

PUCRS

ESCOLA POLITÉCNICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS
DOUTORADO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

BÁRBARA BURLINI POLESSO

**NOVAS ESTRATÉGIAS DE USO DE LÍQUIDOS IÔNICOS (LIS) PARA CAPTURA DE CO₂: LIS
SUPPORTADOS EM SÓLIDOS POROSOS E LIS ENCAPSULADOS**

Porto Alegre
2022

PÓS-GRADUAÇÃO - *STRICTO SENSU*



Pontifícia Universidade Católica
do Rio Grande do Sul



**NOVAS ESTRATÉGIAS DE USO DE LÍQUIDOS IÔNICOS (LIS) PARA
CAPTURA DE CO₂: LIS SUPORTADOS EM SÓLIDOS POROSOS E
LIS ENCAPSULADOS**

BÁRBARA BURLINI POLESSO

ENGENHEIRA QUÍMICA

MESTRE EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

**TESE PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE DOUTOR EM ENGENHARIA E
TECNOLOGIA DE MATERIAIS**

Porto Alegre

Junho, 2022



NOVAS ESTRATÉGIAS DE USO DE LÍQUIDOS IÔNICOS (LIS) PARA CAPTURA DE CO₂: LIS SUPORTADOS EM SÓLIDOS POROSOS E LIS ENCAPSULADOS

BÁRBARA BURLINI POLESSO

ENGENHEIRA QUÍMICA

MESTRE EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

ORIENTADOR: PROF(a). DR(a). SANDRA EINLOFT

Tese realizada no Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais (PGETEMA) da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Engenharia e Tecnologia de Materiais.

Trabalho vinculado ao Projeto: Tecnologias sustentáveis para separação e utilização de CO₂; e Suporte de Líquidos Iônicos em materiais sólidos e sua avaliação na captura de CO₂

**Porto Alegre
Junho, 2022**

Ficha Catalográfica

P765n Polesso, Bárbara Burlini

Novas estratégias de uso de líquidos iônicos (LIs) para captura de CO₂ LIs suportados em sólidos porosos e LIs encapsulados / Bárbara Burlini Polesso. – 2022.

96 p.

Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PUCRS.

Orientadora: Profa. Dra. Sandra Mara de Oliveira Einloft.

1. Captura de CO₂. 2. Líquidos iônicos. 3. Materiais. I. Einloft, Sandra Mara de Oliveira. II. Título.



Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul
ESCOLA POLITÉCNICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

**Novas estratégias de uso de líquidos iônicos (lis) para
captura de CO₂: lis suportados em sólidos porosos e lis
encapsulados**

CANDIDATA: BÁRBARA BURLINI POLESSO

Esta Tese de Doutorado foi julgada para obtenção do título de DOUTOR EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul.

DRA. SANDRA MARA OLIVEIRA EINLOFT - ORIENTADORA

BANCA EXAMINADORA

DRA. OFELIA DE QUEIROZ FERNANDES ARAUJO - PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AMBIENTAL - UNIRIO

DRA. FRANCIELE LONGARAY BERNARD - ESCOLA POLITÉCNICA - PUCRS

DR. RUBEM MÁRIO FIGUEIRÓ VARGAS - DO PGETEMA - PUCRS

PUCRS

Campus Central
Av. Itália, 6681 - Prédio 32 - Sala 507 - CEP: 90619-900
Telefone: (51) 3353.4059 - Fax: (51) 3320.3625
E-mail: engenharia.pg.materiais@pucrs.br
www.pucrs.br/politecnica

*A descoberta consiste em ver o
que todos os outros viram e
pensar no que ninguém mais
pensou.*

(Albert Szent-Györgyi)

DEDICATÓRIA

Dedico essa tese a minha família e ao meu parceiro de vida. Vocês são meus exemplos e eu amo muito vocês.

AGRADECIMENTOS

À minha família (Ibanor, Elisete, Marina e Leonardo), por fornecerem todo o suporte, amor, incentivo e acolhimento necessário em todos esses anos e, principalmente, nesses últimos. Vocês foram fundamentais para que eu pudesse focar no desenvolvimento da minha tese, com “tranquilidade”, e sou muito grata.

Ao meu amor e parceiro de vida, Luiz Eduardo Picos, obrigada por estar sempre ao meu lado, me incentivar e acreditar no meu potencial. Minha vida é mais feliz contigo!

À minha orientadora, Profa. Sandra, por sua disponibilidade, orientação, por ser um exemplo de mulher na ciência. Tenho muito orgulho de ter feito parte desse grupo e agradeço por todas as oportunidades.

À Fran (Franciele L. Bernard) por ser minha “guru científica”, por todos os conselhos, trocas e acolhimento. Obrigada por ter me auxiliado ainda na graduação e ter oportunizado e influenciado meu crescimento pessoal e profissional.

À minha colega e amiga, Dani (Daniela Maffi Rodrigues), por todos esses anos que compartilhamos nossas angústias e alegrias. Obrigada por ser minha ouvinte. Também aproveito para agradecer ao nosso “trio” (Dani e Henrique Ferrari) pela parceria e amizade.

Aos demais colegas de grupo de pesquisa (Rafael, Leonardo, Douglas, Guilherme, Murilo, Evandro, Ingrid, Julia) agradeço por toda troca de conhecimento, ajuda e momentos de descontração que tivemos.

Ao pessoal do almox, principalmente a Lu, por sua gentileza e ajuda.

À Claudia, do PGETEMA, por sempre me “socorrer” e estar de prontidão para auxiliar em qualquer dúvida ou documentação.

À PETROBRAS e SHELL pelo financiamento dos projetos.

À CAPES pelo financiamento da minha bolsa de doutorado.

SUMÁRIO

| | |
|---|-----------|
| DEDICATÓRIA..... | 7 |
| AGRADECIMENTOS | 8 |
| SUMÁRIO | 10 |
| LISTA DE FIGURAS | 11 |
| LISTA DE TABELAS..... | 12 |
| LISTA DE NOMENCLATURAS..... | 13 |
| RESUMO | 15 |
| ABSTRACT | 16 |
| 1. INTRODUÇÃO | 17 |
| 2. OBJETIVOS | 19 |
| 2.1. Objetivos Específicos | 19 |
| 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA..... | 20 |
| 3.1. Importância do Dióxido de Carbono (CO ₂)..... | 20 |
| 3.2. Líquidos Iônicos para Captura de CO ₂ | 27 |
| 3.3. Líquidos Iônicos Suportados em Sólidos Porosos para Captura de CO ₂ ...31 | |
| 3.4. Encapsulamento de Líquidos Iônicos (ELIs) para Captura de CO ₂ | 37 |
| 4. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS E RESULTADOS | 46 |
| 4.1. Líquidos Iônicos Suportados em Suportes Porosos | 46 |
| 4.2. Encapsulamento de Lis | 57 |
| 4.2.1. Testes iniciais para definição da fração mássica do encapsulamento | 57 |
| 4.2.2. Demais Procedimentos Experimentais e Resultados | 59 |
| 4.3. Comparativo entre os melhores materiais de cada grupo | 87 |
| 5. CONCLUSÕES FINAIS | 88 |
| 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 91 |
| 7. ANEXOS | 98 |

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1. Aumento da concentração de CO₂ no decorrer dos anos medida em Mauna Loa (Havaí). A linha sólida vermelha representa o registro mensal de cada ano e a linha sólida preta sua tendência. NOAA, 2020.21
- Figura 2. Anomalias da temperatura média global, período 1880-2019 (140 anos) em relação à média de 1951-1980. A linha sólida cinza corresponde à média global anual e a linha sólida preta representa a média móvel de cinco anos. NASA/GISS, 2020.....22
- Figura 3. Alternativas para mitigar emissões de CO₂. Adaptado de Yoro e Daramola, 2020.23
- Figura 4. Diagrama esquemático principais tecnologias de captura de CO₂. Adaptado de MODAK e JANA, 2019.....24
- Figura 5. Sistema de absorção. Adaptado de Ozcan, 2014.....27
- Figura 6. Estrutura cátions imidazólios com ânion [Tf₂N] utilizados. Corvo et al. (2015).....29
- Figura 7. Efeito do ânion em LIs com cátion bmim na solubilidade de CO₂ a 25°C. Adaptado de ARSHAD (2009).....30
- Figura 8. Morfologias diversas da conformação dos líquidos iônicos nos poros de variados tamanhos do suporte. Adaptado de Romanos et al. 2014.32
- Figura 9. Cinética de sorção de CO₂ comparando LIs puros ([apaeP₄₄₄][Lys] e [apaeP₄₄₄][Gly]) com LIs imobilizados (Sorb-Lys e Sorb-Gly representam sílica porosa impregnada com LIs [apaeP₄₄₄][Lys] e [apaeP₄₄₄][Gly], respectivamente). Adaptado de Ren, Wu e Li, 2012.34
- Figura 10. Representações das diferentes partículas. a) geral; b) cápsula; c) esfera. Adaptado de Assadpour e Jafari (2019); Milian et al. (2017).38
- Figura 11. Princípio funcionamento nano spray drying: 1. Aquecimento -gás de secagem; 2. Geração de partículas; 3. Secagem; 4. Coletor eletrostático; 5. Coleta das amostras; 6. Gás de secagem. Fonte: Büchi, 2020.40
- Figura 12. MEVs P[DADMA][BF₄]:[Emim][MSO₃]. A) 1:0; b) 1:0,25 c) 1:0,5; d) 1:0,75; e) 1:1; f) 1:1,25.....57

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|----|
| Tabela 1. Diversos processos químicos e físicos. Adaptado de NIKOLAEVA, 2019. | 25 |
| Tabela 2. RTILs com perspectiva para captura de CO ₂ | 30 |
| Tabela 3. Líquidos iônicos suportados em materiais porosos variados com perspectiva para captura de CO ₂ e separação de CO ₂ /N ₂ | 35 |
| Tabela 4. Líquidos iônicos encapsulados em materiais variados com perspectiva para captura de CO ₂ e separação de CO ₂ /N ₂ | 42 |
| Tabela 5. Dados processo, % LI encapsulado e sorção de CO ₂ | 58 |
| Tabela 6. Método Tukey | 59 |
| Tabela 7. Comparação principais resultados obtidos com MEA 30%..... | 87 |

LISTA DE NOMENCLATURAS

| | |
|--|--|
| (MeO) ₃ Sipmim[BF ₄] | Tetrafluorborato de 1-metil-3-(3-trimetoxissililpropil) imidazólio |
| (MeO) ₃ Sipmim[Cl] | Cloreto de 1-metil-3-(3-trimetoxissililpropil) imidazólio |
| (MeO) ₃ Sipmim[PF ₆] | Hexafluorofosfato de 1-metil-3-(3-trimetoxissililpropil) imidazólio |
| (MeO) ₃ Sipmim[Tf ₂ N] | Bis-(trifluorometanosulfonil)imidato de 1-metil-3-(3-trimetoxissililpropil) imidazólio |
| [P ₄₄₄₃] ₂ [IDA] | <i>tri-n-butyl propyl phosphonium iminodiacetic acid</i> |
| A | Alumina Comercial |
| A-mbmim[Tf ₂ N]-X | mbmim[Tf ₂ N] imobilizado em Alumina comercial com "X" quantidade teórica de LI |
| Bmim[Ac] | Acetato de 1-butil-3-metilimidazólio |
| Bmim[BF ₄] | Tetrafluorborato de 1-butil-3-metilimidazólio |
| Emim[CF ₃ SO ₃] | Trifluormetanossulfonato de 1-butil-3-metilimidazólio |
| Bmim[DCN] | Dicianamida de 1-butil-3-metilimidazólio |
| Bmim[GLY] | <i>1-butyl-3-methylimidazolium glycinate</i> |
| Bmim[PF ₆] | Hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazólio |
| Bmim[PRO] | <i>1-butyl-3-methylimidazolium proline</i> |
| Bmim[TCM] | Tricianometanide 1-butil-3-metilimidazólio |
| Bmim[Tf ₂ N] | Bis-(trifluorometanosulfonil)imidato de 1-butil-3-metilimidazólio |
| Emim[Ac] | Acetato de 1-etil-3-metilimidazólio |
| Emim[BF ₄] | Tetrafluorborato de 1-etil-3-metilimidazólio |
| Emim[Br] | Brometo de 1-etil-3-metilimidazólio |
| Emim[CF ₃ SO ₃] | Trifluormetanossulfonato de 1-etil-3-metilimidazólio |
| Emim[MSO ₃] | Metanossulfonato de 1-etil-3-metilimidazólio |
| Emim[TCM] | Tricianometanide 1-etil-3-metilimidazólio |

| | |
|--|---|
| Emim[Tf ₂ N] | Bis-(trifluorometanosulfonil)imidato de 1-etil-3-metilimidazólio |
| EZT3 | <i>1-ethyl-3-methylimidazolium tri[bis(trifluoromethylsulfo-nyl)amide]zincate</i> |
| Hmim[Tf ₂ N] | Bis-(trifluorometanosulfonil)imidato de 1-hexil-3-metilimidazólio |
| LIs | Líquidos Iônicos |
| mbmim[Br] | Brometo de 1-(3- metilbutil)-3- metilimidazólio |
| mbmim[Tf ₂ N] | bis(trifluorometilsulfonil)imida de 1-(3- metilbutil)-3- metilimidazólio |
| MOEmim[Gly] | <i>1-methoxyethyl-3-methylimidazolium glycinate</i> |
| Omim[TFSI] | Bis-(trifluorometanosulfonil)imidato de 1-octil-3-metilimidazólio |
| P[DADMA]/BF ₄ | Cápsulas de P[DADMA][BF ₄]/Emim[BF ₄] |
| P[DADMA]/Br | Cápsulas de P[DADMA][BF ₄]/Emim[Br] |
| P[DADMA]/CF ₃ SO ₃ | Cápsulas de P[DADMA][BF ₄]/Emim[CF ₃ SO ₃] |
| P[DADMA]/MSO ₃ | Cápsulas de P[DADMA][BF ₄]/Emim[MSO ₃] |
| P[DADMA][BF ₄] | Poli(Dialil Dimetil amônio Tetrafluorborato) |
| P[DADMA][Cl] | Poli(Dialil Dimetil amônio cloreto) |
| P[DADMA]-cap | Cápsula oca de P[DADMA][BF ₄] |
| P[DADMA]-poly | P[DADMA][BF ₄] em estado sólido de polímero |
| P ₂₂₂₂ [BnIm] | <i>tetraethylphosphonium benzimidazolid</i> |
| P ₂₂₂₈ [2CNPyr] | <i>triethyl(octyl)phosphonium 2-cyanopyrrolide</i> |
| P ₄₄₄₃ [BF ₄] | <i>tri-n-butyl propyl phosphonium tetrafluoroborate</i> |
| P ₄₄₄₃ [SUC] | <i>tri-n-butyl propyl phosphonium succinimide</i> |
| Pmim[Tf ₂ N] | Bis-(trifluorometanosulfonil)imidato de 1-propil-3-metilimidazólio |
| S | Sílica comercial |
| S-mbmim[Br]-X | mbmim[Br] imobilizado em Sílica comercial com "X" quantidade teórica de LI |
| S-mbmim[Tf ₂ N]-X | mbmim[Tf ₂ N] imobilizado em Sílica comercial com "X" quantidade teórica de LI |
| SiO ₂ | Sílica |

RESUMO

POLESSO, Bárbara Burlini. **Novas estratégias de uso de líquidos iônicos (LIs) para captura de CO₂: LIs suportados em sólidos porosos e LIs encapsulados.** Porto Alegre. 2022. Tese. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL.

