

# 12º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



## TÍTULO DO TRABALHO:

COMPORTAMENTO DE FASE E MODELAGEM TERMODINÂMICA DE SOLVENTES EUTÉTICOS PROFUNDOS E DIÓXIDO DE CARBONO A ALTAS PRESSÕES

## AUTORES:

Fernanda Paludetto Pelaquim<sup>1</sup>, Klebson Santos<sup>2,3</sup>, Irede Angela Lucini Dalmolin<sup>4</sup>, Elton Franceschi<sup>2,3</sup>, Gustavo Rodrigues Borges<sup>2,3</sup>, Claudio Dariva<sup>2,3</sup>, Mariana Conceição da Costa<sup>1\*</sup>.

## INSTITUIÇÃO:

<sup>1</sup>Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, <sup>2</sup>Núcleo de Estudos em Sistemas Coloidais, Instituto de Tecnologia e Pesquisa, <sup>3</sup>Programa de Engenharia de Processos, Universidade Tiradentes, <sup>4</sup>Departamento Acadêmico de Engenharia, Universidade Tecnológica Federal do Paraná

## COMPORTAMENTO DE FASE E MODELAGEM TERMODINÂMICA DE SOLVENTES EUTÉTICOS PROFUNDOS E DIÓXIDO DE CARBONO A ALTAS PRESSÕES

### Resumo

Nas últimas duas décadas, o clima global tem sofrido mudanças severas, principalmente devido aos gases de efeito estufa liberados na atmosfera, com o CO<sub>2</sub> sendo o principal contribuinte para o aquecimento global e mudanças climáticas. Encontrar métodos eficazes para evitar a liberação de grandes quantidades de CO<sub>2</sub> na atmosfera é, portanto, de extrema importância. A captura e armazenamento de carbono (CCS) é uma tecnologia chave para reduzir essas emissões. A técnica mais comum de CCS é a absorção, geralmente utilizando um solvente líquido regenerável, como a monoetanolamina. No entanto, esse solvente apresenta desvantagens como degradação, alta volatilidade, toxicidade e corrosão dos equipamentos, exigindo o desenvolvimento de novos solventes eficientes, de baixo custo e sustentáveis. Os Solventes Eutéticos Profundos (DESs) surgem como uma alternativa promissora, devido à sua alta estabilidade térmica, baixa pressão de vapor, baixo custo e não toxicidade. A captura de CO<sub>2</sub> por DESs tem sido amplamente estudada em pressão atmosférica, mas há uma limitação nos dados disponíveis sobre equilíbrio de fase em altas pressões. Portanto, este estudo teve como objetivo determinar a solubilidade de CO<sub>2</sub> em dois DESs sob altas pressões. As medições foram realizadas utilizando cloreto de colina (ChCl) como HBA e 1,3 propanodiol (PD) e glicerol (GLY) como HBDs, em quatro temperaturas (entre 298,15 e 333,15 K) e pressões entre 0,1 e 26 MPa. Os resultados mostraram que a solubilidade do CO<sub>2</sub> nos DESs aumentou com o aumento da pressão e diminuiu com o aumento da temperatura, indicando maiores solubilidades em altas pressões e baixas temperaturas. A diminuição da solubilidade com o aumento da temperatura deve-se à redução das forças intermoleculares, aumentando a taxa de escape da solução e favorecendo a dessorção. Os DESs estudados absorveram pequenas quantidades de CO<sub>2</sub> (máximo de 0,20 mol CO<sub>2</sub>/mol DES), devido à alta viscosidade dos DESs, que dificulta a transferência de massa, e às fortes ligações de hidrogênio intermoleculares entre HBA e HBD. Os diagramas de fase sólido-líquido dos DESs estudados exibiram um comportamento quase ideal, criando uma forte interação entre os componentes e um pequeno volume livre, o que promove baixas solubilidades. As energias padrão de Gibbs calculadas foram positivas, indicando um processo não espontâneo. Com o aumento da temperatura, os valores positivos de  $\Delta_{dis}G$  tornaram-se mais altos, movendo o processo para um estado ainda menos espontâneo devido à baixa capacidade dos DESs de absorver CO<sub>2</sub> em altas temperaturas.

