT.

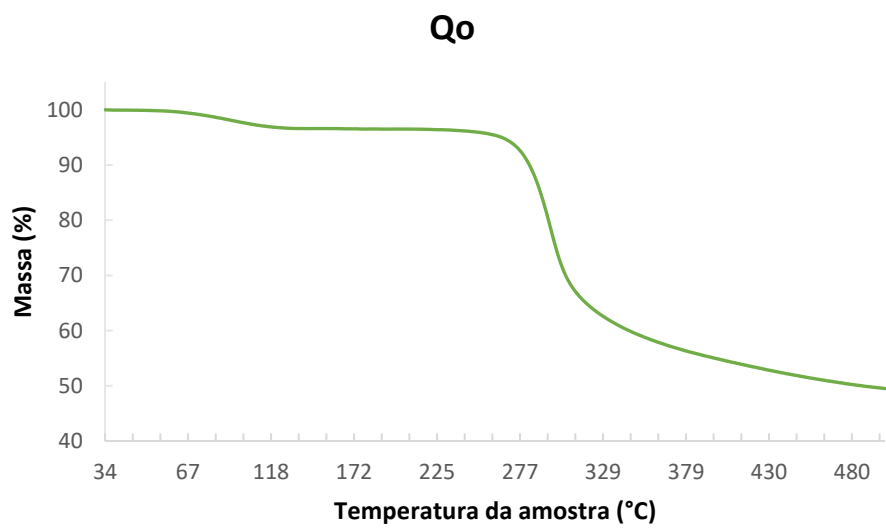


Figura C 3: Curva de TGA do Qo.

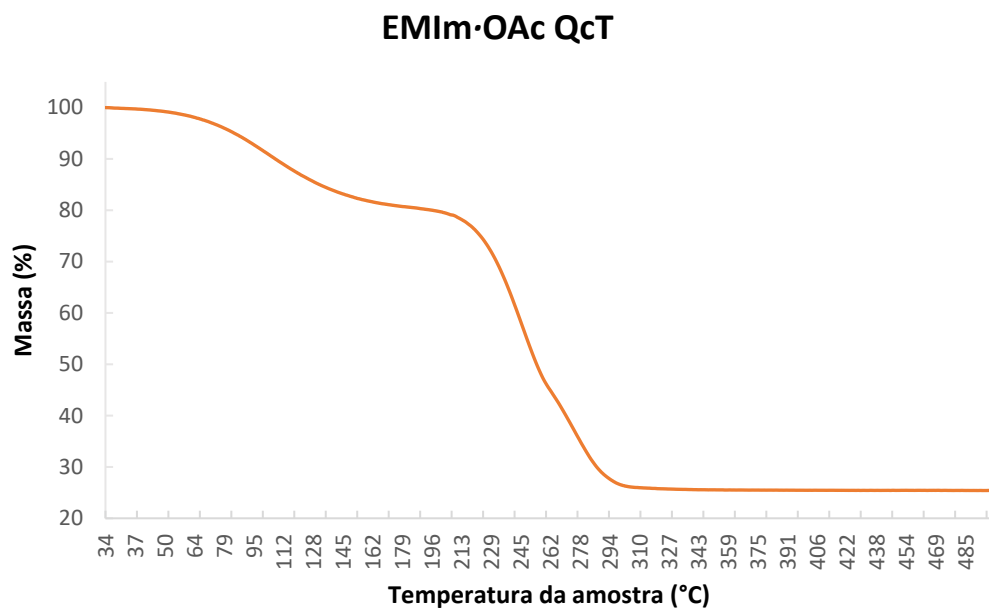


Figura C 4: Curva de TGA do EMIm·OAc[QcT_{3%}].

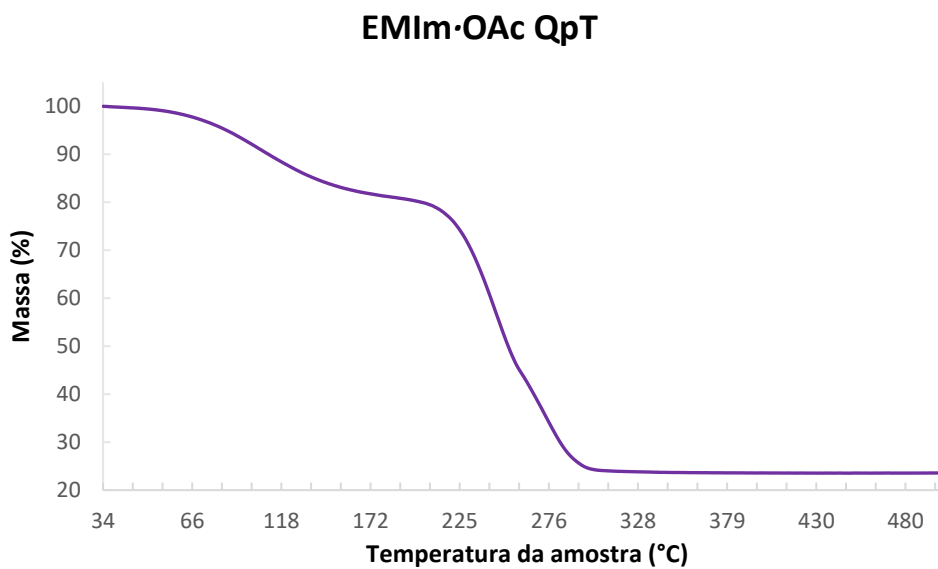


Figura C 5: Curva de TGA do EMIm·OAc[QpT_{3%}].

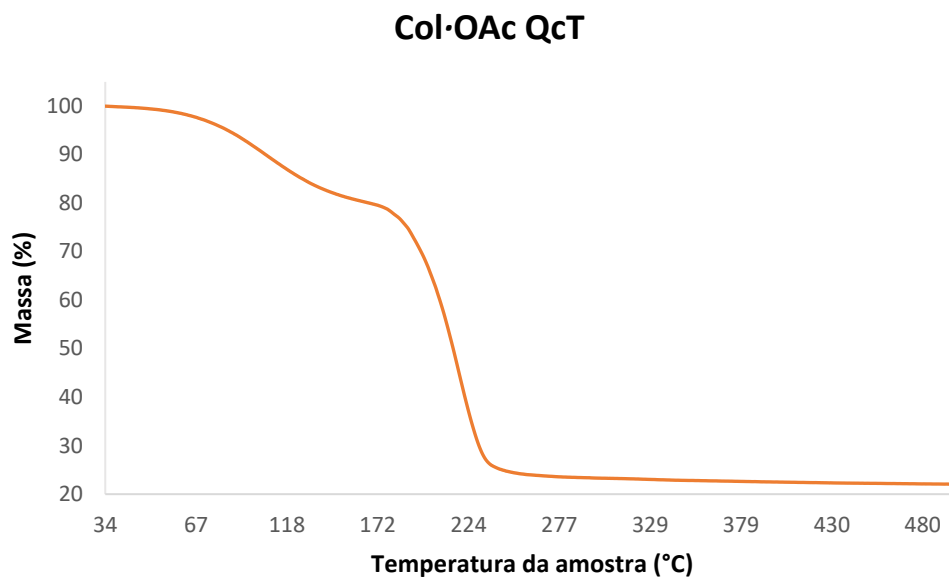


Figura C 6: Curva de TGA do Col·OAc[QcT_{3%}].

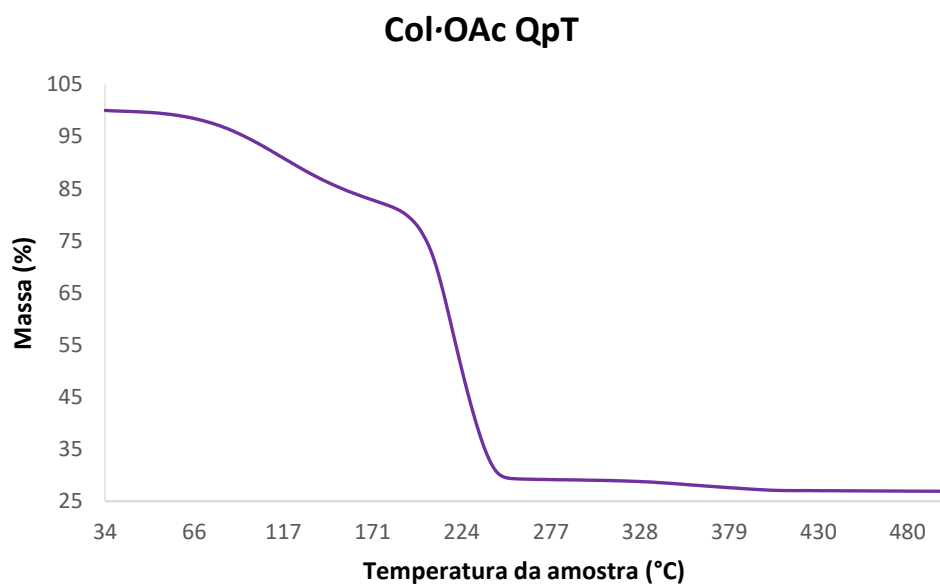


Figura C 7: Curva de TGA do Col·OAc[QpT_{3%}].