Atividades antropológicas, principalmente, como a queima de combustíveis fósseis, e setores industriais são os grandes responsáveis pelos aumentos das concentrações de CO₂ na atmosfera. Tecnologias de captura e armazenamento de carbono são sugeridas como a única maneira prática e eficaz de descarbonificação. Uma das problemáticas dos atuais sistemas de captura de CO₂ é seu alto gasto energético na etapa de regeneração e custos com equipamentos. O uso de líquidos iônicos (LIs) é capaz de diminuir a energia necessária na etapa de recuperação do CO₂, bem como o investimento em equipamentos, sendo considerados solventes promissores. Contudo, sua alta viscosidade e baixas taxas de sorção acabam por dificultar seu uso. Líquidos iônicos suportados em sólidos porosos e líquidos iônicos encapsulados são propostos como uma alternativa para potencializar o uso de LIs. Nesse contexto, o presente trabalho tem como objetivo apresentar o uso de líquidos iônicos imobilizados em sólidos porosos (como sílica e alumina comercial) e, de maneira inédita, uma nova combinação de cápsulas de poli(líquido iônico)/LI a base de água, avaliando fatores críticos para captura como: sorção de CO₂, seletividade CO₂/N₂, cinética de sorção, estabilidade térmica e regenerabilidade. Os materiais desenvolvidos apresentam vantagens quanto as condições amenas para a etapa de regeneração, sua reutilização e estabilidade por diversos ciclos consecutivos de sorção e dessorção.

Palavras-Chaves: Líquidos iônicos; Encapsulamento; Imobilização Física; Captura de CO₂.

ABSTRACT

POLESSO, Bárbara Burlini. **New strategies for CO₂ capture through ionic liquids: supported ionic liquids in porous support and ionic liquids encapsulation.** Porto Alegre. 2022. PhD Thesis. Graduation Program in Materials Engineering and Technology, PONTIFICAL CATHOLIC UNIVERSITY OF RIO GRANDE DO SUL.

Combustion of fossil fuel and industrial process are largely responsible for anthropogenic CO₂ emission in the atmosphere. CO₂ capture and storage technologies are suggested as the easiest and effective way to reduce CO₂ emissions at a large scale. Current CO₂ capture systems have some drawbacks such as high energy and equipment investment. Ionic liquids (ILs) can provide a reduction in these costs required for CO₂ capture and could be considered as emerging and promising candidates. Despite this, ionic liquids present disadvantages, including high viscosity, which limit mass transfer. Supported ionic liquids in solids and encapsulated ionic liquids are proposed to overcome these limitations. In this work, we investigated the effect of IL immobilization in porous support (commercial silica and alumina) and a novel combination of water-based poly(ionic liquid)/ionic liquids, evaluating CO₂ sorption, selectivity (CO₂/N₂), recyclability, sorption kinetics and thermal stability. The materials showed advantages in terms of mild conditions for the regeneration step, their reuse and stability for several consecutive cycles of sorption/desorption.

Key-words: Ionic liquids; Encapsulation; Physical Immobilization; CO₂ capture.

1. INTRODUÇÃO

Novos materiais e processos têm sido amplamente estudados a fim de servir como alternativa a alta exigência energética para etapa de regeneração, possibilidade de degradação química e oxidativa e tendência a corrosão reportadas pelas soluções aquosas de aminas usualmente utilizadas para processos de captura de dióxido de carbono (CO₂) (MA et al., 2018). A busca por processos e materiais que sejam eficientes e cada vez menos agressivos a segurança e saúde dos usuários e ao meio ambiente é urgente. A água é considerada um solvente seguro e ambientalmente amigável, por não gerar resíduos, porém nem sempre há compatibilidade com os sistemas. Solventes verdes vêm ganhando notoriedade por serem considerados “benignos” a questões e perigos que envolvem a toxicidade dos solventes orgânicos comuns (GONZÁLEZ-MIQUEL e DÍAZ, 2021; SCHUUR et al., 2019).

Líquidos iônicos (LIs) podem ser classificados como solventes verdes, devido sua pressão de vapor negligenciável, por não serem inflamáveis e pela sua possibilidade de reuso (DO-THANH et al., 2020; LEI et al., 2017). Além disso, estudos sugerem que fatores determinantes para processos de separação de CO₂, como gastos com energia e equipamentos, podem ser reduzidos em até 26% ao comparar líquidos iônicos com as despesas do processo convencional com MEA (MA et al., 2017). O desafio do uso desses solventes está ligado à sua alta viscosidade, seu alto custo e sua baixa taxa de sorção/dessorção de CO₂ (LEI et al., 2017; MESBAH et al., 2019; PARK et al., 2015; RAEISI, KESHAVARZ e RAHIMPOUR, 2019; SHUKLA et al., 2019; ZHANG et al., 2016)

A imobilização e o encapsulamento de LIs podem ser uma alternativa para uso desses materiais, uma vez que desafios como alta viscosidade e baixa transferência de massa entre gás e líquido são superadas quando essas técnicas

são aplicadas (MESBAH et al., 2019; STOLAROFF et al., 2017; WANG et al., 2020). No caso da imobilização, o líquido pode ocupar diferentes espaços do poro do suporte, podendo estar tanto na parte interna quanto externa da superfície (MESBAH et al., 2019; ROMANOS et al. 2014). Já no encapsulamento, o solvente é aprisionado por uma outra substância, formando uma partícula (ASSADPOUR e JAFARI, 2019; MILIAN et al., 2017).

Para esses dois processos, a combinação dos materiais a serem utilizados pode determinar o sucesso de sua aplicação. A escolha do suporte e do material de parede é um critério importante (ARPAGAUS et al., 2017). Sólidos porosos apresentam boa estabilidade térmica, alta área superficial e volume de poro, que auxiliam no processo de separação (MIRZAEI et al., 2017; PARDAKHTI et al., 2019). No encapsulamento, sugere-se que a película seja a responsável pela estabilidade, eficiência do processo, grau de proteção do núcleo, permeabilidade do gás, além de influenciar no tamanho e formato das cápsulas (VARICELLA et al., 2015).

Sendo assim, o objetivo desse trabalho é reportar o desenvolvimento de novos materiais, apresentando o potencial uso de líquidos iônicos suportados em materiais sólidos e, de maneira inédita, líquidos iônicos encapsulados para captura de CO₂ no contexto de pós-combustão. Com isso, diversas técnicas de caracterização foram utilizadas para confirmar e identificar a estrutura dos materiais e fatores como estabilidade térmica e propriedades texturais. Também foram realizados testes capazes de demonstrar sua sorção de CO₂, seletividade CO₂/N₂ e reciclo. Os melhores resultados de cada grupo também foram comparados com outros materiais reportados na literatura, bem como com a técnica mais madura atualmente utilizada (MEA 30%).

2. OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo principal o desenvolvimento de materiais no contexto de gases exaustos, propondo novas maneiras de utilizar líquidos iônicos para fins de captura de CO₂, sendo seu foco líquidos iônicos suportados em sólidos porosos e líquidos iônicos encapsulados.

2.1. Objetivos Específicos

- Imobilizar fisicamente LIs em diversas concentrações;
- Investigar o efeito do ânion e do suporte poroso (sílica e alumina comercial);
- Encapsular, de maneira inédita, LIs diversos (obtido nano partículas) pelo método de secagem por atomização (equipamento *nano spray dryer*), utilizando poli(líquido) iônico como material de parede;
- Avaliar fatores relevantes dos materiais desenvolvidos para fins de captura como sorção de CO₂, seletividade CO₂/N₂, cinética de sorção, regenerabilidade, estabilidade térmica.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Importância do Dióxido de Carbono (CO₂)

O dióxido de carbono (CO₂) é encontrado na atmosfera e possui um papel importante na manutenção da vida, como a fotossíntese e produção de oxigênio (LI et al., 2018). Ao mesmo tempo em que o CO₂ é considerado necessário (em pequenas quantidades), ele torna-se indesejável em grandes quantidades, devido sua ação intensificadora para o aquecimento da temperatura terrestre (LI et al., 2018; PIERREHUMBERT, 2004). Dados atuais (Figura 1) mostram que há um aumento significativo e acelerado nas suas concentrações (LI et al., 2018; NOAA – NATIONAL ORGANIC & ATMOSPHERIC ADMINISTRATION, 2020). Comparada com o período pré-industrial, a concentração de CO₂ atual medida em Mauna Loa no Havaí (~ 416 ppm) corresponde a um aumento de quase 49% (RACKELY, 2017; VILARRASA-GARCIA et al., 2019). As principais fontes de emissão estão associadas às atividades antrópicas, em que a queima de combustíveis fósseis e processos industriais possuem maior influência (LI et al., 2018; RACKELY, 2017).

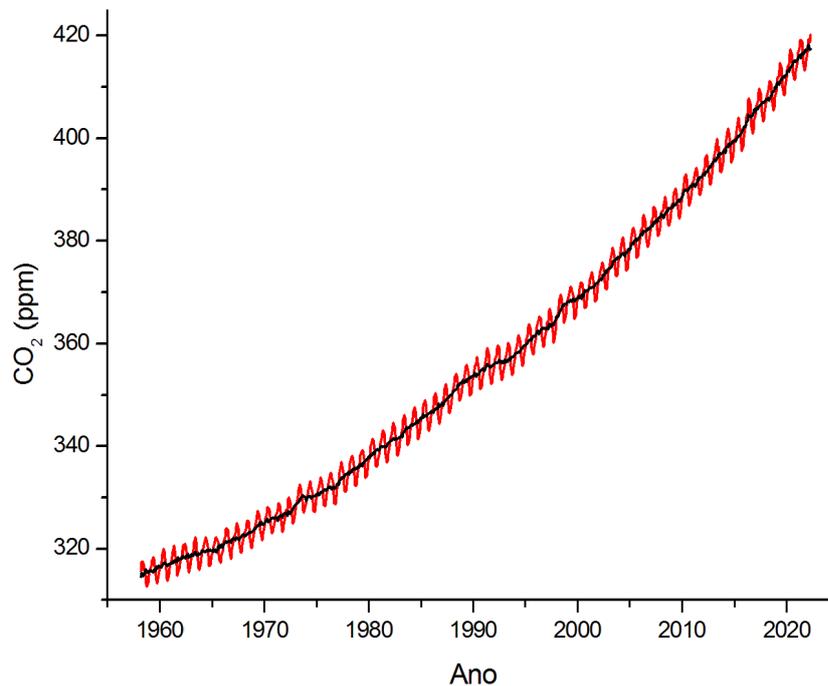


Figura 1. Aumento da concentração de CO₂ no decorrer dos anos medida em Mauna Loa (Haváí). A linha sólida vermelha representa o registro mensal de cada ano e a linha sólida preta sua tendência. NOAA, 2022.

Os efeitos desse acréscimo já podem ser observados. De acordo com o registro de rastreamento de temperatura global da NASA (Figura 2), consistente com os dados dos principais centros de monitoramento¹, há um crescimento da temperatura média global anual (continente e oceano), decorrente principalmente do aumento de gases do efeito estufa na atmosfera. Os dezenove anos mais quentes ocorreram desde 2000. Avalia-se que o ano de 2020, com o mesmo registro de 2016, corresponde ao o ano mais quente (+1,02 °C) já registrado desde 1880 (NASA/GISS, 2022). A longo prazo, suas consequências podem ainda envolver: aumento da temperatura nas regiões costeiras de 2 °C (2050) e 4 °C (2100); aumento da temperatura interna da Terra de 4 °C (2050) e 7 °C (2100); crescimento de plantas invasivas, capazes de afetar os recursos hídricos; problemas de saúde e

¹ Os principais institutos são: *Hadley Centre* (Reino Unido), NOAA (*National Oceanic and Atmospheric Administration*) (EUA), NASA (*National Aeronautics and Space Administration*) (EUA) e *Japan Meteorological Agency* (Japão).

novas doenças; aumento de incêndios e devastações florestais (YORO e DARAMOLA, 2020).

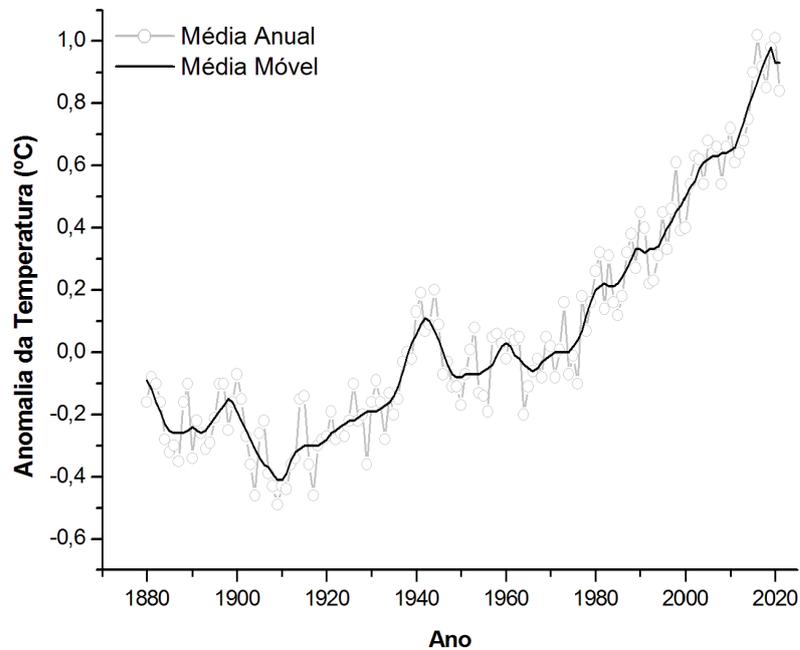


Figura 2. Anomalias da temperatura média global, período 1880-2021 (142 anos) em relação à média de 1951-1980. A linha sólida cinza corresponde à média global anual e a linha sólida preta representa a média móvel de cinco anos. NASA/GISS, 2022.