Palavras-chave: Solvente eutético profundo, solubilidade, diagrama de fases

### Abstract

Over the past two decades, the global climate has experienced severe changes, mainly due to greenhouse gases released into the atmosphere, with CO<sub>2</sub> being the principal contributor to global warming and climate change. Finding effective methods to prevent the release of large amounts of CO<sub>2</sub> into the atmosphere is therefore of utmost importance. Carbon capture and storage (CCS) is a key technology used to reduce these emissions. The most common CCS technique is absorption, usually employing a regenerable liquid solvent like monoethanolamine. However, this solvent presents disadvantages such

as degradation, high volatility, toxicity, and equipment corrosion, necessitating the development of new efficient, low-cost, and sustainable solvents. Deep Eutectic Solvents (DESs) have emerged as a promising alternative due to their high thermal stability, low vapor pressure, low cost, and non-toxicity. The capture of CO<sub>2</sub> by DESs has been extensively studied at atmospheric pressure, but there is a limitation in the available data on phase equilibrium at high pressures. Therefore, this study aimed to determine the solubility of CO<sub>2</sub> in two DESs at high pressures. Measurements were carried out using choline chloride (ChCl) as HBA and 1,3-propanediol (PD) and glycerol (GLY) as HBDs, at four temperatures (between 298.15 and 333.15 K) and pressures ranging from 0.1 to 26 MPa. The results showed that the solubility of CO<sub>2</sub> in DESs increased with increasing pressure and decreased with increasing temperature, indicating higher solubilities at high pressures and low temperatures. The decrease in solubility with increasing temperature is due to the reduction of intermolecular forces, increasing the rate of escape from the solution and favoring desorption. The studied DESs absorbed small amounts of CO<sub>2</sub> (a maximum of 0.20 mol CO<sub>2</sub>/mol DES) due to the high viscosity of DESs, which hinders mass transfer, and the strong intermolecular hydrogen bonds between HBA and HBD. The solid-liquid phase diagrams of the studied DESs exhibited almost ideal behavior, creating a strong interaction between components and a small free volume, which promotes low solubilities. The standard Gibbs energies calculated were positive, indicating a non-spontaneous process. With increasing temperature, the positive values of  $\Delta_{dis}G$  became higher, shifting the process to a more non-spontaneous state due to the low capacity of DESs to absorb CO<sub>2</sub> at high temperatures.

Keywords: Deep eutectic solvents, solubility, phase diagrams

## Introdução

Nos últimos anos, os Solventes Eutéticos Profundos (DESs) tornaram-se candidatos adequados para atuar em várias aplicações na indústria química devido ao seu grande potencial como solvente, especialmente na química verde (Smith, Abbott e Ryder, 2014). O interesse por esses componentes se deve à sua alta estabilidade térmica, ampla faixa líquida, baixa pressão de vapor e volatilidade. Além disso, eles são geralmente solventes ajustáveis, baratos, não tóxicos, não inflamáveis, biodegradáveis e fáceis de preparar, pois não requerem etapas de purificação (Hansen *et al.*, 2021). Os DESs são uma mistura de dois ou mais componentes compostos por um aceitador de ligação de hidrogênio (HBA) e um doador de ligação de hidrogênio (HBD), no qual a temperatura do ponto eutético é inferior à temperatura de uma mistura líquida ideal, formando uma fase líquida homogênea (Martins, Pinho e Coutinho, 2019). Eles têm sido usados em inúmeros campos, no entanto, uma das aplicações mais interessantes é a absorção de gases, especialmente dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) (Haghighbakhsh *et al.*, 2021).