Anexos D- Espectros de Ressonância Magnética Nuclear (RMN ^{13}C)

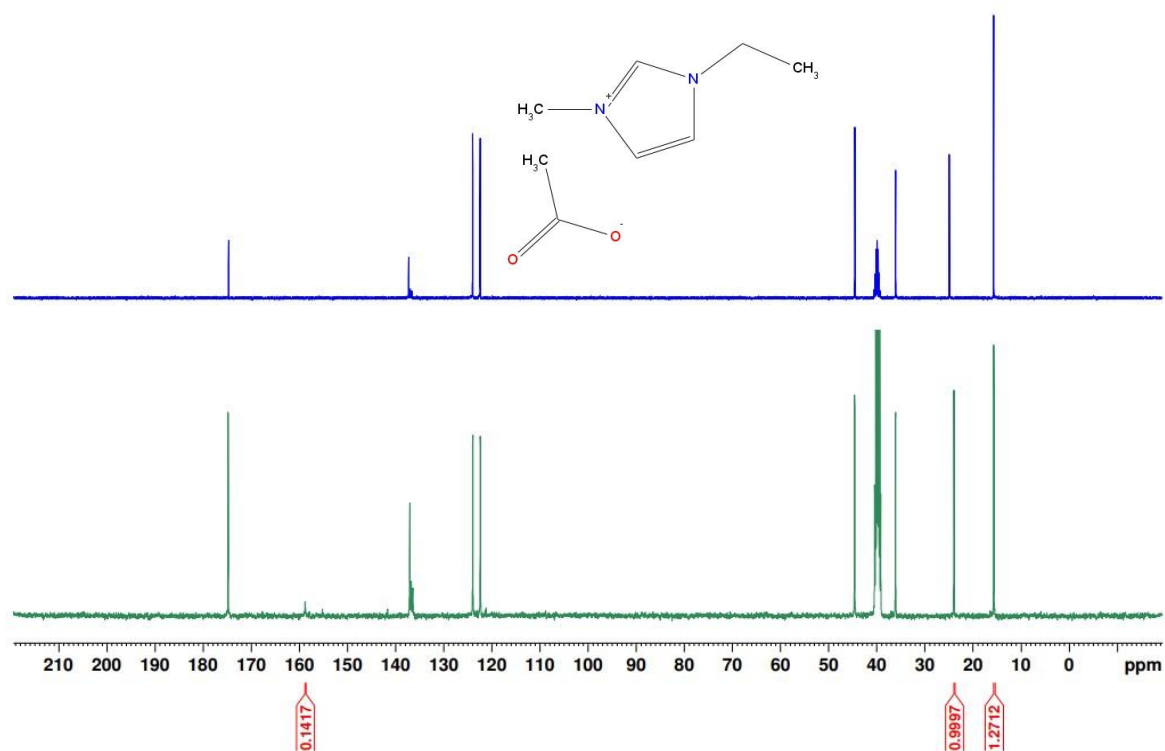


Figura D 1: Espectro de RMN de ^{13}C (100 MHz) do LI EMIm·OAc sem CO_2 (superior-azul) e com CO_2 (inferior-verde).

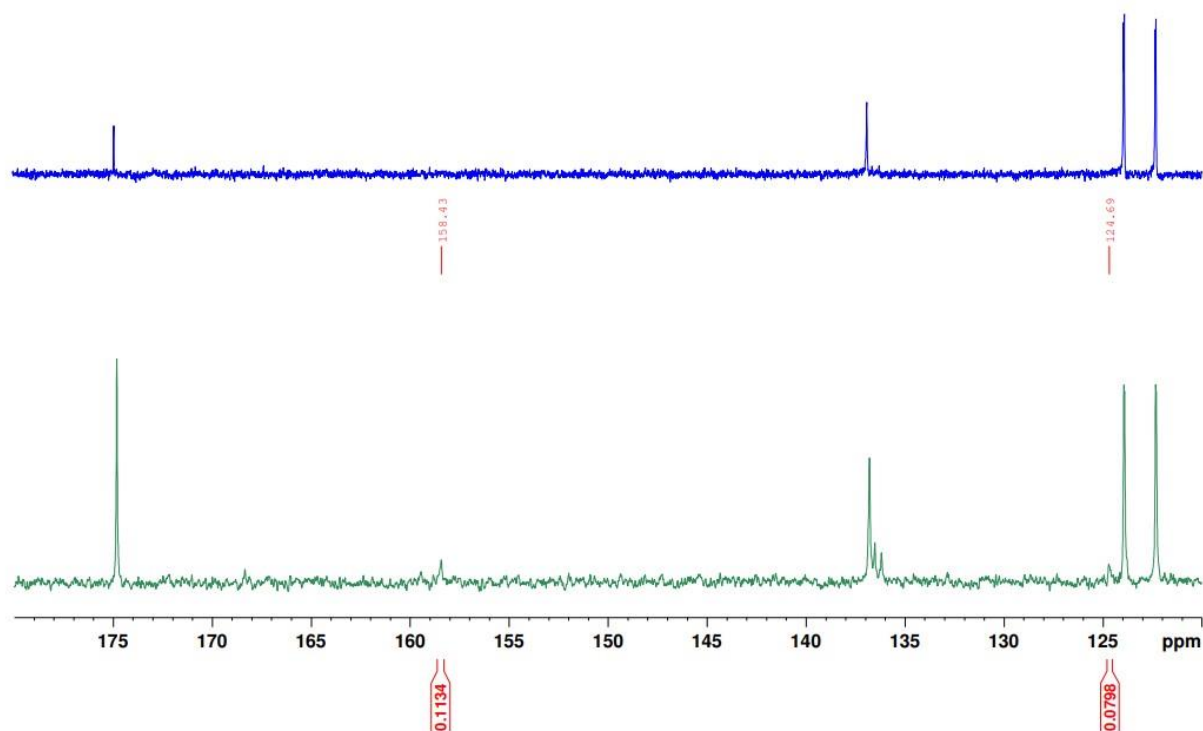


Figura D 2: Espectro de RMN de ^{13}C (100 MHz) do EMIm·OAc[QcT3%] sem CO_2 (superior-azul) e com CO_2 (inferior-verde).