Sugere-se que há, conforme Figura 3, duas opções de descarbonificação: (1) energias renováveis; e (2) tecnologias de captura, utilização e armazenamento de carbono (YORO e DARAMOLA, 2020). O grande desafio dos atuais sistemas de captura envolve, principalmente, a diminuição da demanda energética e o aumento da eficiência (LIU et al., 2020). Com isso, a substituição de combustíveis fósseis por fontes de energia renováveis apresenta-se distante, devido ao seu alto custo de produção, limitação de fontes para uso e alta demanda energética a ser suprida (Yoro e Daramola, 2020).

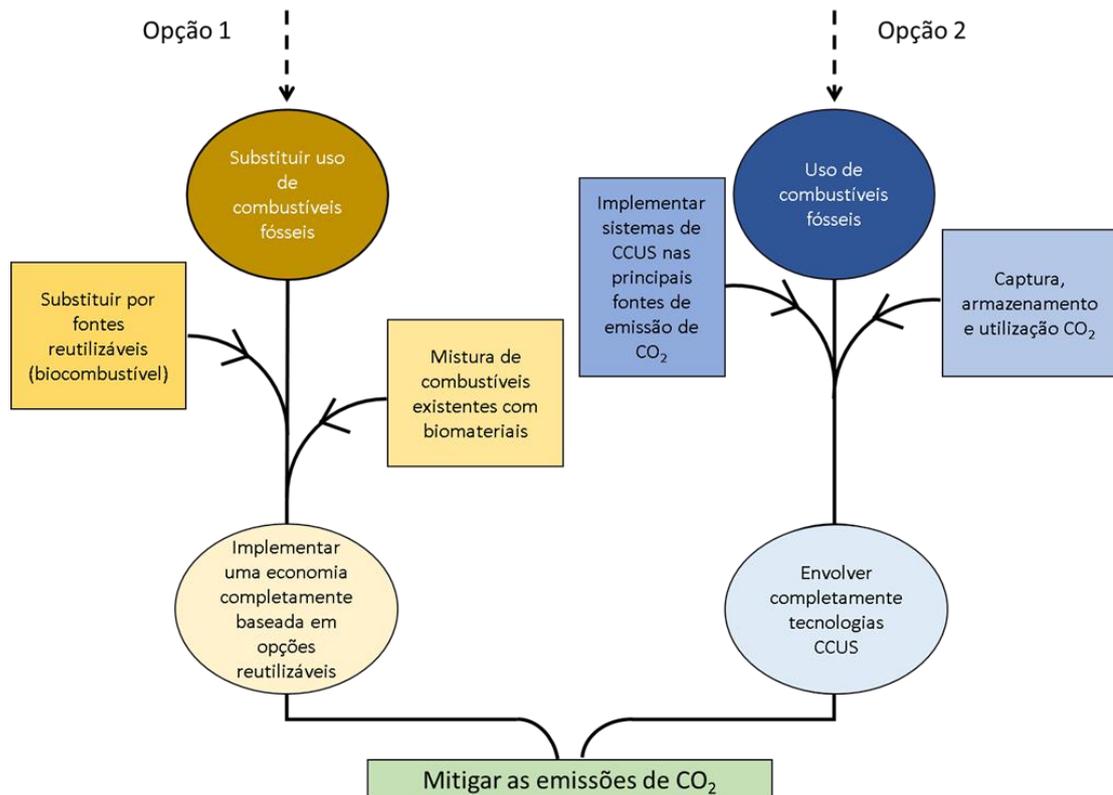


Figura 3. Alternativas para mitigar emissões de CO₂. Adaptado de Yoro e Daramola, 2020.

As tecnologias de captura, utilização e armazenamento de carbono (CCUS: do inglês *carbon capture, utilisation and storage*) são reconhecidas como a única maneira viável, em larga escala, de descarbonização significativa de termelétricas e instalações industriais, sendo capazes de capturar mais de 90% das emissões de CO₂ provenientes desse setor (C2ES,2020; LI et al., 2018; VILARRASA-GARCIA et al., 2019). De maneira resumida, esse processo envolve a separação de CO₂ de grandes fontes pontuais, sua compressão, transporte para locais de armazenamento e sua deposição em fontes geológicas. Normalmente esse gás é transportado por dutos ou navios e seu armazenamento é feito em campos de petróleo e gás abandonados, formações salinas profundas ou depósitos de carvão. O CO₂ capturado também pode ser utilizado de maneira produtiva na recuperação avançada de petróleo, fabricação de combustíveis, materiais de construção, entre outros (C2ES,2020; LEE e PARK, 2015; LI et al., 2018; WANG et al. 2017).

A etapa de captura envolve três alternativas (pré-combustão, oxi-combustão e pós-combustão) (Figura 4) que variam sobretudo em relação a etapa de separação de CO₂, temperatura, pressão e composição da corrente gasosa (KETZER;

IGLESIAS; EINLOFT, 2015; MODAK e JANA, 2019; RACKLEY, 2017; RAEISI, KESHAVARZ e RAHIMPOUR, 2019; VILARRASA-GARCIA et al., 2019; WANG et al. 2017).

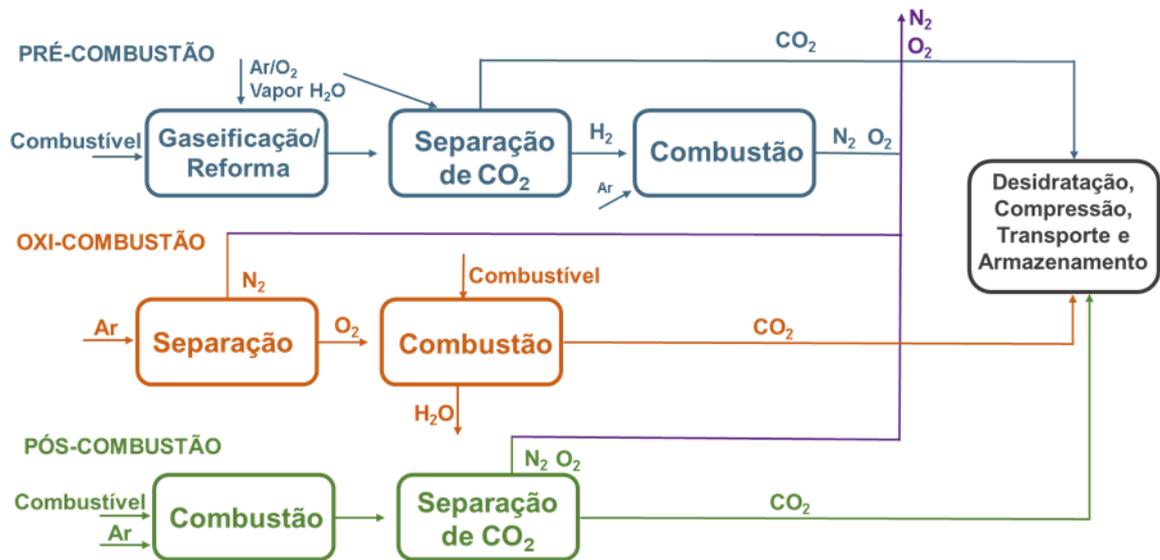


Figura 4. Diagrama esquemático principais tecnologias de captura de CO₂. Adaptado de Modak e Jana, 2019.

A pré-combustão baseia-se na conversão dos combustíveis em gás de síntese (mistura de H₂ e CO) através de reação com oxigênio ou ar e vapor de água. Esse produto reage com vapor de água, convertendo monóxido de carbono em dióxido de carbono e hidrogênio. A separação do CO₂, em concentrações que variam de 15 a 60%, é feita em altas pressões (~ 10 bar), o que representa uma grande vantagem. Entretanto, altas temperaturas requeridas (~ 400 °C), baixa eficiência e altos custos de instalação dificultam a escolha dessa tecnologia (KETZER, IGLESIAS e EINLOFT, 2015; MODAK e JANA, 2019; RACKLEY, 2017; RAEISI, KESHAVARZ e RAHIMPOUR, 2019; VILARRASA-GARCIA et al., 2019; WANG et al. 2017).

A Oxi-combustão envolve a queima de combustível na presença de oxigênio altamente puro, proveniente da destilação de ar. Essa reação tem como produtos principais o CO₂ em altas concentrações (> 80%) e H₂O que é facilmente separada por condensação. Apesar de possibilitar a redução dos custos de captura, já que o CO₂ não precisa ser separado das impurezas (PETROBRAS, 2015), devido a

unidade de separação do ar em oxigênio, os investimentos tornam-se elevados, dificultando sua aplicação (KETZER, IGLESIAS e EINLOFT, 2015; MODAK e JANA, 2019; RACKLEY, 2017; RAEISI, KESHAVARZ e RAHIMPOUR, 2019; VILARRASA-GARCIA et al., 2019; WANG et al. 2017).

A pós-combustão tem como característica separar o CO₂ do gás de combustão, que possui concentrações de CO₂ baixas (3-15%), a pressão atmosférica e temperaturas relativamente altas (47-120 °C). Devido a esses fatores operacionais, suas desvantagens estão no grande tamanho dos equipamentos necessários e alta demanda energética. Apesar disso, essa tecnologia é considerada a mais madura, pois pode ser empregada diretamente através da adaptação do processo em usinas termoeletricas (carvão, gás natural, petróleo e biomassa) (KETZER, IGLESIAS e EINLOFT, 2015; MODAK e JANA, 2019; RACKLEY, 2017; RAEISI, KESHAVARZ e RAHIMPOUR, 2019; VILARRASA-GARCIA et al., 2019; WANG et al. 2017).

Diversos processos químicos e físicos de captura de CO₂ (Tabela 1) podem ser alocadas nas rotas apresentadas e vem sendo amplamente estudados para melhorar sua eficiência e diminuir custos dessa etapa que contribui com 70-80% dos custos totais relacionados à CCUS (KETZER, IGLESIAS e EINLOFT, 2015; LEE e PARK, 2015; VILARRASA-GARCIA et al., 2019; VU et al., 2019).

Tabela 1. Diversos processos químicos e físicos. Adaptado de NIKOLAEVA, 2019.

| Parâmetro | Absorção | Adsorção | Criogenia | Membranas |
|--------------------------------|--|---|------------------------------------|---|
| Materiais | Alcanoloaminas/Selexol/Rectisol/Líquidos Iônicos | Zeólitas/MOFs/Sílicas/Aluminas/Carvão Ativado | | Inorgânicas/Poliméricas/Híbridas |
| Eficiência de separação | >90% | >85% | >95% | >80% |
| Regeneração | Aquecimento; Despressurização | Pressão; vácuo; Temperatura | | |
| Desafios | Eficiência depende da concentração de CO ₂ ; Degradação do solvente | Estabilidade térmica e regenerabilidade | Opera em temperaturas muito baixas | alta permeabilidade e alta seletividade |

A absorção química utilizando soluções aquosas de aminas é a técnica mais madura e competitiva de separação por pós-combustão, principalmente, por ser comercialmente disponível e pela alta capacidade de absorção (por exemplo, MEA 30%: ~118 mg CO₂/ g (1 bar; 40 °C)) (KETZER, IGLESIAS e EINLOFT, 2015; LI et al., 2018; VILARRASA-GARCIA et al., 2019; ZHUANG, CLEMENTS e LI, 2017). As alcanolaminas são compostas por, pelo menos, um grupo hidroxila (-OH) e um grupo amino (-NH₂; -NHR; -NR₂). A presença da hidroxila diminui a pressão de vapor e favorece sua solubilidade em água, enquanto o grupo amino, por sua natureza alcalina, reage quimicamente com dióxido de carbono (de natureza ácida), capturando-o da corrente gasosa. A reação química é favorecida por pressão alta e temperatura baixa, em contrapartida, sua reação inversa ocorre em temperatura alta e baixa pressão, em que o CO₂ é liberado e o solvente regenerado.

A escolha do grupo utilizado depende das metas de processo, sendo as mais comuns a MEA (monoetanolamina) (CH₂(NH₂)CH₂OH) e a MDEA (metildietanolamina) (CH₃N(C₂H₄OH)₂) (PAKZAD et al., 2020). Aminas primárias e secundárias como a MEA e a DEA, respectivamente, apresentam altas taxas de absorção por serem muito reativas, porém, devido a formação de carbamatos estáveis na reação com o CO₂ (Equação 1), necessitam de uma alta energia no processo de regeneração. Já as reações envolvendo aminas terciárias, como a MDEA, são indiretas e não formam carbamatos (Equação 2), o que aumenta a remoção de CO₂, mas em taxas mais lentas (LUIZ DE MEDEIROS, CHAGAS BARBOSA e ARAÚJO, 2013).



A Figura 5 exemplifica esse processo. Os gases exaustos, resultantes da queima do combustível, são encaminhados para uma coluna absorvedora, onde o solvente separa seletivamente o CO₂ em temperaturas de 40-60 °C. A corrente gasosa (composta principalmente por N₂), já livre de CO₂, é liberada pelo topo da coluna, enquanto a solução rica em CO₂ segue para a coluna regeneradora, em que

o CO₂ é desorvido da solução, através de aquecimento (100-120 °C). Em seguida, o solvente que foi recuperado volta para a coluna de absorção e o gás separado passa para o estágio de desidratação, compressão e transporte (PAKZAD et al., 2020).

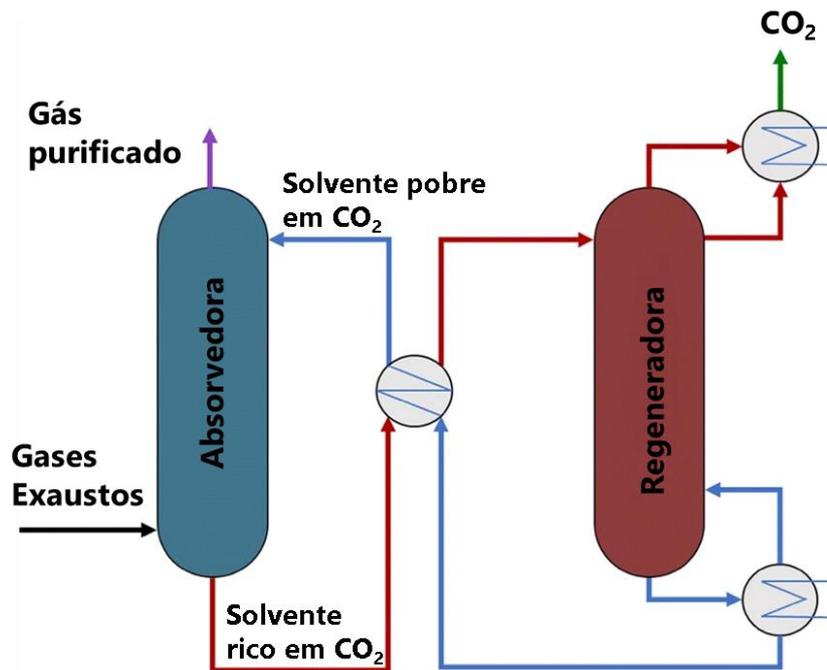


Figura 5. Sistema de absorção. Adaptado de Gelles et al., 2020.