A dependência de recursos fósseis não renováveis resultou em um aumento constante na demanda global de energia. Assim, os hidrocarbonetos e, principalmente, o CO<sub>2</sub> produzido pela combustão incompleta na indústria levaram a eventos de mudanças climáticas globais com impacto negativo nos ecossistemas e no meio ambiente do planeta, tornando urgente a prevenção e controle da absorção de CO<sub>2</sub> (Pishro *et al.*, 2021). A captura e armazenamento de carbono (CCS) é a principal tecnologia utilizada para reduzir as emissões de CO<sub>2</sub>, o que se espera levar a uma redução de 24% das emissões totais até 2060. Transporte, compressão e armazenamento são etapas estabelecidas e tecnologicamente disponíveis, entretanto, a etapa de captura, que representa quase dois terços dos custos totais de CCS, é um obstáculo (Aravena *et al.*, 2022).

Embora os altos requisitos de energia para regeneração do solvente impactem nos custos, a absorção de CO<sub>2</sub> é a tecnologia mais amplamente utilizada para capturar o gás. Os fluidos químicos utilizados nesse processo são geralmente a monoetanolamina (MEA), que remove quimicamente o CO<sub>2</sub> de maneira eficiente, mas apresenta várias desvantagens, como degradação térmica, toxicidade, corrosão de equipamentos, poluição (Taib e Murugesan, 2012).

Portanto, é necessário o desenvolvimento e aplicação de novos solventes eficientes, de baixo custo e sustentáveis, como os DESs. Vários autores investigaram a solubilidade de CO<sub>2</sub> em diversos DESs, considerando diferentes combinações de HBAs e HBDs, chegando a 73 DESs estudados, de acordo com Haghbakhsh *et al.*, (2021) (Al-Bodour *et al.*, 2022; Haider *et al.*, 2020; Sarmad, Nikjoo e Mikkola, 2020). Embora o número de DESs investigados seja alto, não é significativo em comparação ao número de DESs descobertos até agora, que excede 300. Além disso, há também uma limitação nas faixas de temperatura e pressão estudadas nos trabalhos publicados, o que, junto ao número restrito de DESs estudados, se torna uma lacuna no estudo da solubilidade de CO<sub>2</sub>.

Este estudo visa expandir a literatura sobre a solubilidade de CO<sub>2</sub> em DESs em altas pressões. Assim, as medições de solubilidade de CO<sub>2</sub> em dois DESs foram realizadas utilizando uma célula de visualização de volume variável de alta pressão em quatro temperaturas de 298,15, 303,15, 318,15 e 333,15 K e pressões variando de 0,1 a 26 MPa. Os DESs selecionados foram compostos por ChCl como HBA e 1,3 propanodiol (PD) e glicerol (GLY) como HBDs. Além disso, os valores das energias livres padrão de Gibbs de dissolução foram calculados nas pressões e temperaturas estudadas.

### Metodologia

Primeiramente, os DESs foram preparados em sua composição eutética e, em trabalhos anteriores, já foram comprovados como Solventes Eutéticos Profundos (Silva *et al.*, 2020). O cloreto de colina (ChCl) foi selecionado como o HBA, e dois polialcoóis foram escolhidos como HBDs. Este procedimento foi conduzido seguindo a metodologia de aquecimento combinado com agitação proposta por (Abbott *et al.*, 2003).

A determinação experimental da solubilidade de CO<sub>2</sub> em DESs foi realizada utilizando uma célula de visualização de volume variável de alta pressão, um método amplamente empregado e confiável (Santos *et al.*, 2022). Para determinar o equilíbrio de fase entre os DESs e o CO<sub>2</sub>, o experimento foi realizado isotermicamente com o auxílio de duas bombas seringa. A primeira bomba continha o CO<sub>2</sub> que foi inserido juntamente com os DESs, e a segunda bomba com etanol para alimentar o inferior da célula. O uso de duas bombas foi necessário, pois algumas transições foram encontradas em pressões inferiores à pressão de vapor do CO<sub>2</sub>.