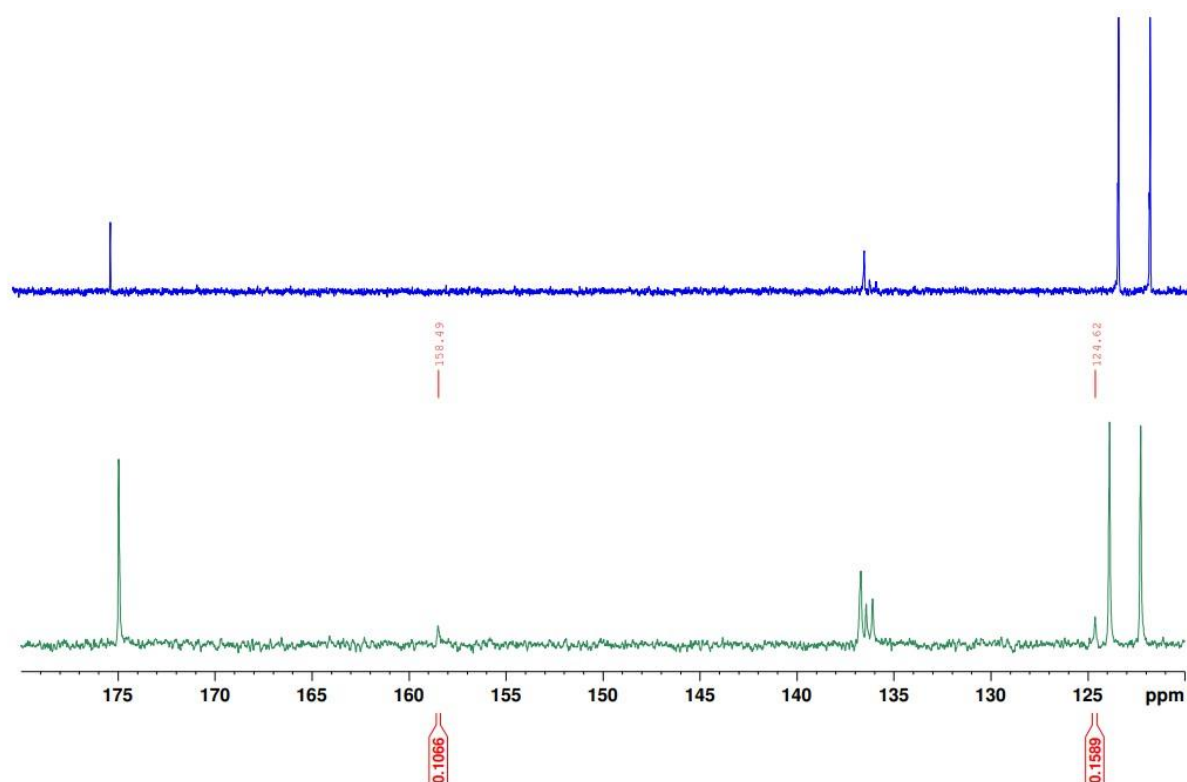


Figura D 3: Espectro de RMN de ^{13}C (100 MHz) do EMIm·OAc[QpT3%] sem CO_2 (superior-azul) e com CO_2 (inferior-verde).

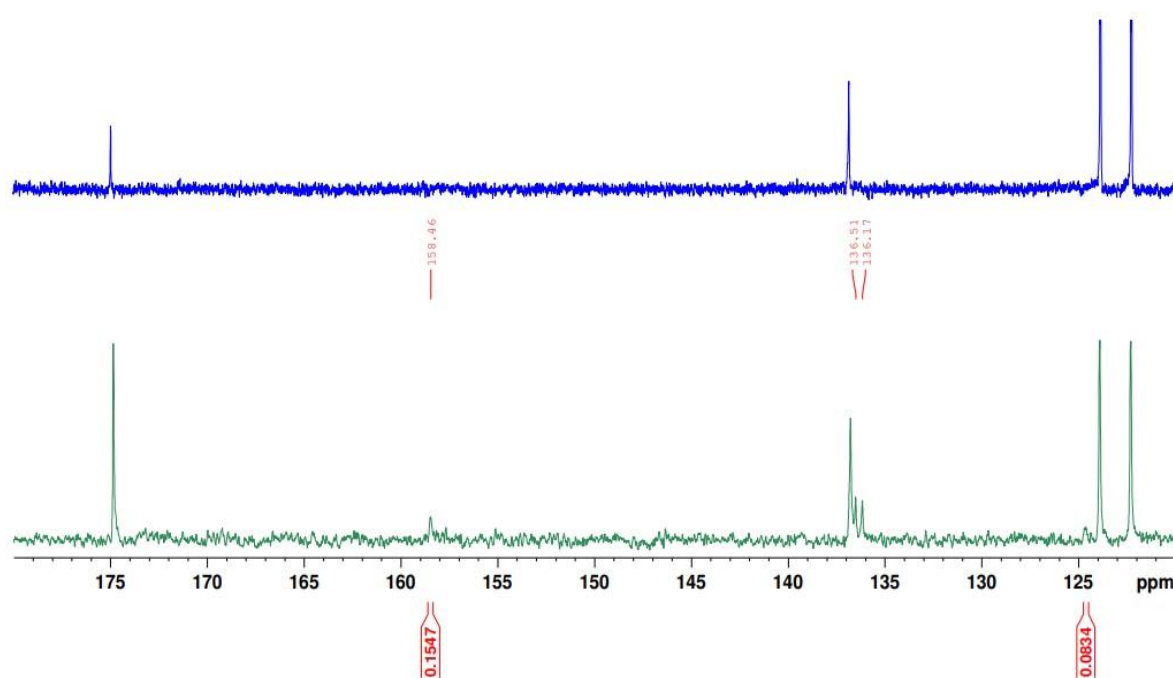


Figura D 4: Espectro de RMN de ^{13}C (100 MHz) do EMIm·OAc[Qo3%] sem CO_2 (superior-azul) e com CO_2 (inferior-verde).

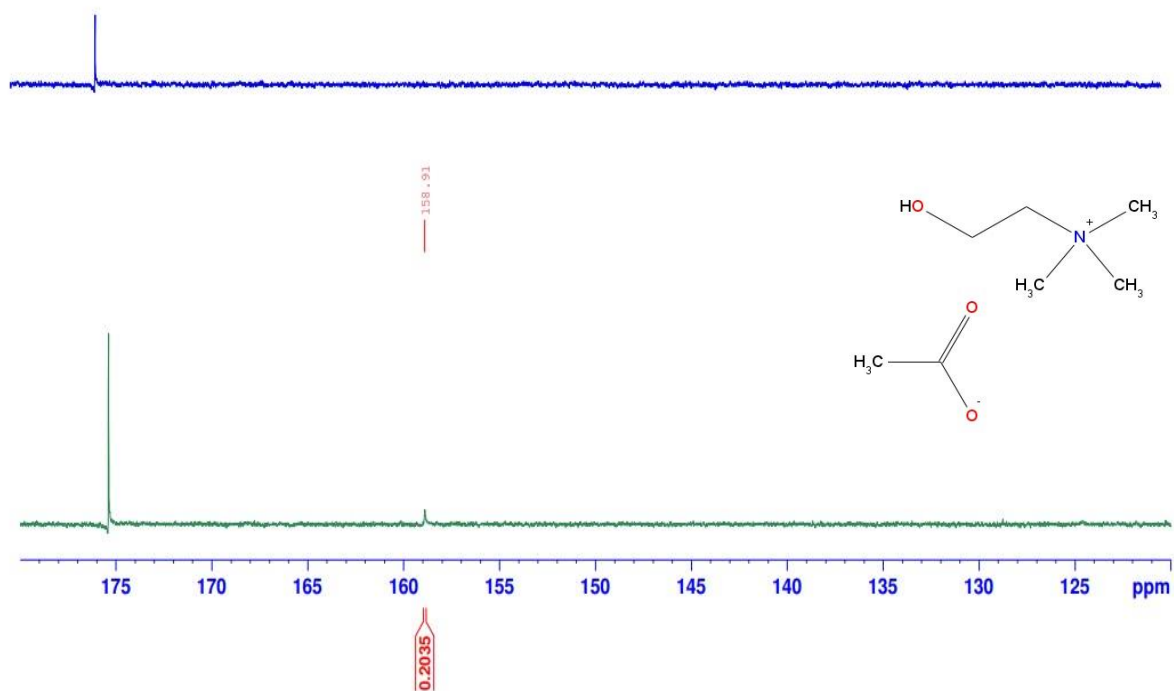


Figura D 5: Espectro de RMN de ^{13}C (100 MHz) do LI Col·OAc sem CO₂ (superior-azul) e com CO₂ (inferior-verde).

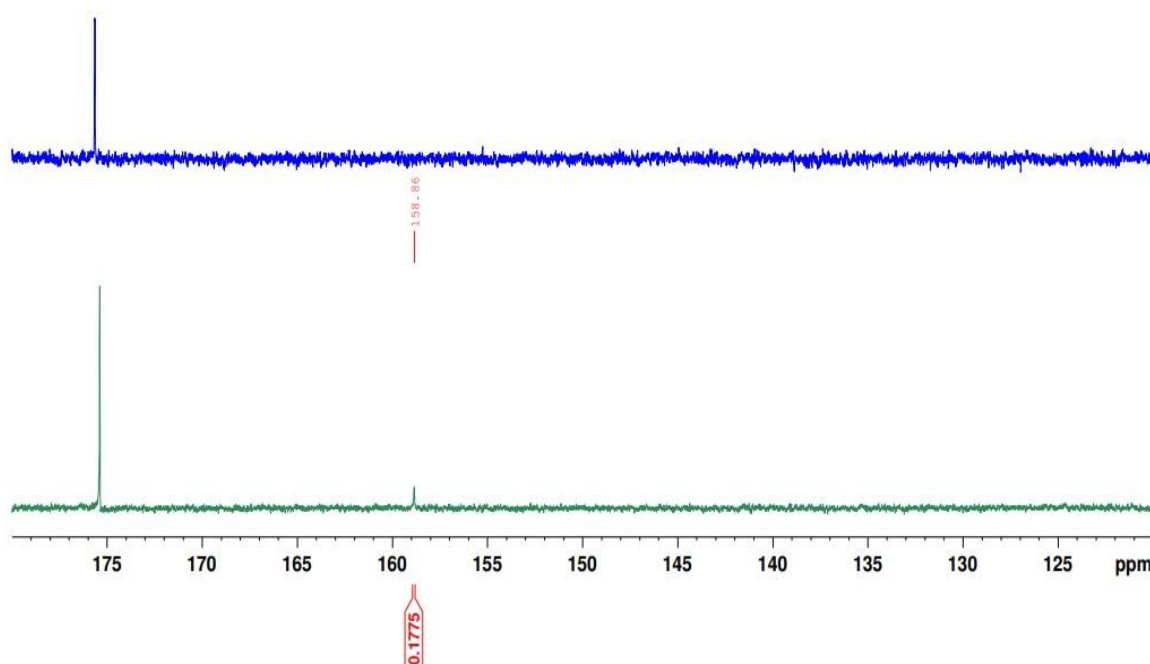


Figura D 6: Espectro de RMN de ^{13}C (100 MHz) do Col·OAc[QcT3%] sem CO₂ (superior-azul) e com CO₂ (inferior-verde).