Destaca-se que esses solventes apresentam desvantagens relacionadas a alta demanda energética na etapa de regeneração, possibilidade de degradação térmica e oxidativa, tendência a corrosão e outros inconvenientes operacionais (MA et al., 2018; OSAGIE et al., 2018). Portanto, novos materiais devem ser explorados para superar tais dificuldades. Líquidos iônicos têm sido propostos e investigados como uma alternativa para captura de CO₂ (LEI et al., 2017; PARK et al., 2015; RAEISI, KESHAVARZ e RAHIMPOUR, 2019; SHUKLA et al., 2019; ZHANG et al., 2016).

3.2. Líquidos Iônicos para Captura de CO₂

Amplamente estudados para fins de captura, os líquidos iônicos (LIs) podem ser considerados a terceira geração de solventes para esse fim. Formados

inteiramente por íons, são conhecidos por serem sais líquidos a temperatura ambiente. A diversidade no *design* de LIs, apontada como um dos mais atrativos benefícios desse solvente, permite o desenvolvimento de materiais específicos para captura de CO₂, através da customização de propriedades desejáveis como características ácidas/básicas, polaridade, densidade, entre outras (DO-THANH et al., 2020; LEI et al., 2017; MESBAH et al., 2019; PARK et al., 2015; RAEISI, KESHAVARZ e RAHIMPOUR, 2019; SHUKLA et al., 2019; ZHANG et al., 2016).

Além disso, outras de suas propriedades representam uma vantagem para aplicabilidade na captura de CO₂ como pressão de vapor desprezível, não inflamabilidade, alta estabilidade química e térmica. Essas características possibilitam a utilização dos LIs com segurança, evitam perdas por vaporização no fluxo de gás, diminuem a probabilidade de degradação por oxidação, reação com impurezas e corrosão, viabilizando, assim, a reciclagem e reutilização deles. Sugere-se que os LIs podem ser utilizados mais de 10 vezes sem a perda de suas propriedades (DO-THANH et al., 2020; KUZMINA e HALLETT, 2016; LEI et al., 2017; MESBAH et al., 2019; PARK et al., 2015; RAEISI, KESHAVARZ e RAHIMPOUR, 2019; SINGH et al., 2020; SHUKLA et al., 2019; ZHANG et al., 2016).

Outro fator crítico para o processo de captura, conforme já citado anteriormente, é o gasto com energia e equipamentos (LIU et al., 2020). Para os LIs, devido a pressão de vapor desprezível, é possível substituir colunas de destilação (usadas com as aminas) por vasos *flash*, diminuindo a energia necessária e o investimento em equipamentos. De acordo com a pesquisa realizada por Shiflett et al. (2010), ao comparar as despesas do processo convencional com MEA, os gastos com energia e equipamentos diminuíram no processo de captura de CO₂ com o LI bmim[Ac] em 16% e 11%, respectivamente. Outro estudo simulado, também verificou que o uso dos LIs (bmim[BF₄] e bmim[PF₆]) foi capaz de reduzir em até 26,7% o consumo energético para a captura de CO₂ de gases exaustos (MA et al., 2017).

Com base nos mecanismos de captura de CO₂, os LIs são divididos em duas categorias: LIs convencionais (“*Room Temperature Ionic Liquids*” (RTILs)) e LIs específicos (“*Task-Specific Ionic Liquids*” (TSILs)). Nos RTILs, a captura de CO₂

ocorre predominantemente por fisissorção (MESBAH et al., 2019; PARK et al., 2015; DO-THANH et al., 2020). Para essa classe, uma série de fatores como tamanho dos íons, força das interações entre cátions e ânions em sua estrutura e volume livre podem interferir na solubilidade de CO₂ (DO-THANH et al., 2020; CADENA et al. 2004). Vários trabalhos investigaram RTILs, especialmente com cátions imidazólios, pela sua alta estabilidade e disponibilidade comercial (TORRALBA-CALLEJA, SKINNER e GUTIÉRREZ-TAUSTE, 2013). Corvo et al. (2015) estudaram o efeito do comprimento, da ramificação e da presença de flúor em diversos cátions imidazólio (Figura 6) e concluíram que o aumento da cadeia, a presença de ramificação e flúor pode impactar positivamente na sorção de CO₂, principalmente em pressões elevadas.

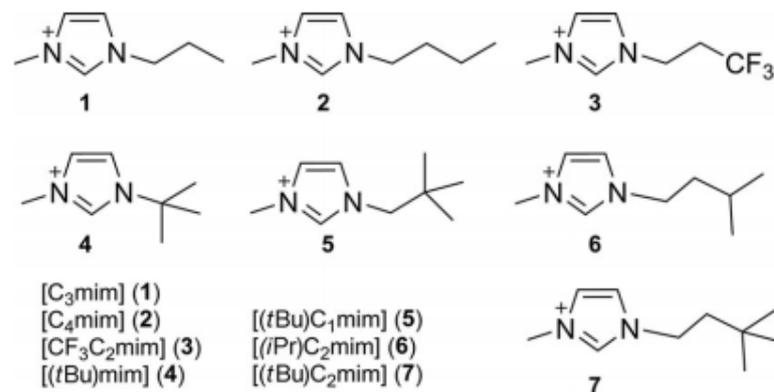


Figura 6. Estrutura cátions imidazólios com ânion [Tf₂N] utilizados. Corvo et al. (2015).

Resultados sugerem que os cátions têm menor influência na interação com o gás e a natureza do ânion possui maior contribuição, favorecendo a solubilidade (ANTHONY et al., 2005; CADENA et al. 2004). A presença do flúor e da quantidade de grupos CF₃ no ânion indicam uma maior capacidade de sorver o CO₂ (AKI et al., 2004) (Figura 7).

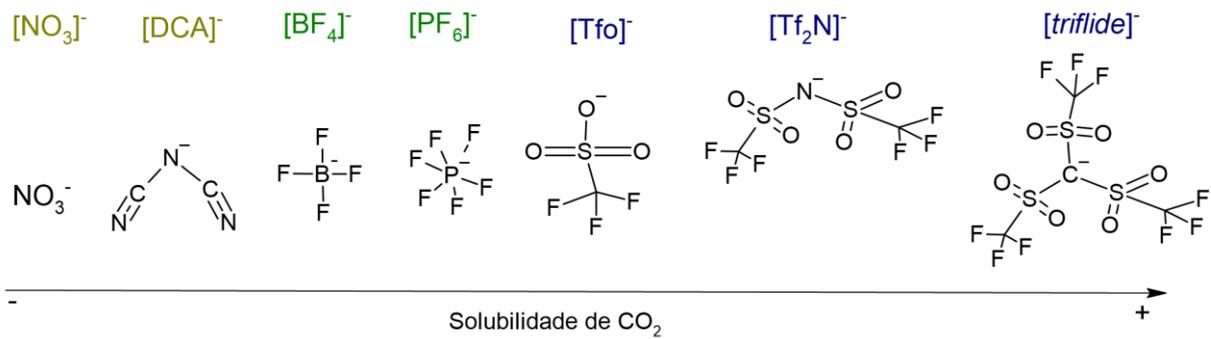


Figura 7. Efeito do ânion em LIs com cátion bmim na solubilidade de CO₂ a 25°C. Adaptado de Arshad (2009).

Os TSILs, também nominados de líquidos iônicos funcionalizados, se assemelham aos solventes químicos devido à introdução de compostos (como as aminas, acetatos e cianatos) em sua estrutura que provocam um aumento na capacidade de sorção de CO₂, através da reação química entre o solvente e o gás (MESBAH et al., 2019; PARK et al., 2015). No entanto, esse tipo é considerado menos adequado para aplicações em escala industrial, devido aos altos requisitos de energia para etapa de regeneração e sua alta viscosidade (KLÄHN e SEDURAMAN, 2015).

Para processos de separação de gases nas indústrias, as seletividades de diferentes gases em líquidos iônicos convencionais são tão importantes quanto suas solubilidades. Estudos mostraram que a seletividade dos LIs pelo CO₂ é maior quando comparado com gases como N₂ e CH₄, associada à polaridade dos LIs que favorece essa afinidade (ANTHONY, MAGINN e BRENNECKE, 2002; CADENA et al., 2004; HOJNIK et al., 2014; RAMDIN et al., 2014).

A Tabela 2 apresenta alguns resultados de sorção de CO₂, em mg CO₂/g, disponíveis para RTILs.

Tabela 2. RTILs com perspectiva para captura de CO₂.

| Líquido iônico | Condições (T, P) | Sorção CO ₂ mg CO ₂ /g | Ref. |
|----------------|------------------|--|--------------------|
| Bmim[Ac] | 40°C, 1-4 bar | 71-99 | Moya et al. (2016) |

| | | | |
|-------------------------|----------------|---------|-------------------------|
| Bmim[PF ₆] | 25°C, 1 bar | ~12 | Wang et al. (2020) |
| Bmim[Tf ₂ N] | 45°C, 4 bar | 13,3 | Bernard et al. (2021) |
| Emim[BF ₄] | 40°C, 5 bar | ~13 | Jalili et al. (2018) |
| Emim[Tf ₂ N] | 23°C, ~5 bar | ~11 | Kaviani et al. (2018) |
| Hmim[Tf ₂ N] | 23°C, ~4,5 bar | ~12,7 | Kaviani et al. (2018) |
| Bmim[DCN] | 43°C, 1-3 bar | 2,4-6,7 | Santiago et al. (2018a) |
| Bmim[TCM] | 43°C, 1-3 bar | 2,9-7,9 | Santiago et al. (2018a) |
| Emim[TCM] | 43°C, 1-3 bar | 3,1-7,9 | Santiago et al. (2018a) |

Apesar do seu potencial, ainda existem alguns desafios para a utilização de líquidos iônicos convencionais em plantas de pós-combustão para captura de CO₂ como a reduzida capacidade de sorver o CO₂ em pressões baixas, sua alta viscosidade, que acaba dificultando a transferência de massa entre o líquido e o gás e a baixa taxa de absorção/dessorção de CO₂ (DO-THANH et al., 2020; LEI et al., 2017; MESBAH et al., 2019; PARK et al., 2015; RAEISI, KESHAVARZ e RAHIMPOUR, 2019; SHUKLA et al., 2019; ZHANG et al., 2016) . Líquidos iônicos suportados em sólidos porosos e encapsulamento de líquidos iônicos têm sido propostos para superar esses limites (MESBAH et al., 2019; STOLAROFF et al., 2017; WANG et al., 2020)

3.3. Líquidos Iônicos Suportados em Sólidos Porosos para Captura de CO₂

Esta área relativamente nova tem sido desenvolvida para o uso mais eficiente de líquidos iônicos e, de maneira geral, esse material pode ser preparado espalhando um filme de LI na superfície de um sólido poroso que possua propriedades texturais vantajosas (tamanho de poro ajustável, alta área superficial e volume de poro) como o carvão ativado, zeólitas, sílicas, aluminas, MOFs, entre outros (FEHRMANN, RIISAGER, e HAUMANN, 2014; KLEFER et al., 2014; MESBAH et al., 2019; PARDAKHTI et al., 2019). Além disso, os suportes possuem

baixa capacidade térmica, cinética rápida, alta capacidade de adsorção de CO₂ e alta seletividade de CO₂ (MIRZAEI et al., 2017).

Nesse tipo de técnica o líquido iônico pode estar espalhado tanto na parte interna quanto externa da superfície do suporte, podendo ocupar diversos espaços dos poros (Figura 8) (FEHRMANN, RIISAGER, e HAUMANN, 2014; MESBAH et al., 2019; ROMANOS et al. 2014), proporcionando uma alta área de contato entre o gás e o líquido. Com isso, além de combinar as vantagens dos suportes e dos líquidos iônicos, também são reduzidos os problemas da restrição de transferência de massa e alta demanda por uma quantidade considerável de LI, acarretando um menor custo (MESBAH et al., 2019; REED et al., 2017).

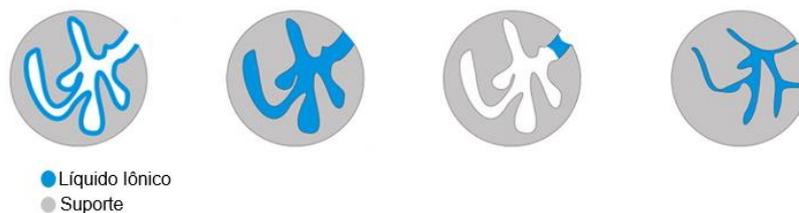


Figura 8. Morfologias diversas da conformação dos líquidos iônicos nos poros de variados tamanhos do suporte. Adaptado de Romanos et al. 2014.

A escolha do tipo de suporte e método de imobilização podem influenciar na aplicação. Esse tipo de imobilização pode ser realizado de maneira covalente, em que o suporte é ligado quimicamente ao líquido (método sol-gel ou ancoragem) ou por métodos físicos de impregnação que são considerados eficientes e de baixo custo quando comparado a ancoragem (MESBAH et al., 2019).

Reed et al. (2017) impregnaram LIs com ânions acetato e bromo em celulose. Observaram nos testes de sorção de CO₂ com ânion acetato o efeito da pressão, em que há uma tendência linear de aumento e diferenças mais significativas são observadas em pressões mais altas. Todas as amostras imobilizadas apresentaram maior capacidade de sorção que o suporte e líquido iônico puro, associado ao ganho de área superficial com a combinação.