Inicialmente, as composições desejadas de CO<sub>2</sub> foram escolhidas e uma quantidade conhecida do componente menos volátil, o DES, foi colocada na conexão frontal da célula. A pressão foi então ajustada para 10 MPa e a temperatura para 278,15 K, e, ao atingir essas condições, o volume necessário de CO<sub>2</sub> foi lentamente adicionado à célula. O volume do solvente foi calculado com base na diferença no volume interno da bomba, a densidade nas condições desejadas foi obtida utilizando o método Thomson, Brobst e Hankinson, (1982) (HBT) e, com base nessas informações, a massa do solvente foi determinada.

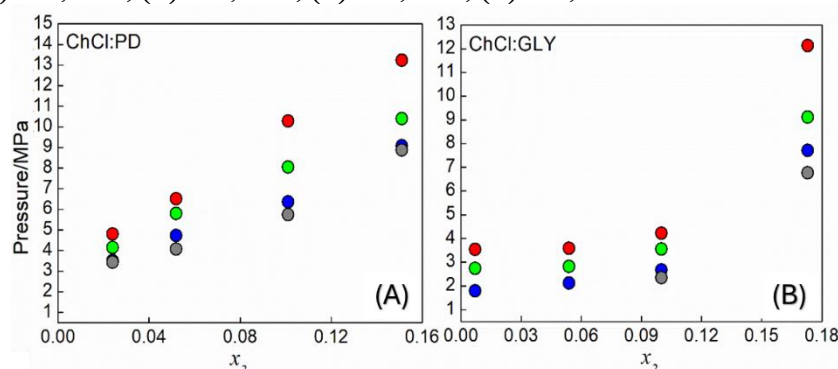
Finalmente, para a aquisição de dados, o sistema foi submetido à temperatura desejada, e a pressão da célula foi aumentada injetando etanol na parte traseira do pistão, até que uma única fase líquida fosse observada. A mistura foi então homogeneizada por pelo menos 4 horas através de agitação contínua para garantir a existência de uma fase. Após isso, a pressão foi reduzida lentamente e isotermicamente (0,3 a 0,5 MPa/min) até a formação de duas fases, ou seja, uma pressão de transição foi determinada a uma dada temperatura. Esse procedimento foi realizado em triplicata para cada temperatura e composição geral. Foi também possível determinar a energia de Gibbs ( $\Delta_{dis}G$ ) de acordo com a Equação 1, na qual  $P^0 = 0,1$  MPa:

$$\Delta_{dis}G = RT \ln \left( \frac{H(T, P)}{P^0} \right) \quad (1)$$

## Resultados e Discussão

Os dados experimentais de solubilidade de CO<sub>2</sub> em dois DESs foram medidos a 298,15, 303,15, 318,15 e 333,15 K sob pressões variando de 0,1 a 26 MPa. Apenas uma razão molar de cada DES foi escolhida, respeitando sua composição eutética. Cada ponto de dados foi repetido três vezes; no entanto, devido à natureza do aparato experimental, repetir a exata razão molar não é possível. Todos os dados experimentais estão representados na Figura 1 e apresentados nas Tabelas 1 – 2.

**Figura 1.** Isotermas de solubilidade de CO<sub>2</sub> (2) em (A) ChCl:PD (1); (B) ChCl:GLY. Os símbolos representam (●) 298,15 K; (●) 303,15 K; (●) 318,15 K; (●) 333,15 K.



**Tabela 1.** Equilíbrio de vapor-líquido isotérmico (VLE) do sistema ChCl:PD (1) + CO<sub>2</sub> (2) em quatro temperaturas.

| 298,15 K |                | 303,15 K |                | 318,15 K |                | 333,15 K |                |
|----------|----------------|----------|----------------|----------|----------------|----------|----------------|
| P (MPa)  | x <sub>2</sub> | P (MPa)  | x <sub>2</sub> | P (MPa)  | x <sub>2</sub> | P (MPa)  | x <sub>2</sub> |
| 3,43     | 0,02           | 3,50     | 0,02           | 4,15     | 0,02           | 4,80     | 0,02           |
| 4,07     | 0,05           | 4,73     | 0,05           | 5,79     | 0,05           | 6,51     | 0,05           |
| 5,75     | 0,10           | 6,37     | 0,10           | 8,05     | 0,10           | 10,28    | 0,10           |
| 8,88     | 0,15           | 9,08     | 0,15           | 10,40    | 0,15           | 13,23    | 0,15           |