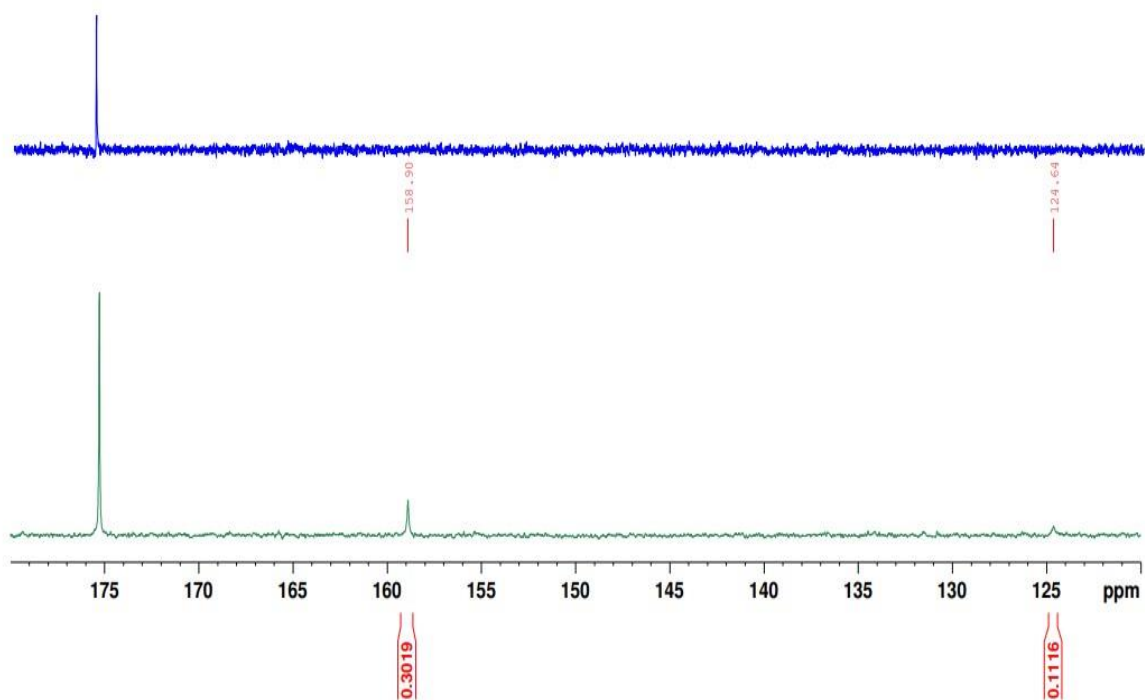


Figura D 7: Espectro de RMN de ^{13}C (100 MHz) do Col·OAc[QpT3%] sem CO_2 (superior-azul) e com CO_2 (inferior-verde).

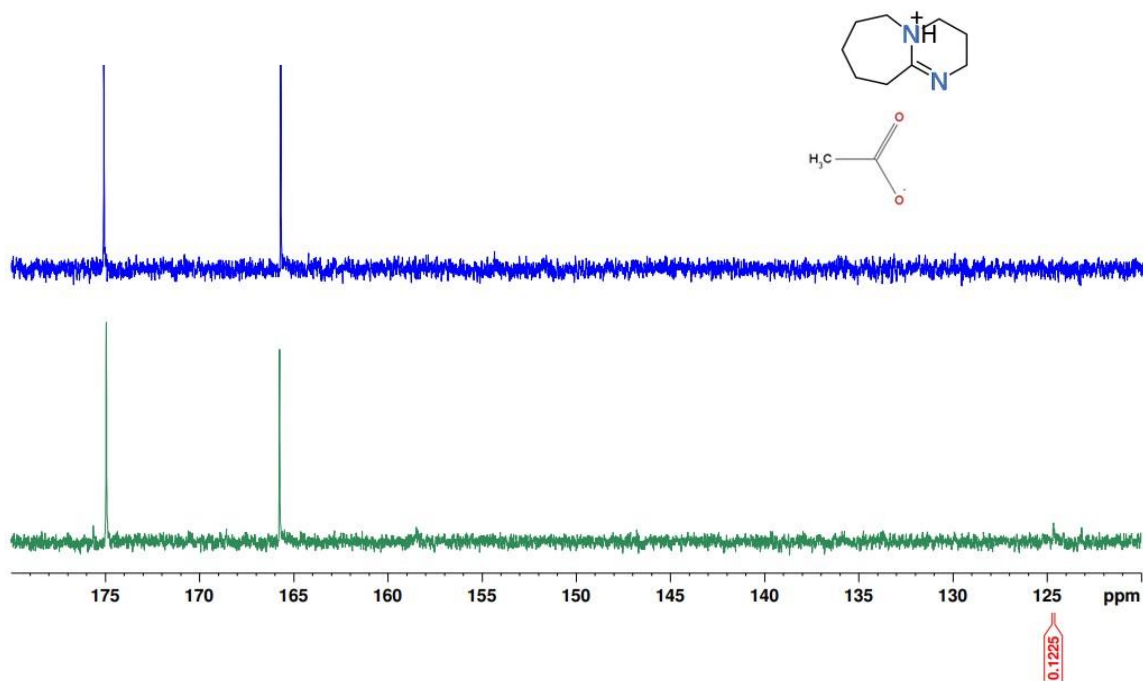


Figura D 8: Espectro de RMN de ^{13}C (100 MHz) do LI DBUH·OAc sem CO_2 (superior-azul) e com CO_2 (inferior-verde).

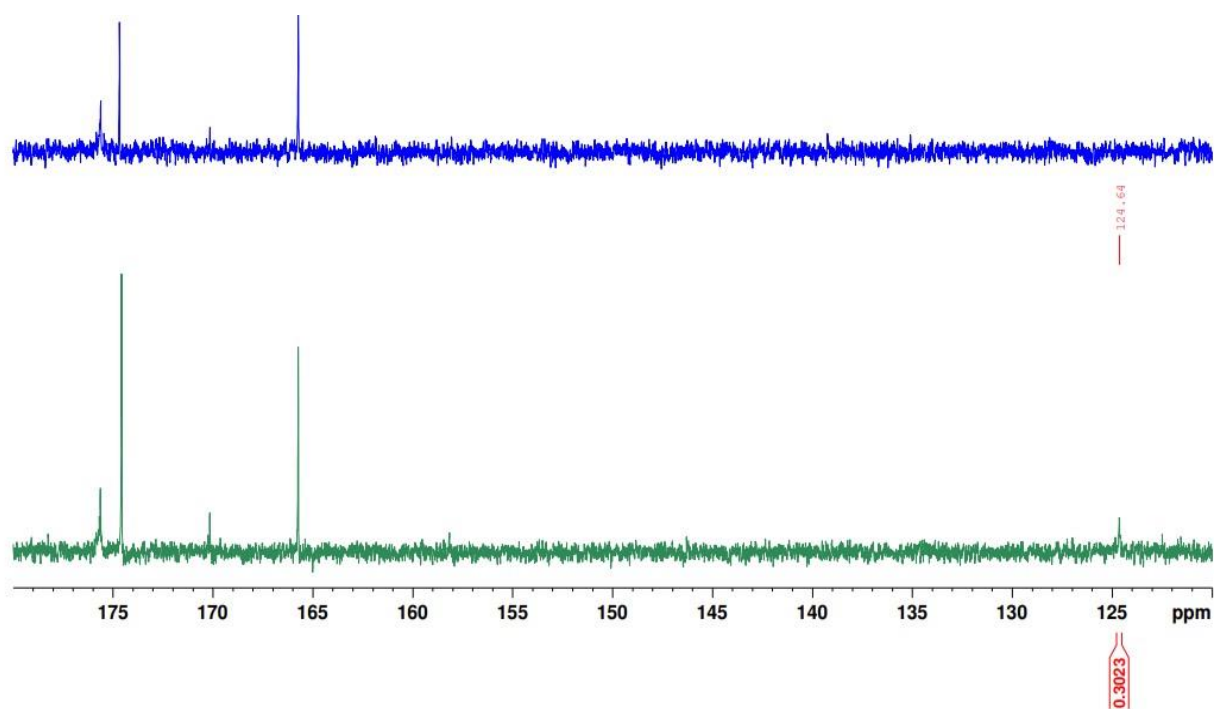


Figura D 9: Espectro de RMN de ^{13}C (100 MHz) do DBUH·OAc[QcT3%] sem CO_2 (superior-azul) e com CO_2 (inferior-verde).