Mohamedali, Ibrahim e Henni (2018) verificaram em seu trabalho o efeito da impregnação de líquido iônico acetato (em proporções de 10 a 30% em massa) em zeólita comercial (ZIF-8) na sorção de CO₂ e seletividade ideal de CO₂/N₂ em diversas pressões e temperaturas. À baixa pressão, os LIs immobilizados mostraram maior sorção de CO₂, porém acima de 2 bar o suporte puro sorve mais. Já em relação à seletividade ideal de CO₂/N₂ tendências variadas foram observadas e os impactos da carga de LI foram altamente pronunciados em temperaturas na faixa de 50°C. A seletividade nessa temperatura foi proporcional à carga de LI.

Arellano, Huang e Pendleton (2015) mostraram resultados em relação à imobilização de líquidos iônicos funcionalizados com zinco (que interage física e quimicamente com o CO₂) em suportes como nano sílica, sílica mesoporosa e alumino silicato microporoso, evidenciando que o desempenho de seus sorventes foi superior ao comparar com um conjunto diversificado de organoaminas, amidinas e LIs que interagem com o CO₂ via quimissorção. Outros trabalhos também utilizaram líquidos iônicos funcionalizados em suportes como sílica, carvão ativado e alumina (BALSAMO et al., 2018; ERTO et al., 2015; HIREMATH et al., 2016; REN, WU e LI, 2012; SUN e TANG, 2019; YOSHIDA et al., 2017).

Destaca-se que, ao comparar as amostras immobilizadas com LIs com seus suportes (como ZIF-8, Cu-BTC, sílica), houve uma diminuição na sorção de CO₂, possivelmente associada a redução da área superficial com a inserção do LI (MOHAMEDALI, IBRAHIM e HENNI, 2020; NKINAHAMIRA et al., 2017; SILVA et al. 2015, ZEESHAN, KESKIN e UZUN; 2018; ZHU et al., 2014; ZHU et al., 2018). Entretanto, a seletividade de CO₂/N₂ foi aumentada (SILVA et al. 2015, ZEESHAN, KESKIN e UZUN; 2018; ZHU et al., 2014; ZHU et al., 2018).

Outra característica também evidenciada é a cinética de sorção de CO₂. Observa-se, conforme Figura 9, que os líquidos suportados com materiais sólidos (Sorb-Lys e Sorb-Gly) conferem uma taxa consideravelmente mais rápida quando comparados aos LIs puros ([apaeP₄₄₄][Lys] e [apaeP₄₄₄][Gly]), indicando os ganhos em relação a área de contato entre gás/líquido (HIREMATH et al., 2016; MOYA et al., 2016; REN, WU e LI, 2012; YOSHIDA et al., 2017).

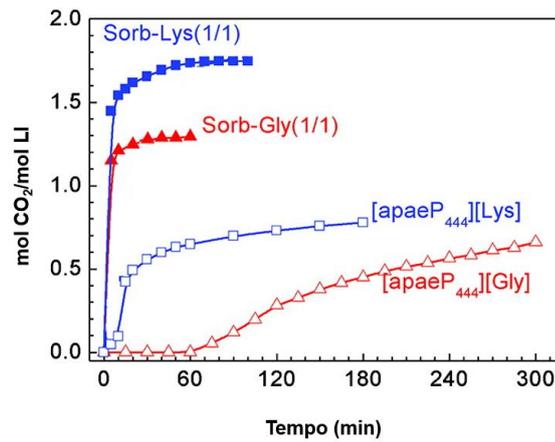


Figura 9. Cinética de sorção de CO₂ comparando LIs puros ([apaeP₄₄₄][Lys] e [apaeP₄₄₄][Gly]) com LIs immobilizados (Sorb-Lys e Sorb-Gly representam sílica porosa impregnada com LIs [apaeP₄₄₄][Lys] e [apaeP₄₄₄][Gly], respectivamente). Adaptado de Ren, Wu e Li, 2012.

Alguns resultados do potencial da imobilizações com líquidos iônicos, immobilizados por diferentes técnicas e utilizando suportes variados para fins de captura de CO₂ (pós-combustão) são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3. Líquidos iônicos suportados em materiais porosos variados com perspectiva para captura de CO₂ e separação de CO₂/N₂.

| Suporte | Líquido Iônico | Condições (T, P e %LI) | Método Imobilização | Sorção CO₂ mg CO₂/g | S CO₂/N₂ | Ref. |
|-----------------------|-------------------------|-------------------------------|----------------------------|--|---------------------------------------|------------------------------------|
| ZIF-8 | Bmim[Ac] | 40°C, 1-4 bar, 10% (massa) | Impregnação | ~24,2-48,4 | 4,9-5 ^a | Mohamedali, Ibrahim e Henni (2018) |
| ZIF-8 | Bmim[Ac] | 40°C, 4 bar, 30% (massa) | Impregnação | ~47,96 | 6,7-7 ^a | Mohamedali, Ibrahim e Henni (2018) |
| ZIF-8 | Emim[Ac] | 40°C, 1-4 bar, 10% (massa) | Impregnação | ~30,8-47,5 | 4,7-6 ^a | Mohamedali, Ibrahim e Henni (2018) |
| ZIF-8 | Emim[Ac] | 40°C, 1-4 bar, 30% (massa) | Impregnação | ~37-44 | 4,9-5 ^a | Mohamedali, Ibrahim e Henni (2018) |
| MIL-101 (MOF) | Emim[Ac] | 30°C, 1-4 bar 10% (massa) | Impregnação | ~48,4-158,4 | - | Mohamedali, Ibrahim e Henni (2019) |
| MOF-177 | Emim[Ac] | 30°C, 1-4 bar 10% (massa) | Impregnação | ~22-105,6 | - | Mohamedali, Ibrahim e Henni (2019) |
| Cu-BTC (MOF) | Bmim[PF ₆] | 25°C, 1-4 bar 5% (massa) | Impregnação | ~198-440 | - | Silva et al. (2015) |
| Cu-BTC (MOF) | Bmim[PF ₆] | 25°C, 1-4 bar 10% (massa) | Impregnação | ~68,4-117,3 | - | Silva et al. (2015) |
| Cu-BTC (MOF) | Bmim[Tf ₂ N] | 25°C, 1-4 bar 5% (massa) | Impregnação | ~176-396 | - | Silva et al. (2015) |
| Carvão Ativado | Base Imidazolium | 25°C, ~4,6 bar | Impregnação | ~187,26 | - | Zhu, Bi e Row (2011) |
| Alumina | MOEmim[Gly] | 40°C, 1 bar, ^b | Impregnação | ~144 | - | Sun e Tang (2019) |
| SBA-15 | Pmim[Tf ₂ N] | 40°C, 1-4 bar 60% (massa) | Impregnação | ~12,1-28,6 | - | Mohamedali, Ibrahim e Henni (2020) |

| | | | | | | |
|-----------------------------|--|---|-------------|------------|--------------------|--|
| SBA-15 | Bmim[Ac] | 40°C, 1–4 bar 60% (massa) | Impregnação | ~17,6-39,6 | - | Mohamedali, Ibrahim e Henni (2020) |
| SBA-15 | Pmim[Tf ₂ N] | 40°C, 1–4 bar 60% (massa) | Impregnação | ~8,3-19,8 | - | Mohamedali, Ibrahim e Henni (2020) |
| MCM-41 | Bmim[Ac] | 40°C, 1–4 bar 60% (massa) | Impregnação | ~44 | - | Mohamedali, Ibrahim e Henni (2020) |
| MCM-41 | (MeO) ₃ Sipmim[Cl] | 25°C, 4 bar, 50% (massa) | Ancoragem | ~78 | - | Aquino et al. (2015) |
| MCM-41 | (MeO) ₃ Sipmim[BF ₄] | 25°C, 4 bar, 50% (massa) | Ancoragem | ~20 | - | Aquino et al. (2015) |
| MCM-41 | (MeO) ₃ Sipmim[Tf ₂ N] | 25°C, 4 bar, 50% (massa) | Ancoragem | ~20 | - | Aquino et al. (2015) |
| MCM-41 | (MeO) ₃ Sipmim[PF ₆] | 25°C, 4 bar, 50% (massa) | Ancoragem | ~44 | - | Aquino et al. (2015) |
| SiO₂-Si | P ₄₄₄₃ [BF ₄] | 40°C, 1 bar | Ancoragem | ~20,6 | ~8 ^a | Zhu et al. (2014) |
| SiO₂ | Omim[TFSI] | 40°C, 1 bar, 25% (massa) | Ancoragem | ~27,7 | ~18,5 ^a | Zhu et al. (2018) |
| nano-SiO₂ | EZT3 | 40°C, 1 bar ^b 25% (massa) | Impregnação | ~148,7 | - | Arellano, Huang e Pendleton (2015) |
| ZSM-5 | EZT3 | 40°C, 1 bar ^b 25% (massa) | Impregnação | ~127,6 | - | Arellano, Huang e Pendleton (2015) |
| SiO₂ | EZT3 | 40°C, 1 bar ^b 26% (massa) | Impregnação | ~118,8 | - | Arellano, Huang e Pendleton (2015) |
| SiO₂ | bmim[CF ₃ SO ₃] | 25°C, 1 bar 1% (massa) | Sol-gel | 66,7 | - | Marliza et al. (2022) |

ZIF-8: estrutura zeolítica de imidazólio; MOF: *Metal-Organic Frameworks*; SBA-15/MCM-41: sílicas mesoporosas; ZSM-5: aluminossilicato. a. Seletividade ideal (Razão da sorção de CO₂ pela sorção de N₂) b. Fluxo de CO₂

É possível verificar que o estudo da seletividade ainda permanece como um desafio e quando os LIs são funcionalizados, a sorção de CO₂ possui valores competitivos, porém esse tipo de síntese ainda é complexa e o seu preço é relativamente alto (CUI, WANG e ZHANG, 2016).

Duas outras variáveis também devem ser consideradas: escolha do suporte e quantidade de líquido iônico. Alguns suportes, devido a sua estrutura e características, são candidatos em potencial para captura de CO₂, entretanto existem algumas limitações como as zeólitas que possuem instabilidade térmica e desafios para etapa de regeneração (energia e tempo/temperatura) e os MOFs que possuem síntese de valor elevado e sua regenerabilidade ainda é incerta (YUAN, EDEN e GANI, 2016).

Sílicas e aluminas possuem características texturais atrativas, boa estabilidade térmica, e grupos em seu interior que são potenciais sítios de captura de CO₂, emergindo, assim, como promissores adsorventes (GRANADOS-CORREA et al., 2016; MESBAH et al., 2019; PARDAKHTI et al., 2019; SUN e TANG, 2019). A quantidade limitada do solvente é vista como uma das dificuldades do suporte de líquidos iônicos por ser geralmente inferior a 20% (massa), atingindo até 60% (massa) em alguns casos (ERTO et al., 2015; MOHAMEDALI, IBRAHIM e HENNI, 2020; MOYA et al., 2016). Logo, nesse sentido, é importante desenvolver novos materiais capazes de combinar suportes e líquidos iônicos, otimizando sua quantidade.

3.4. Encapsulamento de Líquidos Iônicos (ELIs) para Captura de CO₂

O encapsulamento consiste na produção de partículas de dimensão micro (1 µm to 5 mm) ou nanométricas (< 1 µm) através do aprisionamento de uma substância dentro de outra (ASSADPOUR e JAFARI, 2019; MILIAN et al., 2017). Essa configuração permite combinar as características desses dois constituintes e ainda otimizar e superar suas limitações, obtendo materiais altamente permeáveis, mecanicamente robustos, quimicamente estável e ambientalmente benéficos, devido a possibilidade de isolar produtos degradáveis (VERICELLA et al., 2015). O material a ser encapsulado pode ser

chamado de núcleo (*core*), substrato ou agente ativo, já o externo é denominado por parede, suporte, *shell* ou película (ASSADPOUR e JAFARI, 2019; MILIAN et al., 2017). As partículas podem ter as terminologias de cápsulas ou esferas que se distinguem em relação a conformação dos materiais. Esferas correspondem à situação em que o núcleo está presente em toda a película, já cápsulas são definidas pela separação bem delimitada entre essas duas substâncias (Figura 10) (ASSADPOUR e JAFARI, 2019).

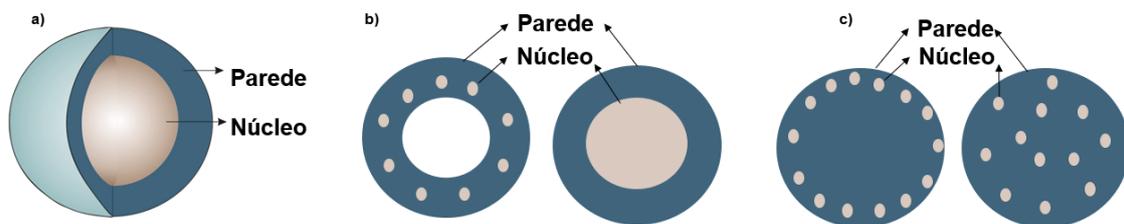


Figura 10. Representações das diferentes partículas. a) geral; b) cápsula; c) esfera. Adaptado de Assadpour e Jafari (2019); Milian et al. (2017).

Sugere-se que o material de parede seja o responsável pela estabilidade da cápsula, eficiência do processo e grau de proteção do núcleo. Tanto o *shell* quanto o método de preparação influenciam o tamanho e formato das cápsulas e podem ser capazes de determinar suas propriedades, funcionalidades e aplicações (ARPAGAUS et al., 2017). Vários métodos físicos, químicos e físico-químicos são capazes de produzir essas cápsulas como a técnica de atomização ou secagem por pulverização (*spray drying*), polimerização interfacial, polimerização *in situ*, indução molecular, emulsão, coacervação, extrusão e liofilização (ASSADPOUR e JAFARI, 2019; JYOTHI et al., 2010; MILIAN et al., 2017; REZVANKHAH, EMAM-DJOMEH e ASKARI, 2020).

O *spray drying* é considerado um dos meios mais antigos e atraentes para aplicação industrial, por ser um processo rápido, contínuo, econômico, reproduzível, flexível e capaz de converter líquidos (soluções, emulsões ou suspensões) em partículas secas com tamanho e morfologia controlada

(ARPAGAUS et al., 2017). Comparado com a liofilização, seu custo de produção pode ser até 50 vezes menor (MOHAMMED et al., 2020).

Esse método consiste na formação da crosta em altas taxas, através da evaporação do solvente. A solução previamente dispersada e homogeneizada, contendo o material de núcleo e parede, é alimentada, por uma bomba peristáltica, até o bico atomizador que produz as pequenas gotículas. Simultaneamente, o ar quente é direcionado para a câmara de secagem e o contato do mesmo com as gotículas possibilita a evaporação do solvente e, assim, a secagem e produção das partículas (MOHAMMED et al., 2020).