**Tabela 2.** Equilíbrio de vapor-líquido isotérmico (VLE) do sistema ChCl:GLY (1) + CO<sub>2</sub> (2) em quatro temperaturas.

| 298,15 K |                | 303,15 K |                | 318,15 K |                | 333,15 K |                |
|----------|----------------|----------|----------------|----------|----------------|----------|----------------|
| P (MPa)  | x <sub>2</sub> | P (MPa)  | x <sub>2</sub> | P (MPa)  | x <sub>2</sub> | P (MPa)  | x <sub>2</sub> |
|          | 0,01           | 1,80     | 0,01           | 2,74     | 0,01           | 3,54     | 0,01           |
|          | 0,05           | 2,12     | 0,05           | 2,82     | 0,05           | 3,58     | 0,05           |
| 2,35     | 0,10           | 2,67     | 0,10           | 3,56     | 0,10           | 4,22     | 0,10           |
| 6,77     | 0,17           | 7,72     | 0,17           | 9,11     | 0,17           | 12,13    | 0,17           |

A solubilidade do CO<sub>2</sub> nos dois DESs tende a aumentar com o aumento da pressão e a diminuir com o aumento da temperatura, portanto, maiores solubilidades são obtidas em altas pressões e baixas temperaturas. Essa tendência era esperada e é semelhante a vários trabalhos relatados na literatura (Aboshatta e Magueijo, 2021; Pishro *et al.*, 2021). Em relação à temperatura, a solubilidade diminui provavelmente devido à redução nas forças de interação intermolecular, resultando em uma maior taxa de escape da solução. Além disso, em temperaturas mais altas, a dessorção do gás é favorecida, o que aumenta a quantidade de CO<sub>2</sub> dessorvido e reduz a quantidade absorvida.

É possível observar na Figura 1 que todos os DESs absorveram pequenas quantidades de CO<sub>2</sub>, com um máximo de 0,20 mol CO<sub>2</sub>/mol DES. Em valores superiores a esses, duas fases coexistem mesmo após cinco horas de homogeneização. Isso provavelmente se deve à alta viscosidade dos DESs, que dificulta o transporte de massa dentro da célula de visualização de volume variável de alta pressão, e as fortes ligações de hidrogênio intermoleculares entre HBA e HBD que resultam em uma menor solubilidade de CO<sub>2</sub>. Além disso, vários diagramas de fase sólido-líquido dos DESs, incluindo os deste estudo, exibem um comportamento quase ideal, levando a uma forte interação entre os componentes, ou seja, um pequeno volume livre, promovendo baixas solubilidades de CO<sub>2</sub>. Pode-se observar nas Tabelas 1 e 2 que, a 298,15 K, para algumas composições de CO<sub>2</sub>, a pressão de transição não foi observada devido à alta viscosidade e à fraca homogeneização.

A energia de Gibbs é um parâmetro importante para entender a solubilidade de gases em um solvente. Essa propriedade foi calculada e é apresentada na Tabela 3. As energias de Gibbs padrão foram calculadas e seus valores positivos indicam um processo não espontâneo de solubilidade de CO<sub>2</sub> em todos os DESs estudados. Com o aumento da temperatura, observa-se que os valores positivos de  $\Delta_{dis}G$  aumentam, movendo o processo para um estado mais não espontâneo, devido à baixa capacidade dos DESs de absorver CO<sub>2</sub> em altas temperaturas (Haghighbakhsh *et al.*, 2022).