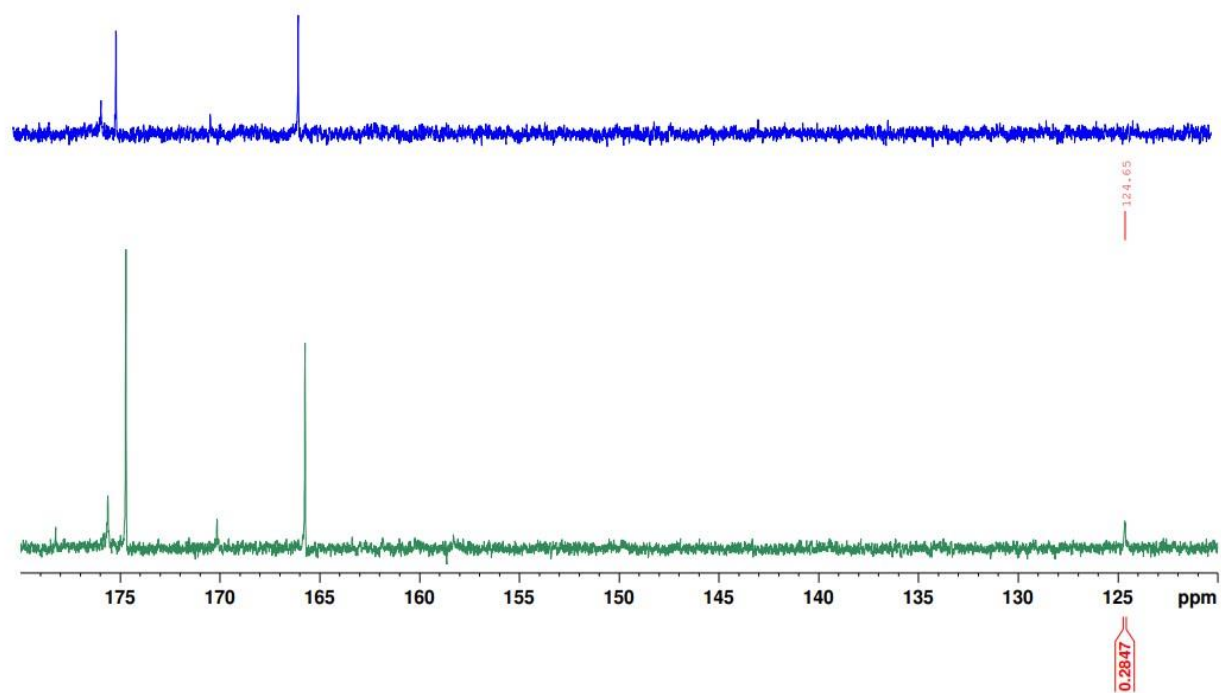


Figura D 10: Espectro de RMN de ^{13}C (100 MHz) do DBUH·OAc[QpT3%] sem CO_2 (superior-azul) e com CO_2 (inferior-verde).

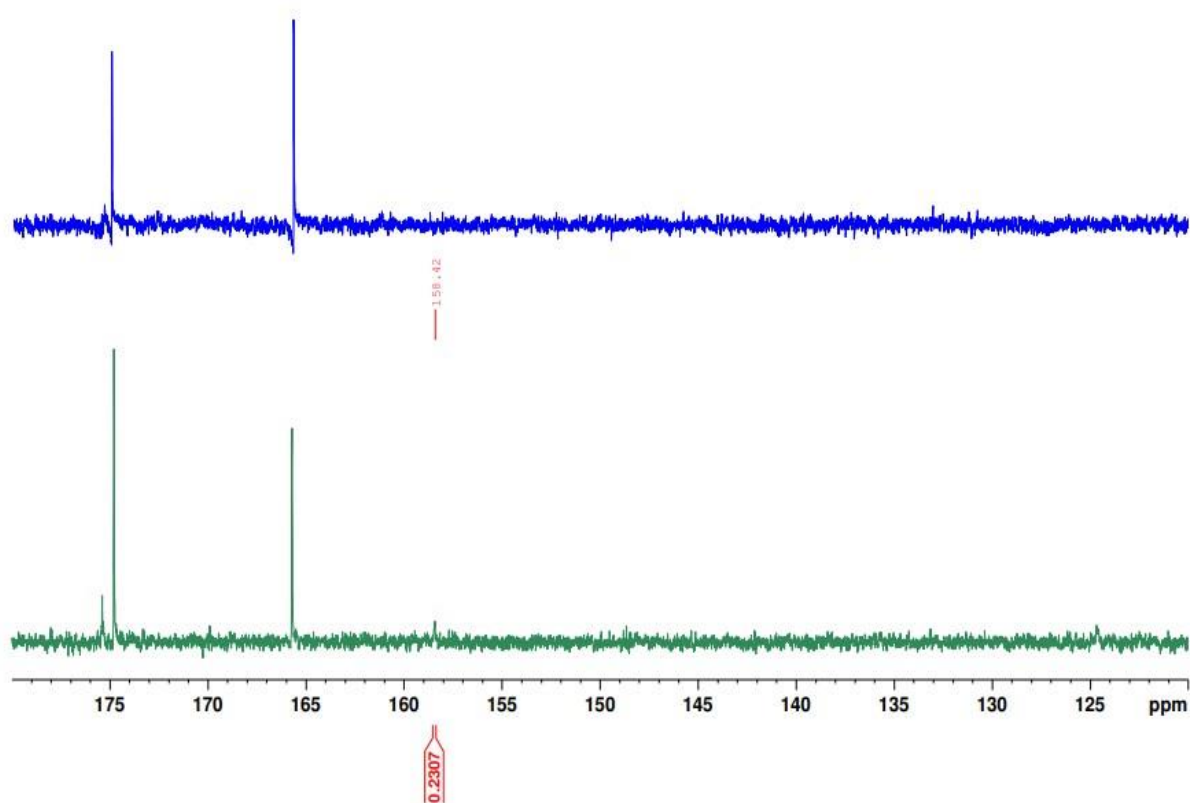


Figura D 11: Espectro de RMN de ^{13}C (100 MHz) do $\text{DBUH}\cdot\text{OAc}[\text{Qo}3\%]$ sem CO_2 (superior-azul) e com CO_2 (inferior-verde).