As restrições do *spray drying* convencional referem-se à incapacidade de produzir partículas com tamanhos inferiores a 2 μm e uso restrito de solventes, devido a inflamabilidade (ARPAGAUS et al., 2017). Avanços recentes possibilitam superar tais desafios através da utilização de *nano spray drying*. Esse equipamento de escala laboratorial possui como principais vantagens: alto rendimento (> 80%), produção de partículas finas e necessidade de pouca quantidade de amostra. O princípio de funcionamento consiste no aquecimento do gás de secagem, geração das partículas (através da atomização), secagem e coleta (Figura 11) (ARPAGAUS et al., 2017). A configuração vertical desse equipamento possibilita que fluxo do ar de secagem e das gotículas seja na mesma direção, direcionando as partículas para o coletor e minimizando as perdas.

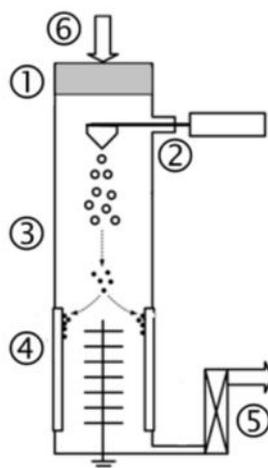


Figura 11. Princípio funcionamento nano spray drying: 1. Aquecimento -gás de secagem; 2. Geração de partículas; 3. Secagem; 4. Coletor eletrostático; 5. Coleta das amostras; 6. Gás de secagem. Fonte: Büchi, 2020.

Suas principais diferenças em relação aos equipamentos tradicionais está na unidade nebulizadora (geradora de partícula) que inclui um atomizador com uma fina membrana de aço com diferentes tamanhos de orifícios, possibilitando assim formar partículas de tamanho nanométrico; no coletor eletrostático em que partículas são atraídas na parede do cilindro coletor, devido a presença de um forte campo elétrico, aumentando a eficiência do processo; e na unidade “*inert loop*” que permite utilizar uma gama de solventes orgânicos (ARPAGAUS et al., 2017).

A técnica de encapsulamento já é bem difundida nas áreas de fármacos e alimentos (ASSADPOUR e JAFARI, 2019; MILIAN et al., 2017), recentemente passou a ser utilizada como alternativa para separação de CO₂ com uma vantagem adicional em relação a alta proporção de líquido utilizado (até 80% m/m) (LEMUS et al., 2018; MOYA et al., 2016; MOYA et al., 2018; PALOMAR et al., 2012). O CO₂ difunde-se pela película (*shell*) e, posteriormente, dissolve-se no núcleo, durante a sorção do gás, sendo capaz de ser regenerado e utilizado, através de aquecimento. Ademais, esse tipo de processo é capaz de superar o grande desafio do uso de membranas para separação de gases em relação a permeabilidade e seletividade, já que esses dois parâmetros nas cápsulas podem ser ajustados de forma independente, possibilitando altas seletividades e altas permeabilidades (VARICELLA et al., 2015).

Em trabalhos iniciais, esses materiais foram preparados utilizando como material de parede carbono, carvão ativado, sílicas porosas e em géis (MOYA et al., 2016; MOYA et al., 2018; PALOMAR et al., 2009; PALOMAR et al., 2012; ROMANOS et al., 2014; SANTIAGO et al., 2018). Pesquisas recentes utilizaram polímeros para encapsular líquidos iônicos em: silicones (KNIPE et al., 2019; SONG et al., 2019; STOLAROFF et al., 2016), acrilatos (BRADLEY e GUPTA, 2012; STOLAROFF et al., 2016), polissulfona (BERNARD et al., 2021;

NISAR et al., 2021; WANG et al., 2020), poliestireno (WANG et al., 2020), poliureia (HUANG et al., 2019).

Em relação aos líquidos iônicos, há estudos que optaram por LIs capazes de reagir quimicamente com o CO₂ (KNIPE et al., 2019; MOYA et al., 2016; MOYA et al., 2018; SONG et al., 2019; STOLAROFF et al., 2016), enquanto outros utilizaram RTILs como bmim[PF₆] (WANG et al., 2020) emim[BF₄] (BRADLEY e GUPTA, 2012), hmim[Tf₂N] (BERNARD et al., 2021; HUANG et al., 2019; KAVIANI et al., 2018), emim[Tf₂N] (BERNARD et al., 2021; HUANG et al., 2019; KAVIANI et al., 2018; LEMUS et al., 2018), bmim[Tf₂N] (BERNARD et al., 2021; NISAR et al., 2021). Já os métodos mais utilizados para essa aplicação específica foram: emulsão (BERNARD et al., 2021; KNIPE et al., 2019; NISAR et al., 2021; STOLAROFF et al., 2016; STOLAROFF et al., 2017 WANG et al., 2020), cura com UV (STOLAROFF et al., 2016; STOLAROFF et al., 2017), polimerização (WANG et al., 2020) e deposição (BRADLEY e GUPTA, 2012). Alguns resultados de encapsulamento com LIs são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4. Líquidos iônicos encapsulados em materiais variados com perspectiva para captura de CO₂ e separação de CO₂/N₂.

| Parede | Líquido Iônico | Condições (T, P e %LI) | Método Encapsulamento | Sorção CO ₂ mg CO ₂ /g | S CO ₂ /N ₂ | Ref. |
|------------------|---|------------------------------|-----------------------|--|-----------------------------------|-----------------------|
| SiO ₂ | Bmim[PF ₆] | 25°C, 1 bar, 68,11% (massa) | Sol-gel | ~27 | 8,0 ^a | Wang et al. (2020) |
| SiO ₂ | P ₄₄₄₃ [SUC] | 25°C, 1 bar, 58,98% (massa) | Sol-gel | ~32 | 9,1 ^a | Wang et al. (2020) |
| SiO ₂ | [P ₄₄₄₃] ₂ [IDA] | 25°C, 1 bar, 60,02% (massa) | Sol-gel | ~29 | 8,5 ^a | Wang et al. (2020) |
| Poliestireno | Bmim[PF ₆] | 25°C, 1 bar, 62,3% (massa) | Polimerização | ~20,5 | 5,2 ^a | Wang et al. (2020) |
| Polisulfona | [P ₄₄₄₃] ₂ [IDA] | 25°C, 1 bar, 22,18% (massa) | Emulsão | ~24 | 4,1 ^a | Wang et al. (2020) |
| Polisulfona | Emim[Tf ₂ N] | 45°C, 1-4 bar ~37,5% (massa) | Emulsão | 36,5-44,2 | - | Bernard et al. (2021) |
| Polisulfona | Emim[Tf ₂ N] | 25°C, 1-4 bar ~37,5% (massa) | Emulsão | 39,5-46,1 | - | Bernard et al. (2021) |
| Polisulfona | Bmim[Tf ₂ N] | 45°C, 4 bar ~43% (massa) | Emulsão | 41,1 | - | Bernard et al. (2021) |
| Polisulfona | Hmim[Tf ₂ N] | 45°C, 4 bar ~47% (massa) | Emulsão | 40,1 | - | Bernard et al. (2021) |
| Polisulfona | Bmim[Tf ₂ N] | 45°C, 4 bar ~48% (massa) | Emulsão | 46,1 | - | Nisar et al. (2021) |
| PVDF-HFP | Emim[Tf ₂ N] | 23°C, ~5 bar 20% (massa) | Separação de Fases | 20,46 | - | Kaviani et al. (2018) |
| PVDF-HFP | Hmim[Tf ₂ N] | 23°C, ~4,5 bar 20% (massa) | Separação de Fases | 24,86 | - | Kaviani et al. (2018) |

| | | | | | | |
|------------------------|---|------------------------------------|--------------|---------|---|----------------------------|
| PDMS | P ₂₂₂₈ [2CN ₂ Py] | 40°C, 1 bar, 40% (massa) | UV-Crosslink | ~98,28 | - | Song et al. (2019) |
| PDMS | P ₂₂₂₂ [Bnlm] | 25-40°C, 1 bar, 58% (massa) | UV-Crosslink | ~159,3 | - | Song et al. (2019) |
| C_{cap} | Bmim[Ac] | 45°C, ~ 5bar 70,4% (massa) | Impregnação | ~100 | - | Moya et al. (2016) |
| C_{cap} | Bmim[GLY] | 30°C-45°C, 5 bar 45-55% (massa) | Impregnação | ~ 60-50 | - | Santiago et al. (2018b) |
| C_{cap} | Bmim[PRO] | 30°C-45°C, 5 bar 45-55% (massa) | Impregnação | ~47-40 | - | Santiago et al. (2018b) |

PVDF-HFP, poli(fluoreto de vinilideno-hexafluorpropileno); PDMS, Dimetil polissiloxano; a. Seletividade ideal (Razão da sorção de CO₂ pela sorção de N₂)

Os resultados apresentados sugerem que o encapsulamento de líquidos iônicos pode ser uma estratégia eficaz para o uso e reciclagem de materiais avançados para captura de CO₂. O encapsulamento de LIs melhorou a dinâmica de sorção, principalmente em relação a cinética quando comparados com os líquidos iônicos puros (KAVIANI et al., 2018; MOYA et al., 2016; WANG et al., 2020; BERNARD et al., 2021).

Alguns estudos mostraram que a película da cápsula serve como um facilitador, muitas vezes, não absorvendo CO₂, mas permitindo a permeabilidade do gás e, assim, aumentando sua área de contato que proporciona um aumento considerável de suas taxas (KAVIANI et al., 2018; SONG et al., 2019).

Wang et al. (2020) compararam a quantidade de CO₂ sorvida e a seletividade de CO₂/N₂ dos líquidos iônicos encapsulados com seus suportes, mostrando que os suportes puros (sílica, polissulfona e poliestireno) apresentaram resultados inferiores aos encapsulados com LIs.

Knipe et al (2019) verificaram que o encapsulamento de LIs parece ser concorrente em potencial para as aminas aquosas. Seus resultados mostraram que os materiais formados com cápsulas de silicone e líquidos iônicos [P₂₂₂₂][BnIm] (*tetraethylphosphonium benzimidazolid*) e [P₂₂₂₈][2CNPyr] (*triethyl(octyl)phosphonium 2-cyanopyrrolide*) apresentaram capacidade similar ou superior (110 g CO₂/kg solvente e 66 g CO₂/kg solvente) às aminas aquosas (monoetanolamina aquosa: 66 g CO₂/kg solvente) nas condições de 25°C e 0,05-0,1 bar.

Além disso, os estudos publicados provaram que líquidos iônicos encapsulados são estáveis por até 10 ciclos de sorção/dessorção e facilmente regenerados em condições amenas por oscilação/redução de pressão, sendo uma alternativa para os problemas relacionados a lixiviação (KNIPE et al., 2019; LEMUS et al., 2018; PALOMAR et al., 2012; SONG et al., 2019).

Em resumo, a escolha do material de parede pode definir questões importantes do processo. Os critérios para sua seleção envolvem estabilidade térmica, regeneração, compatibilidade com o solvente e, principalmente, permeabilidade ao CO₂ (VARICELLA et al., 2015). Poli(líquidos) iônicos ou líquidos iônicos poliméricos (PLIs) são descritos como polímeros que possuem como unidade de repetição um eletrólito (cátion + ânion) (EINLOFT e BERNARD, 2019; PRIVALOVA et al, 2013; TANG et al., 2005). Essa classe vem emergindo para captura de CO₂, pois combinam as propriedades dos polímeros (como alta resistência mecânica e térmica) com as vantagens dos LIs, sendo considerados promissores para formar membranas com alta permeabilidade de CO₂ e fins de separação de CO₂ (EINLOFT e BERNARD, 2019; PRIVALOVA et al, 2013; TANG et al., 2005). Ainda não há relatos desses polímeros funcionais como *shell* para fins de captura.

4. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS E RESULTADOS

4.1. Líquidos Iônicos Suportados em Suportes Porosos

A metodologia para a síntese, caracterização e avaliação no contexto de captura de CO₂ dos líquidos iônicos imobilizados fisicamente em sílica e alumina comercial estão descritos no artigo intitulado "*Imidazolium-based ionic liquids impregnated in silica and alumina supports for CO₂ capture*" publicado na "*Materials Research*" que integra a presente tese de doutorado. Com o intuito de avaliar o potencial uso de líquidos iônicos suportados para captura de CO₂, dois líquidos iônicos com diferentes ânions (mbmim[Tf₂N] e mbmim[Br]) foram imobilizados fisicamente em sílica comercial, por impregnação ao ponto úmido, em várias concentrações. Para sorção de CO₂, a quantidade de LI e o tipo de ânion tem influência secundária, enquanto que para a seletividade de CO₂/N₂, o ânion [Tf₂N]⁻ apresentou os melhores resultados. Com isso, também foi avaliada a influência do suporte poroso, através da imobilização do LI mbmim[Tf₂N] em alumina. Concluiu-se que a combinação de LI mbmim[Tf₂N] e alumina na proporção de 20% (teórico) proporcionou a melhor combinação de resultados, além de indicar um ganho na cinética de sorção com o uso dessa técnica.



Imidazolium-based Ionic Liquids Impregnated in Silica and Alumina Supports for CO₂ Capture

Bárbara Burlini Polessor^a, Rafael Duczinski^b, Franciele Longaray Bernardi^b, Henrique Zucchetti Ferrari^b,

Murilo da Luz^b, Felipe Dalla Vecchia^{a,b,c}, Sonia Maria Cabral de Menezes^d, Sandra Einloft^{a,b,*}

^aPrograma de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul (PUCRS), Porto Alegre, RS, Brasil

^bEscola Politécnica, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul (PUCRS), Porto Alegre, RS, Brasil

^cInstituto de Petróleo e Recursos Naturais, Universidade Católica do Rio Grande do Sul (PUCRS), Porto Alegre, RS, Brasil

^dCentro de Pesquisa e Desenvolvimento Leopoldo Américo Miguez de Mello (CENPES), Petrobrás, Ilha do Fundão, RJ, Brasil

Received: December 06, 2018; Revised: June 26, 2019; Accepted: July 17, 2019

Ionic liquids (ILs) physical immobilization in solid materials is a key strategy for developing efficient and low cost CO₂ capture processes. In this work, two porous commercial substrates with different characteristics (silica and alumina) were impregnated with ILs by physical wet method. Imidazolium based IL combined with [Br]⁻ and [Tf₂N]⁻ anions were used in impregnation process. CO₂ sorption capacity and selectivity (CO₂/N₂) of these materials were investigated. The best results regarding CO₂/N₂ selectivity and CO₂ sorption were obtained with [Tf₂N]⁻ anion. In relation to solid support, commercial alumina exhibited enhanced CO₂ uptake and higher selective capacity (CO₂/N₂) (6.1 (± 0.1)). Combination of commercial alumina as support and 20 wt% of mbmim [Tf₂N] resulted in higher CO₂/N₂ selectivity of 9.5 ± 1.0. In addition, this material also showed fast sorption kinetics when compared to pure IL besides reuse capacity.