**Tabela 3.** Valores calculados da constante da variação da energia de Gibbs para CO<sub>2</sub> – DESs.

| CO <sub>2</sub> – DES | Temperatura (K) | Pressão (MPa) | $\Delta_{dis}G$ (kJ.mol <sup>-1</sup> ) |
|-----------------------|-----------------|---------------|-----------------------------------------|
| ChCl:PD               | 333,15          | 4,80          | 17,30                                   |
|                       |                 | 6,51          | 14,67                                   |
|                       |                 | 10,28         | 11,13                                   |
|                       |                 | 13,23         | 8,41                                    |
|                       | 318,15          | 4,15          | 15,97                                   |
|                       |                 | 5,79          | 13,32                                   |
|                       |                 | 8,05          | 10,39                                   |
|                       |                 | 10,40         | 7,87                                    |
|                       | 303,15          | 3,50          | 14,72                                   |
|                       |                 | 4,73          | 12,24                                   |
|                       |                 | 6,37          | 9,61                                    |
|                       |                 | 9,08          | 6,65                                    |
|                       | 298,15          | 3,43          | 14,28                                   |
|                       |                 | 4,07          | 12,08                                   |
|                       |                 | 5,75          | 9,44                                    |
|                       |                 | 8,88          | 6,09                                    |
| ChCl:GLY              | 333,15          | 12,13         | 5,20                                    |
|                       |                 | 4,22          | 12,24                                   |
|                       |                 | 3,58          | 14,18                                   |
|                       |                 | 3,54          | 19,85                                   |

|        |      |       |
|--------|------|-------|
|        | 9,11 | 5,27  |
| 318,15 | 3,56 | 11,12 |
|        | 2,82 | 13,05 |
|        | 2,74 | 18,47 |
|        | 7,72 | 5,27  |
| 303,15 | 2,67 | 11,12 |
|        | 2,12 | 13,05 |
|        | 1,80 | 18,47 |
| 298,15 | 6,77 | 4,46  |
|        | 2,35 | 9,95  |

## Conclusões

Neste trabalho, a solubilidade de CO<sub>2</sub> em dois DESs (ChCl:PD e ChCl:GLY) foi determinada a 298,15, 303,15, 318,15 e 333,15 K para aprimorar a literatura sobre as propriedades termo físicas dos DESs. A energia de Gibbs padrão também foi calculada. Em todos os casos, a solubilidade de CO<sub>2</sub> aumentou com o aumento da pressão e diminuiu com o aumento da temperatura, como esperado, obtendo-se maiores solubilidades em altas pressões e baixas temperaturas. A energia de Gibbs concorda com esses resultados, apresentando valores positivos que indicam um processo não espontâneo de solubilidade, e que aumentam com o aumento da temperatura.

A quantidade de CO<sub>2</sub> absorvida em todos os DESs foi pequena, não ultrapassando 0,20 mol CO<sub>2</sub>/mol DES, provavelmente devido à alta viscosidade, que dificulta o transporte de massa, e ao comportamento quase ideal dos diagramas de fase sólido-líquido dos DESs. Comparando os resultados experimentais com os da literatura sobre a solubilidade de CO<sub>2</sub> em solventes mais comuns, a capacidade de absorção é até 1,5 vezes menor.

## Agradecimentos

Os autores agradecem à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP – 2018/19198-9 e 2014/21252-0), à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001, ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq – 306666/2020-0) e ao Fundo de Apoio ao Ensino, Pesquisa e Extensão (FAPEX/UNICAMP) pelo apoio financeiro. Os autores também agradecem ao Programa de Recursos Humanos da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (PRH-ANP).

## Referências Bibliográficas

- ABBOTT, A. P.; CAPPER, G.; DAVIES, D. L.; RASHEED, R. K.; TAMBYRAJAH, V. Novel solvent properties of choline chloride / urea mixtures. **The Royal Society of Chemistry**, v. 1, p. 70–71, 2003.
- ABOSHATTA, M.; MAGUEIJO, V. A comprehensive study of co<sub>2</sub> absorption and desorption by choline-chloride/levulinic-acid-based deep eutectic solvents. **Molecules**, v. 26, n. 18, 2021.
- AL-BODOUR, A.; ALOMARI, N.; GUTIÉRREZ, A.; APARICIO, S.; ATILHAN, M. High-pressure carbon dioxide solubility in terpene based deep eutectic solvents. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 10, n. 5, p. 108237, out. 2022.