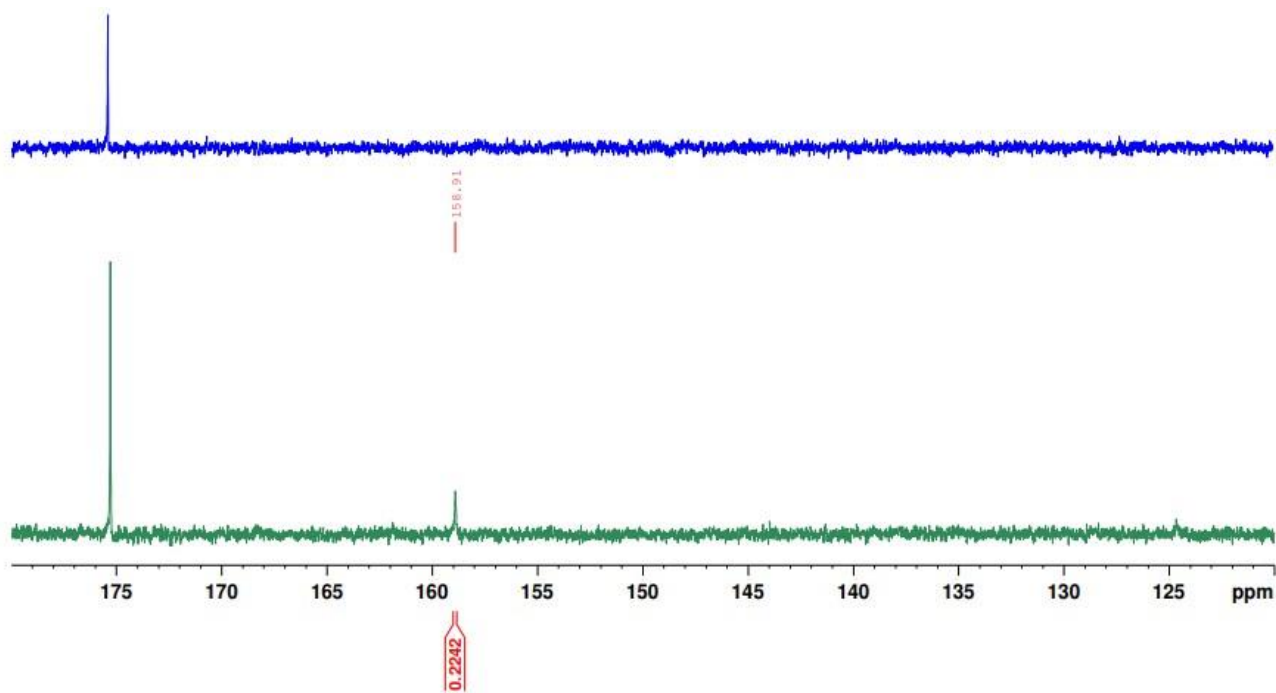


Figura D 12: Espectro de RMN de ^{13}C (100 MHz) do $\text{Col}\cdot\text{OAc}[\text{QpT}4\%]$ sem CO_2 (superior-azul) e com CO_2 (inferior-verde).

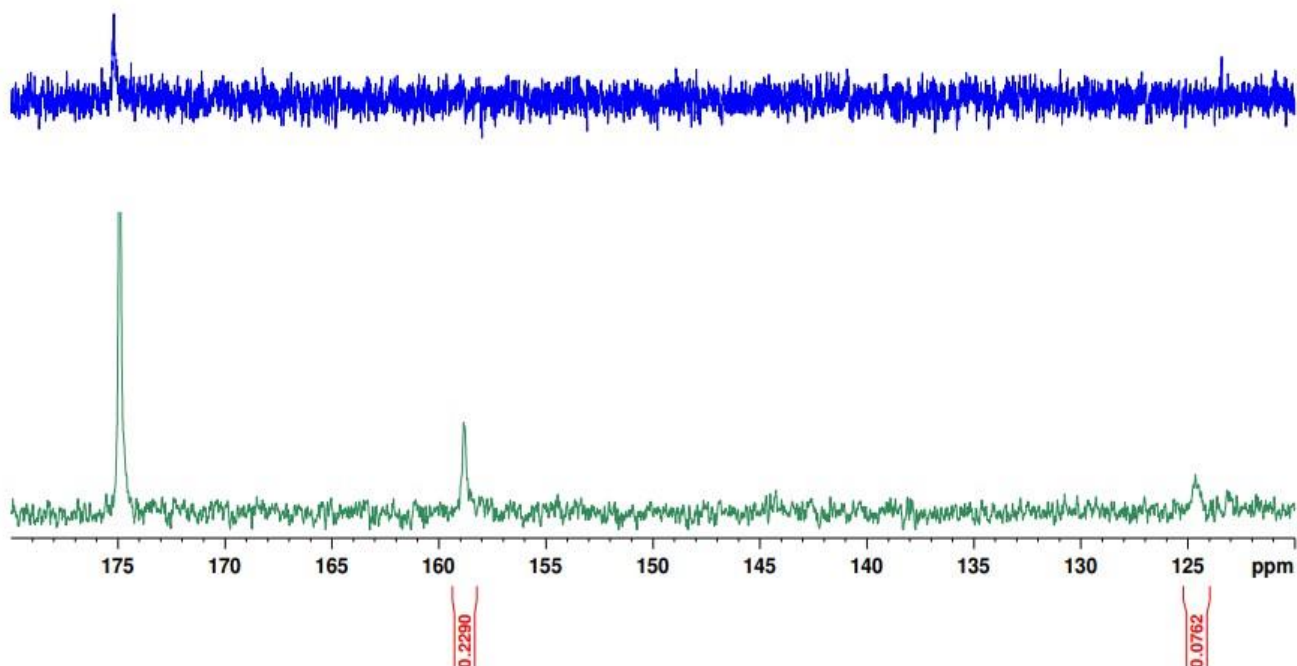


Figura D 13: Espectro de RMN de ^{13}C (100 MHz) do Col-OAc[QpT5%] sem CO_2 (superior-azul) e com CO_2 (inferior-verde).

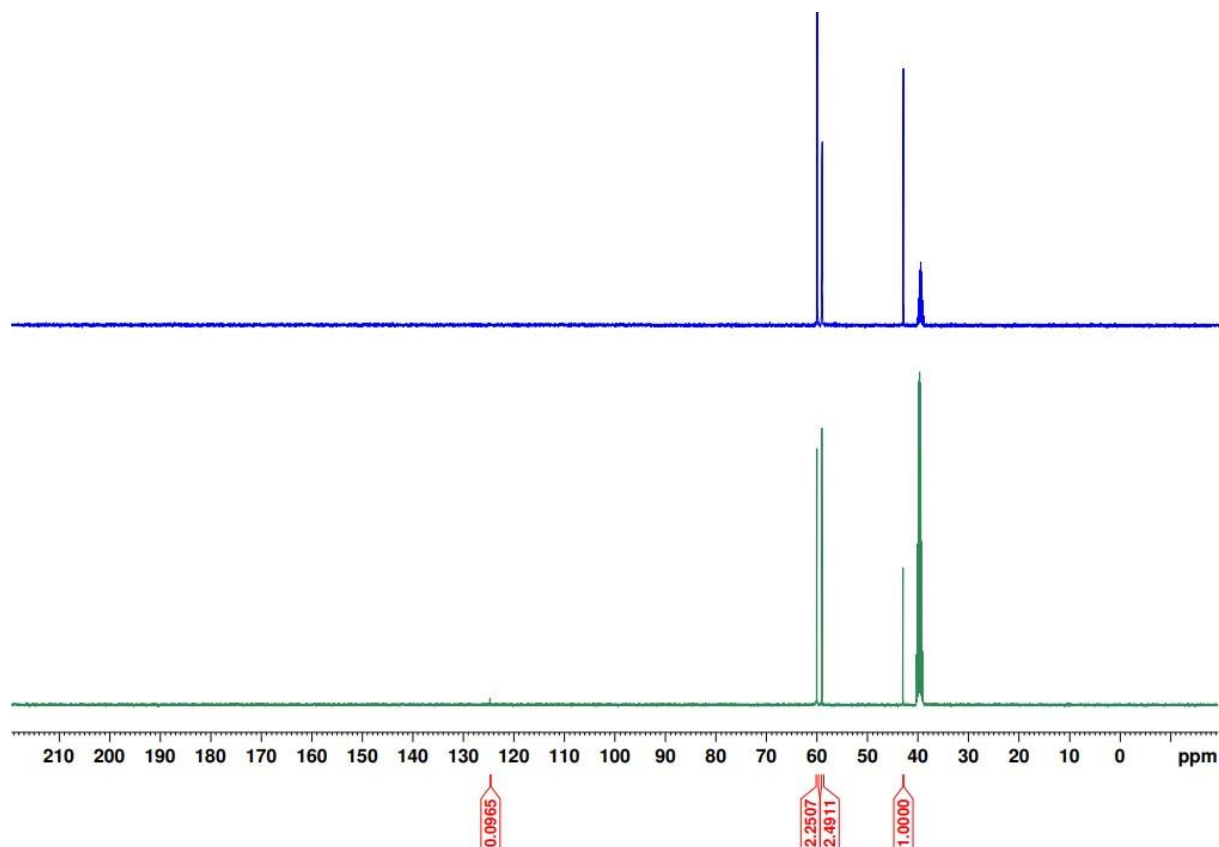


Figura D 14: Espectro de RMN de ^{13}C (100 MHz) da amina MDEA sem CO_2 (superior-azul) e com CO_2 (inferior-verde).