Keywords: porous materials, ionic liquids, CO₂ capture.

1. Introduction

One of the main challenges is the increase in atmospheric CO₂ concentration¹. According to measurements, the mean CO₂ level value is the highest already registered till date^{1,2}. This fact underscores the need of reducing CO₂ emissions from industrial sources (industrial processes and fossil fuels use/production) which are one of the main players contributing to this scenario³⁻⁵. Current processes for CO₂ capture are associated with high cost, energy penalty and chemical production limiting its use. The most well-known process involves aqueous amine solutions^{6,7}. Despite being widespread this process presents operational drawbacks (high energy for regeneration stage, degradation byproducts, equipment corrosion) that discourage its use⁸⁻¹³.

Ionic liquids (ILs) are a class of organic salts formed by combining organic cations and inorganic or organic anions resulting in compounds presenting melting temperature lower than 100°C^{14,15}. ILs are candidates for replacing aqueous amine solution in CO₂ capture processes^{15,16} due to their physico-chemical properties (like negligible vapor pressure) as well as CO₂ sorption capacity^{1,17-20}. Ionic liquids' properties depend on cation and anion size, shape and nature^{21,22}. Side chain branched imidazolium cation is considered promising for CO₂ capture since it imparts sponge-like characteristics²³. Moreover, anion nature has a

great effect on gas solubility²⁴. Fluorinated anions (such as [Tf₂N]⁻) present high CO₂ affinity^{25,26}. In spite of this, ionic liquids present disadvantages as high viscosity limiting mass transfer²⁷. In order to overcome limitations related to ILs high viscosity, as poor CO₂ dynamics separation, ILs impregnation in solid materials appears as a good platform²⁸. Solid materials such as silica and alumina hold large specific surface area, pore volume, tunable pore size and good stability being interesting candidates for applications in separation processes^{2,26,29-33}. Besides these characteristics, some factors are fundamental to ensure these materials applicability, such as: fast kinetic, CO₂ sorption capacity, CO₂ selectivity, chemical and thermal stability^{1,34,35}.

In this work we investigated anion and porous support effect on CO₂ capture. Essential features to integrate this technique in large industrial systems such as CO₂ sorption capacity, selectivity (CO₂/N₂), recyclability, sorption kinetics and thermal stability were evaluated. Commercial silica and alumina were used as solid supports impregnated with the ionic liquids mbmim [Br] and mbmim [Tf₂N].

2. Experimental

2.1 Materials

1-Methylimidazole (99%, Sigma Aldrich), 1-Bromo-3-methylbutane (96%, Sigma Aldrich, Toluene (99.0%, Merck),

*e-mail: einloft@pucrs.br

Ether (Neon), Lithium trifluoromethanesulfonylimide (Alfa Aesar, 98.0 %), Magnesium Sulfate (Merck), Dichloromethane (Anhydrol), Commercial Silica (S) and Commercial Alumina (A) were used as received.

2.2 Ionic Liquids synthesis

The ionic liquid mbmim[Br] (1- (3-methylbutyl) -3-methylimidazolium bromide) was synthesized as described by Andresova et al.³⁶. Using this IL as starting material, anion exchange was carried out with lithium salt (LiTf₂N) addition³⁶, resulting in mbmim[Tf₂N] (1- (3-methylbutyl) -3-methylimidazolium bis- (trifluoromethanesulfonylimide). ILs syntheses were confirmed by proton nuclear magnetic resonance (¹H-NMR)³⁶, in a Varian spectrophotometer, VNMRs 300 MHz, using DMSO-d₆ as solvent and 5 mm diameter glass tubes. **mbmim[Br]**: ¹H-RMN (300 MHz, DMSO-d₆, 25°C), δ (ppm) 10.28 (m, 1H), 7.79 (t, 1H), 7.61 (t, 1H), 4.39–3.96 (m, 4H), 1.87–1.69 (m, 4H), 1.59 (m, 1H), 1.13 (m, 2H), 0.85 (t, 3H). **mbmim[Tf₂N]**: ¹H-RMN (300 MHz, DMSO-d₆, 25°C) δ (ppm) 9.13 (s, 1H), 7.79 (d, 1H), 7.70 (d, 1H), 4.24 (t, 2H), 3.85 (s, 3H), 1.69 (m, 2H), 1.51 (m, 1H), 0.92 (d, 6H). ILs structures are depicted in Fig. 1.

2.3 Physical wet method immobilization

Ionic liquids immobilization in commercial porous substrates (silica S and alumina A) was performed by wet impregnation. In this technique the IL (mbmim[Br] or mbmim[Tf₂N]) in concentrations of 10 to 30% wt is dissolved in dichloromethane; the contact with the support is effected manually with a pistil³⁷. Samples were named as X-mbmim[Y]-Z, where X indicates the solid support (silica S or alumina A), Y the anion and Z the immobilized IL concentration. For example, S-mbmim[Tf₂N]-10 means silica support, Tf₂N anion and 10% wt of IL.

2.4 CO₂ sorption and sorption kinetics assays

Pure and immobilized porous substrates sorption tests were performed statically through the cell-based pressure decay technique similar to that developed by Koros and Paul³⁸. Tests were performed in triplicate at 45°C of temperature and 0.4 MPa (equilibrium pressure). CO₂ solubility procedure,

tests and calculation, was performed as presented in our previously published works^{2,39}. Solid and liquid sorption kinetic was evaluated by controlling CO₂ sorption until saturation amount over time. Recycle tests were performed by repeating sorption/desorption cycles five times at 0.4 MPa with desorption after each cycle by sample heating in an oven at 65 °C. Kinetic tests and solubility calculations for ionic liquids were performed just as in the case of solids, but with constant stirring of 800 rpm⁴⁰.

2.5 CO₂/N₂ separation – Selectivity tests

Procedure for selectivity determination is well described in literature^{2,41}. Tests were performed using a primary standard gaseous mixture with CO₂ content of 15.89% and N₂ balance. Experiments were carried out at equilibrium pressure of 2.3 MPa and temperature of 45°C. CO₂ separation efficiency was calculated by equation 1, where Yi stands for molar fractions in the gas phase and Xi in the sorbed phase.

$$S = \frac{X_{CO_2}/Y_{CO_2}}{X_{N_2}/Y_{N_2}} \quad (1)$$

2.6 Sample characterization

Materials structures were identified by FTIR. FTIR spectra were recorded on a PerkinElmer Spectrum100 spectrometer in UATR mode. Samples morphology was evaluated by Field Emission Scanning Electron Microscopy (FESEM) and performed on a FEI Inspect F50 equipment in secondary electron mode. Samples thermal stability and immobilized IL content were evaluated by TGA/DTG (TA Instruments SDT-Q600), under nitrogen inert atmosphere from 25 to 800°C and heating rate of 20°C/min. Samples porous nature was investigated by N₂ adsorption/desorption technique and the specific surface area was calculated using the Brunauer - Emmett - Teller (BET) method. Nitrogen adsorption-desorption isotherm was obtained using NOVA 4200 High Speed at liquid nitrogen temperature. Bulk density was obtained by measuring in a vessel, dispersed powder volume and weight, under gravity influence. Skeleton density was determined by helium pycnometry (Ultrafoam™ 1200e, Quantachrome Instruments). Porosity (%) was theoretically

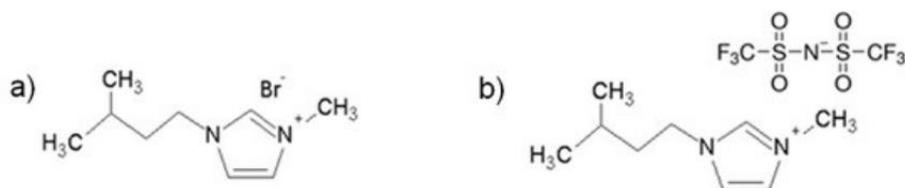


Figure 1. ILs structure: a) mbmim[Br] b) mbmim[Tf₂N].

calculated using density and skeletal density results according to literature procedure⁴². IL samples content was determined by TGA in the range of 150 to 800°C using equation 2. The weight loss of sample S (3.4%) and sample A (17.6%) without IL loading was used as control and subtracted from obtained value from equation 2. For silica the observed weight loss up to 150°C corresponds to water loss. On the other hand, for alumina, besides weight loss related to moisture, there is also a weight loss corresponding to bohemite percentage and crystallites size⁴³.

$$IL(\%) = \frac{W_{150} - W_{800}}{W_{150}} \times 100 \quad (2)$$

Where W_{150} and W_{800} are weight (g) at 150°C and 800°C, respectively.

3. Results and Discussion

FTIR spectra of solid supports (S and A) as well as solid supports impregnated with ILs are shown in Fig. 2. Immobilized samples with different IL content presented similar behavior, so samples with 30% of ILs mbmim[Br] and mbmim[Tf₂N] are used to illustrate the immobilization in silica support (S) and mbmim[Tf₂N] to illustrate IL immobilization in alumina sample (A). In sample S (Fig. 2a) spectrum characteristic silica bands are observed^{2,44}: at 3352 cm⁻¹, 1635 cm⁻¹ (hydroxyl), 1066 cm⁻¹ (condensed silica Si-O-Si) and from 968 cm⁻¹ to 798 cm⁻¹ (Si-OH). With ILs immobilization (Fig. 2a) one can observe the appearance of imidazolium cation characteristic bands at⁴⁵: 2973 cm⁻¹ (C-H of CH₂), 1633-1625 cm⁻¹ (C=N aromatic), 1571-1471 cm⁻¹ (C=C aromatic), 1349 cm⁻¹ (C-N aromatic), 1192 cm⁻¹ (C-N aliphatic) and for [Tf₂N] anion at⁴⁵: 1054 cm⁻¹ (N-S), 792 cm⁻¹ (C-S), 741-657 cm⁻¹ (C-F); and [Br]⁴⁶: 655 cm⁻¹ (C-Br). Sample A FTIR spectrum (Fig. 2b) evidenced characteristics bands at^{7,48}: 660 cm⁻¹ (aluminum in oxide octahedral coordination), from 890 to 734 cm⁻¹ (tetracoordinated aluminum). The band at 1060 cm⁻¹ corresponds to Al-OH⁴⁸. The bands at 1639 cm⁻¹ and 3200 cm⁻¹ correspond to angular and axial deformation of hydroxyls group, respectively^{47,48}. The band at 1395 cm⁻¹ is attributed to nitrate (NO₃⁻) and at 3089 cm⁻¹ to alkyl groups (-CH₂/-CH₃) probably from fabrication process^{47,48}. With IL mbmim[Tf₂N] immobilized in sample A (Fig. 2b) one can observe the appearance of imidazolium characteristic bands at⁴⁵: 2966 cm⁻¹ (C-H of CH₂), 2878 cm⁻¹ (C-H of CH₃), 1571-1469 cm⁻¹ (C=C aromatic), 1348 cm⁻¹ (C-N aromatic), 1186-1135 cm⁻¹ (C-N aliphatic) and for [Tf₂N] anion at⁴⁵: 1056 cm⁻¹ (N-S), 876 cm⁻¹ (N-S), 731 cm⁻¹ (C-F).

Fig. 3 presents FESEM images for samples S and A as well as samples S-mbmim[Tf₂N]-30 and A-mbmim[Tf₂N]-30. Comparing sample S micrograph (Fig. 3, a) with sample S-mbmim[Tf₂N]-30 (Fig. 3, b) one can observe an increase in particle size with IL immobilization (from ~25 μm to ~120 μm). For sample A-mbmim[Tf₂N]-30 (Fig. 3, d) an

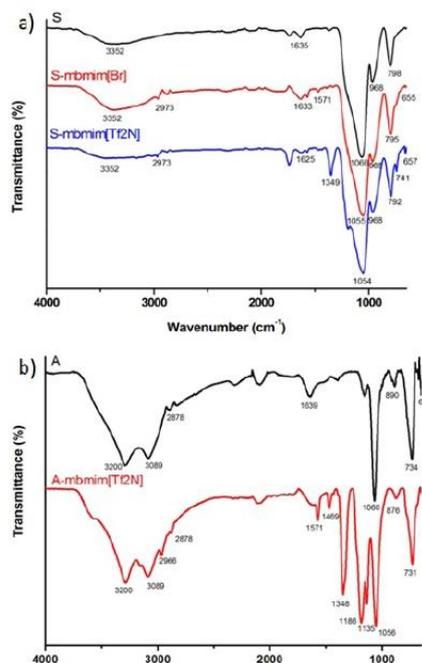


Figure 2. FTIR for samples: a) S, S-mbmim[Br]-30, S-mbmim[Tf₂N]-30; b) A and A-mbmim[Tf₂N]-30.

increase in particle size also was observed (from ~24 μm to ~36 μm) when compared to sample A (Fig. 3, c). Particle size increases under IL immobilization. This behavior is probably related to particle agglomeration for both samples.

Table 1 shows the amount of immobilized IL in supports S and A determined by TGA. The actual percentage values obtained for both supports (S and A) were close to the theoretical one evidencing process efficiency.

N₂ adsorption/desorption isotherm tests at 77K were performed for all samples (Figure 4). Typical type IV curves with H3 hysteresis loop according to IUPAC classification were observed in all cases (Figure 4A)⁴⁹⁻⁵¹ except for sample A-mbmim[Tf₂N]-30 (Figure 4B). Sample A-mbmim[Tf₂N]-30 presented a isotherm characteristic of non-porous materials (type III). This behavior is possibly due to the amount of immobilized IL (30%) resulting in pore saturation altering its textural properties⁵¹⁻⁵³ (see Table 2).