ARAVENA, C.; LEE, D.; PARK, J.; YOO, Y. Characteristics of Deep eutectic solvents for CO<sub>2</sub> capture with Hydro effects for improvement of mass transfer. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 111, p. 337–345, jul. 2022.

HAGHBAKHSH, R.; KESHTKAR, M.; SHARIATI, A.; RAEISSI, S. Experimental investigation of carbon dioxide solubility in the deep eutectic solvent (1 ChCl + 3 triethylene glycol) and modeling by the CPA EoS. **Journal of Molecular Liquids**, v. 330, p. 1–12, 2021.

HAGHBAKHSH, R.; KESHTKAR, M.; SHARIATI, A.; RAEISSI, S. A comprehensive experimental and modeling study on CO<sub>2</sub> solubilities in the deep eutectic solvent based on choline chloride and butane-1,2-diol. **Fluid Phase Equilibria**, v. 561, n. March, p. 113535, 2022.

HAIDER, M. B.; JHA, D.; KUMAR, R.; SIVAGNANAM, M. Ternary hydrophobic deep eutectic solvents for carbon dioxide absorption. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 92, p. 1–11, 2020.

HANSEN, B. B. *et al.* Deep Eutectic Solvents: A Review of Fundamentals and Applications. **Chemical Reviews**, v. 121, n. 3, p. 1232–1285, 2021.

MARTINS, M. A. R.; PINHO, S. P.; COUTINHO, J. A. P. Insights into the Nature of Eutectic and Deep Eutectic Mixtures. **Journal of Solution Chemistry**, v. 48, n. 7, p. 962–982, 4 jul. 2019.

PISHRO, K. A.; MURSHID, G.; MJALLI, F. S.; NASER, J. Carbon dioxide solubility in amine-based deep eutectic solvents: Experimental and theoretical investigation. **Journal of Molecular Liquids**, v. 325, p. 115133, 2021.

SANTOS, N. G. O.; REBELATTO, E. A.; MAYER, D. A.; LANZA, M.; VLADIMIR OLIVEIRA, J. High-pressure phase behavior of the quaternary system (carbon dioxide + dichloromethane +  $\epsilon$ -caprolactone + poly( $\epsilon$ -caprolactone): Experimental data and PC-SAFT modeling. **Fluid Phase Equilibria**, v. 554, p. 113306, mar. 2022.

SARMAD, S.; NIKJOO, D.; MIKKOLA, J. P. Amine functionalized deep eutectic solvent for CO<sub>2</sub> capture: Measurements and modeling. **Journal of Molecular Liquids**, v. 309, p. 113159, 2020.

SILVA, L. P.; MARTINS, M. A. R.; CONCEIÇÃO, J. H. F.; PINHO, S. P.; COUTINHO, J. A. P. Eutectic Mixtures Based on Polyalcohols as Sustainable Solvents: Screening and Characterization. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 8, p. 15317–15326, 2020.

SMITH, E. L.; ABBOTT, A. P.; RYDER, K. S. Deep Eutectic Solvents (DESs) and Their Applications. **Chemical Reviews**, v. 114, n. 21, p. 11060–11082, 12 nov. 2014.

TAIB, M. M.; MURUGESAN, T. Solubilities of CO<sub>2</sub> in aqueous solutions of ionic liquids (ILs) and monoethanolamine (MEA) at pressures from 100 to 1600kPa. **Chemical Engineering Journal**, v. 181–182, p. 56–62, fev. 2012.

THOMSON, G. H.; BROBST, K. R.; HANKINSON, R. W. An improved correlation for densities of compressed liquids and liquid mixtures. **AIChE Journal**, v. 28, n. 4, p. 671–676, 1982.