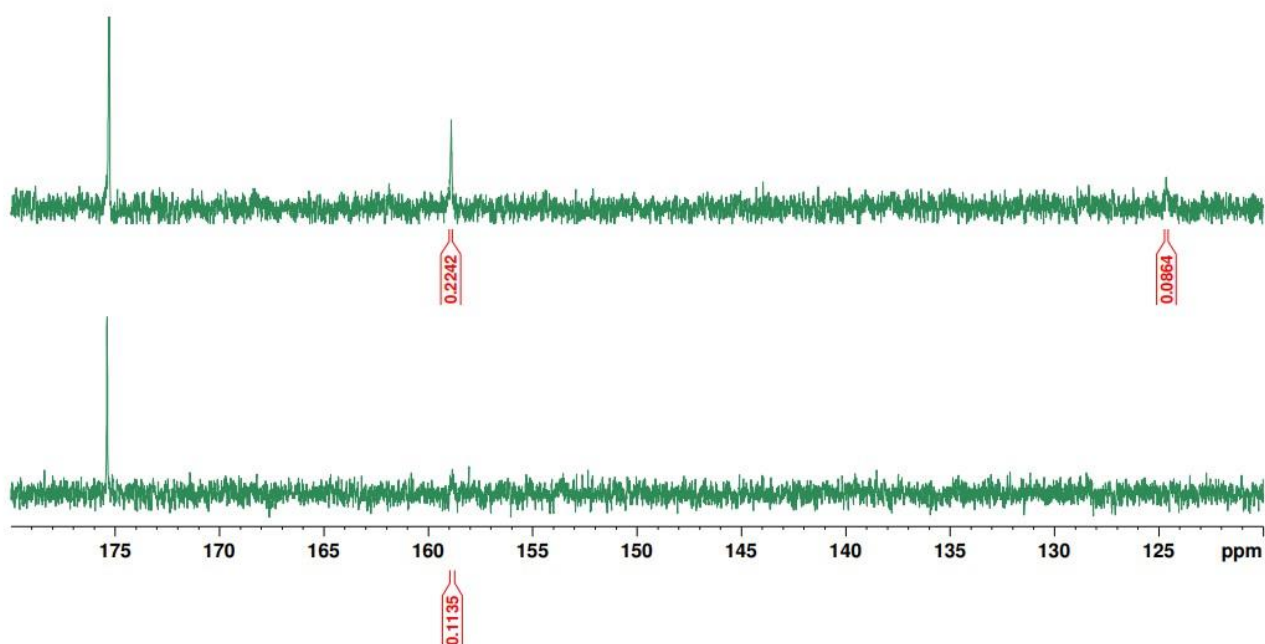


Figura D 15: Espectro de RMN de ^{13}C (100 MHz) do Col·OAc[QpT4%] com CO_2 (superior) e com CO_2 ao fim de 1 mês (inferior).

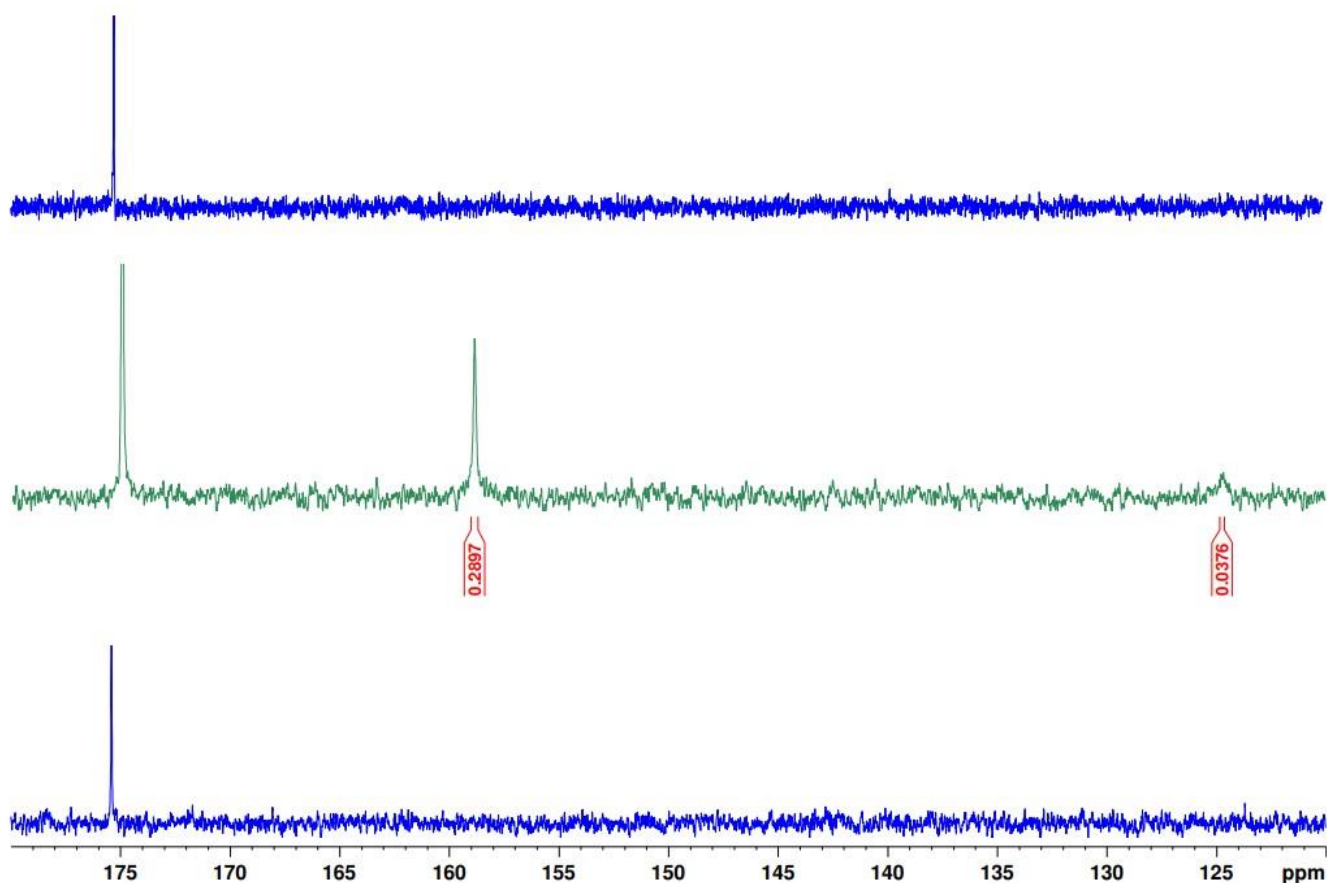


Figura D 16: Espectro de RMN de ^{13}C (100 MHz) da primeira dessorção do Col·OAc[QpT3%] (superior-azul), segunda borbulhamento de CO_2 (meio-verde) e segunda dessorção (inferior-azul).

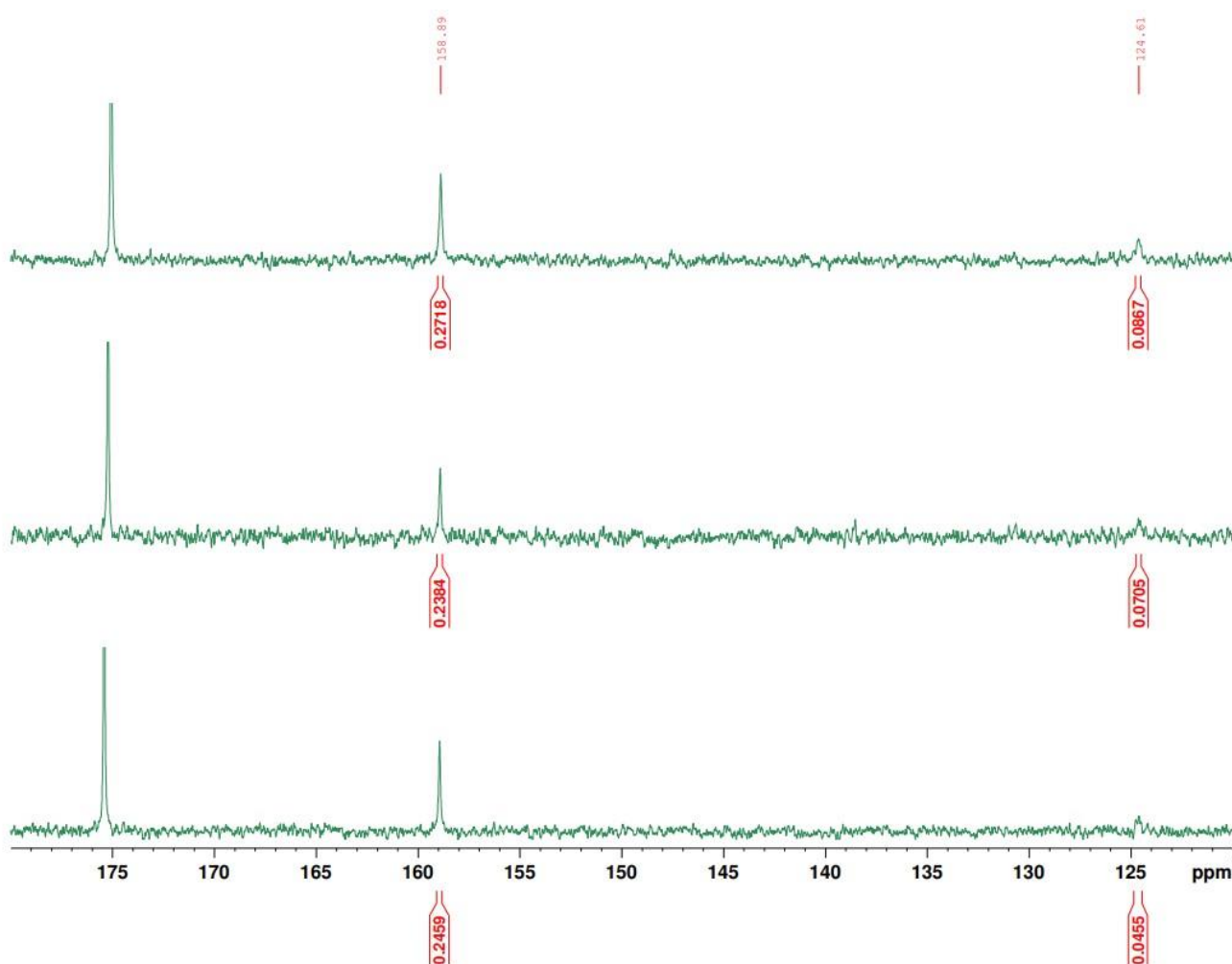


Figura D 17: Espectro de RMN de ^{13}C (100 MHz) da terceira borbulhamento de CO_2 do Col·OAc[QpT3%] (superior), quarta borbulhamento de CO_2 ao (meio) e quinta borbulhamento de CO_2 (inferior).

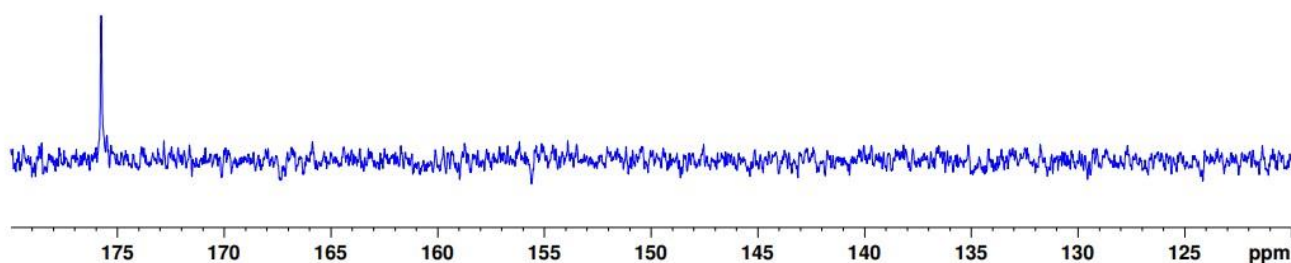


Figura D 18: Espectro de RMN de ^{13}C (100 MHz) da quinta dessorção do Col·OAc[QpT3%]

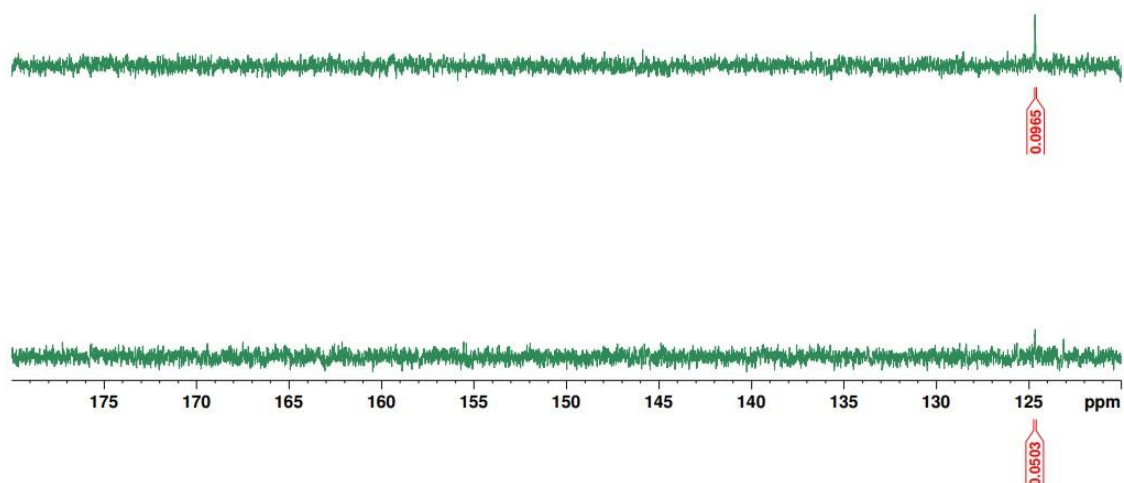


Figura D 19: Espectro de RMN de ^{13}C (100 MHz) da amina MDEA ao fim de 1 mês.

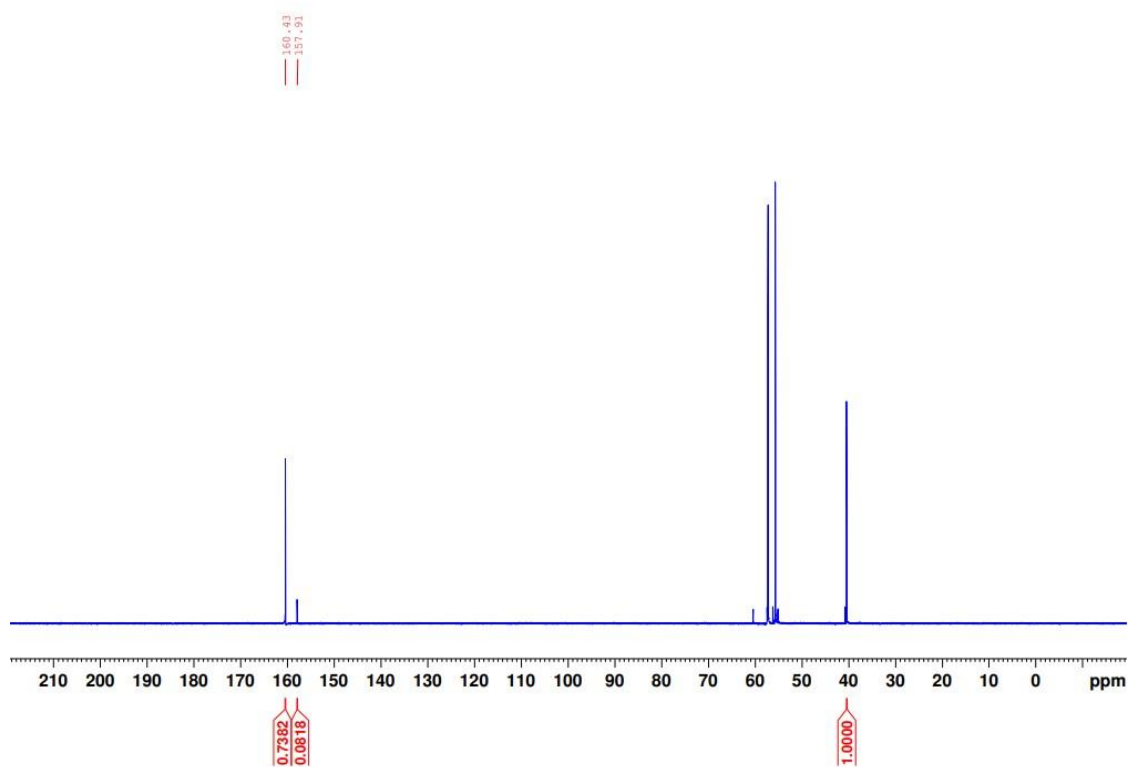


Figura D 20: Espectro de RMN de ^{13}C (100 MHz) da amina MDEA após a dessorção com N_2 .