Table 2 summarizes density and textural properties of all samples studied in this work. It is possible to observe that regardless the anion or the support, porosity, specific surface area, pore volume and pores radius were reduced with ILs immobilization. We can also highlight that the higher the ILs content the lower these values were probably due to pore filling. These data corroborates several studies reporting

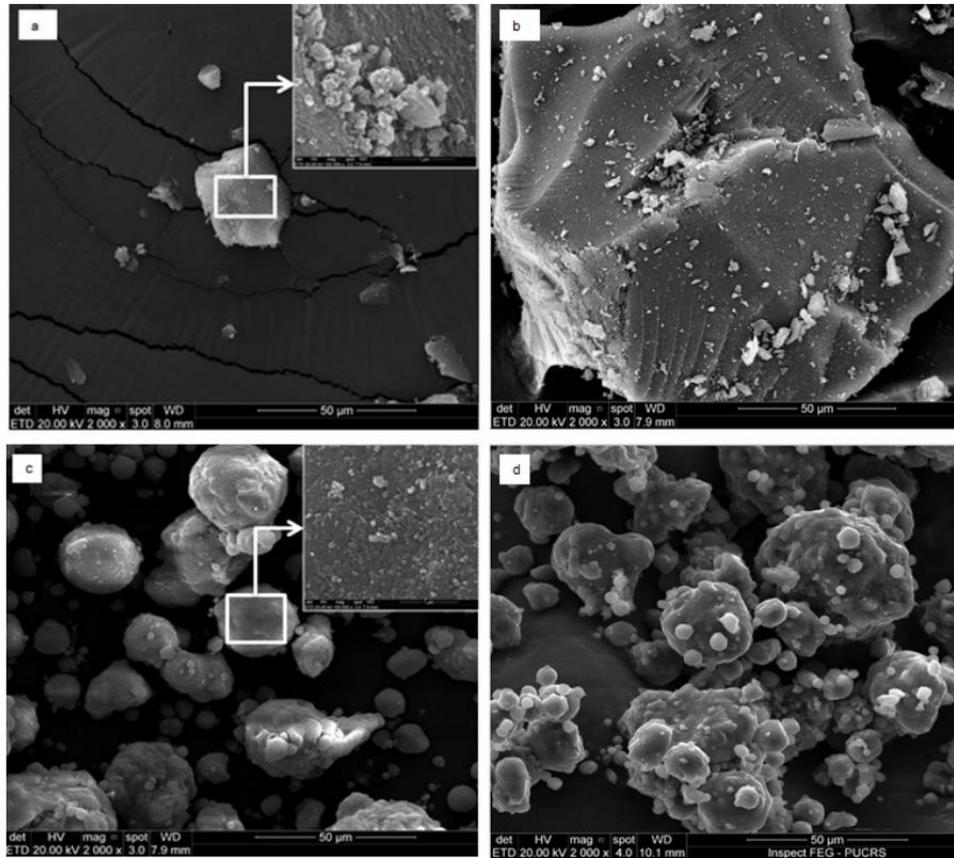


Figure 3. FESEM for samples: (a) S; (b) S-mbmim[Tf₂N]-30; (c) A; (d) A-mbmim[Tf₂N]-30.

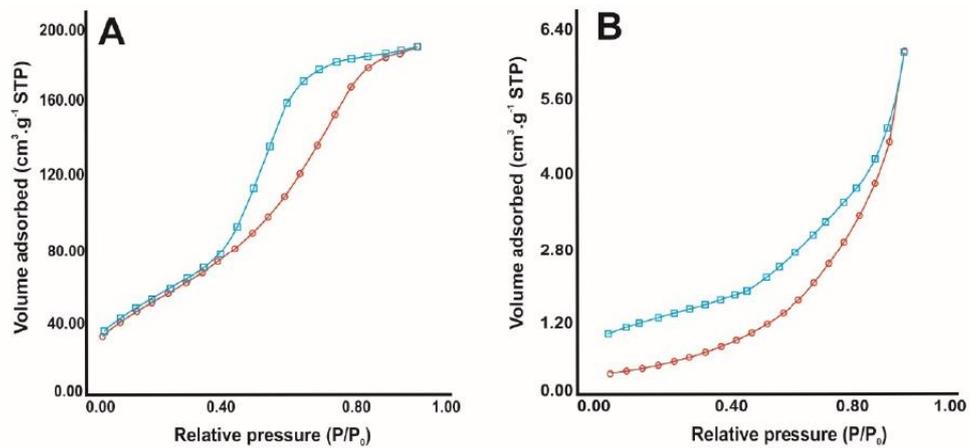


Figure 4. N₂ isotherms of adsorption (○) and desorption (◻): (A) A-mbmim[Tf₂N]-20; (B) A-mbmim[Tf₂N]-30.

Table 1. Amount (%) of immobilized IL in supports S and A determined by TGA.

| Sample | % IL |
|-------------------------------|--------------|
| S | - |
| S-mbmim[Br]-10 | 8.2 (± 1.9) |
| S-mbmim[Br]-20 | 19.8 (± 0.5) |
| S-mbmim[Br]-30 | 28.2 (± 1.5) |
| S-mbmim[Tf ₂ N]-10 | 8.7 (± 0.4) |
| S-mbmim[Tf ₂ N]-20 | 19.4 (± 0.7) |
| S-mbmim[Tf ₂ N]-30 | 27.7 (± 2.0) |
| A | - |
| A-mbmim[Tf ₂ N]-10 | 8.1 (± 1.0) |
| A-mbmim[Tf ₂ N]-20 | 18.2 (± 0.8) |
| A-mbmim[Tf ₂ N]-30 | 26.6 (± 0.4) |

textural properties decrease after organic loading^{2,49-51} and also confirm that the relationship between bulk density and porosity is inversely proportional⁵⁴.

3.1 Influence of anion on CO₂ sorption capacity

Fig. 5 presents sorption values at 45°C of temperature and 0.4 MPa of pressure for sample S and the ILs mbmim[Br]⁻ and mbmim[Tf₂N]⁻, with different IL content, immobilized on sample S. It can be seen that sample S presents the highest CO₂ sorption capacity (81.7 (± 2.2) mg CO₂/g) when compared to immobilized samples. This behavior is possibly associated with its high specific surface area (487 m²/g). Polar groups

(Si-OH) on sample S surface also can improve CO₂ sorption due to affinity with CO₂⁵⁵. Regarding immobilized ILs a tendency in CO₂ sorption capacity reduction with IL content increase was observed for both anions (S-mbmim[Br]-10 71.7 (± 2.6) mg CO₂/g; S-mbmim[Br]-20 54.8 (± 1.0) mg CO₂/g; S-mbmim[Br]-30 55.1 (± 1.3) mg CO₂/g; S-mbmim[Tf₂N]-10 56.0 (± 0.7) mg CO₂/g; S-mbmim[Tf₂N]-20 55.8 (± 1.0) mg CO₂/g; S-mbmim[Tf₂N]-30 45.2 (± 2.3) mg CO₂/g). This behavior is probably related to specific surface area and porosity reduction with IL immobilization (see Table 2). From results, one can infer that IL content and anion type has a secondary influence on sorption values. On the other hand, specific surface area is the main factor influencing CO₂ sorption capacity. Higher sorption capacity was observed for sample S-mbmim [Br]-10 (71.7 (± 2.6) mg CO₂/g; S= 441 m²/g) when compared to other samples containing IL with less important specific surface area values. Similar behavior was described by Kim et al.⁵⁶. Results obtained in this work for silica samples/immobilized ILs were similar or higher than those reported in literature under the same pressure and temperature conditions (~55 mg CO₂/g) for 10% amine (PEI and PEHA) immobilized on mesoporous silica⁵⁷.

CO₂/N₂ selectivity for sample S as well as for sample S immobilized with ILs is depicted in Fig. 6. As seen, ILs immobilization improves silica samples selectivity. This behavior is probably related to imidazolium ring polarity^{58,59} and IL content⁶⁰. Yet, ionic liquids have more affinity for CO₂ when compared to other gases such as CH₄ and N₂⁶¹. The best result regarding selectivity was observed for anion [Tf₂N]⁻ and sample S-mbmim[Tf₂N]-30 of (7.9 (± 0.2)). This result is in accordance with literature which describes [Tf₂N]⁻ having high CO₂ selectivity in gas mixtures when compared to other anions⁵⁷. The best sorption capacity was obtained for sample S, but the higher separation efficiency (CO₂/N₂) was obtained by mbmim[Tf₂N]-30 sample. This parameter has a direct impact on product purity degree, playing an important role in sorbent choice³⁵. The presence

Table 2. Density and pore characteristics of all samples (S and A with and without IL immobilization).

| | Densities (g/cm ³) | | Porosity (%) | BET (m ² /g) | Pore volume (cm ³) | Pore Radius (nm) |
|-------------------------------|--------------------------------|----------|--------------|-------------------------|--------------------------------|------------------|
| | Bulk | Skeleton | | | | |
| S | 0.4428 | 2.306 | 80.80 | 487 | 0.75 | 2.69 |
| S-mbmim[Br]-10 | 0.5908 | 2.516 | 76.52 | 441 | 0.56 | 2.38 |
| S-mbmim[Br]-20 | 0.6166 | 2.219 | 72.21 | 367 | 0.45 | 2.10 |
| S-mbmim[Br]-30 | 0.6386 | 2.254 | 71.67 | 315 | 0.43 | 1.87 |
| S-mbmim[Tf ₂ N]-10 | 0.5926 | 3.071 | 80.70 | 381 | 0.54 | 2.38 |
| S-mbmim[Tf ₂ N]-20 | 0.6088 | 2.734 | 77.73 | 307 | 0.43 | 2.10 |
| S-mbmim[Tf ₂ N]-30 | 0.6578 | 2.901 | 77.33 | 291 | 0.41 | 2.38 |
| A | 0.7434 | 3.366 | 77.91 | 196 | 0.26 | 2.12 |
| A-mbmim[Tf ₂ N]-10 | 0.8566 | 3.454 | 75.19 | 128 | 0.20 | 1.88 |
| A-mbmim[Tf ₂ N]-20 | 0.9044 | 2.562 | 64.70 | 73 | 0.12 | 2.75 |
| A-mbmim[Tf ₂ N]-30 | - | - | - | 7 | - | - |

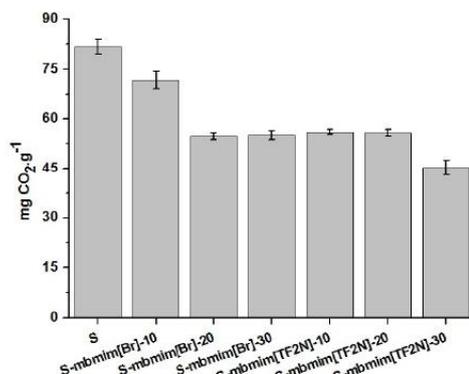


Figure 5. CO₂ sorption capacity at 0.4 MPa and 45°C.

of [TF₂N] anion results in the best material for CO₂ capture. In the next section support performance evaluation will be described using mbmim[TF₂N] as IL.

3.2 Solid support role in CO₂ sorption capacity and CO₂/N₂ selectivity

Table 3 presents the results obtained for CO₂ sorption and CO₂/N₂ selectivity for sample A and sample A immobilized with the IL mbmim[TF₂N] in different content in comparison with sample S and sample S with the IL mbmim[TF₂N] in different content as well.

Analyzing the supports sorption capacity one can notice that sample A has lower sorption capacity (61.1 (± 1.2) mg CO₂/g) once compared to sample S (81.7 (± 2.2)). This behavior is related to sample S specific surface area being twice as large as sample A (Table 2). Unlike CO₂ sorption, selectivity (CO₂/N₂) of sample A is higher when compared to sample S. This behavior is attributed to metal presence in sample A improving support/CO₂ affinity^{1,58,59,62,63}. Comparing CO₂ sorption capacity of IL immobilized samples one can observe a reduction in CO₂ sorption values for all samples. This behavior is related to the decrease in textural properties (see Table 2), except for sample A-mbmim[TF₂N]-30 which CO₂ sorption capacity is similar to sample A. CO₂ sorption capacity of sample A-mbmim[TF₂N]-30 may be related to the type III isotherm (Fig. 4) presented by this sample⁶⁴. Chen et al.⁵² also observed similar behavior to that obtained for sample A-mbmim[TF₂N]-30 when immobilizing PEI (polyethylenimine) in mesoporous alumina. IL immobilization increased CO₂ efficiency removal in relation to N₂, when compared to pure supports. This behavior is attributed to higher IL/CO₂ affinity than support/CO₂^{2,65}. Selectivity is directly influenced by immobilized IL content. For support S, increasing IL content continuously increased selectivity. For sample A this tendency was observed until IL content of 20%. For 30% a selectivity reduction was observed probably due to the non-porous behavior (Fig. 4) and also to the fact

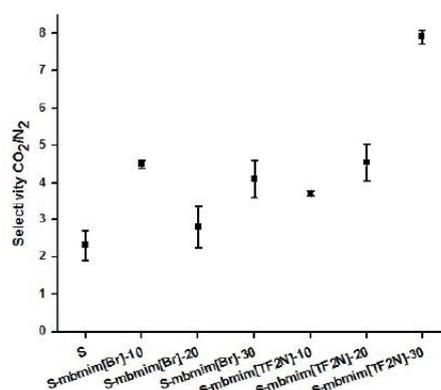


Figure 6. Selectivity at 2.3 MPa of pressure and 45°C of temperature.

Table 3. CO₂ sorption capacity and CO₂/N₂ selectivity for samples S and A with and without IL immobilization.

| Sample | Sorption Capacity (mg CO ₂ /g) | Selectivity (CO ₂ /N ₂) |
|-------------------------------|---|--|
| A | 61.1 (± 1.2) | 6.1 (± 0.1) |
| A-mbmim[TF ₂ N]-10 | 52.1 (± 1.0) | 6.9 (± 1.2) |
| A-mbmim[TF ₂ N]-20 | 42.7 (± 2.3) | 9.5 (± 1.0) |
| A-mbmim[TF ₂ N]-30 | 57.5 (± 2.8) | 4.8 (± 0.1) |
| S | 81.7 (± 2.2) | 2.31 (± 0.4) |
| S-mbmim[TF ₂ N]-10 | 56.0 (± 0.7) | 3.7 (± 0.1) |
| S-mbmim[TF ₂ N]-20 | 55.8 (± 1.0) | 4.6 (± 0.5) |
| S-mbmim[TF ₂ N]-30 | 45.2 (± 2.3) | 7.9 (± 0.2) |

that the IL reduces CO₂/support metal interaction. Sample A-mbmim[TF₂N]-20 was more selective and chosen to perform kinetic and recycle tests.

3.3 Kinetics tests

Fig. 7 presents kinetic behavior of immobilized sample A-mbmim[TF₂N]-20 compared to kinetic behavior of pure IL mbmim[TF₂N]. It is interesting to note that immobilized ionic liquid presents CO₂ sorption (42.7 (± 2.3) mg CO₂/g) capacity higher than pure IL (14.6 (± 0.5) mg CO₂/g). In addition, kinetics improves dramatically with immobilization. Pure IL is extremely viscous, needing longer times for CO₂ uptake (350 min). In contrast, IL immobilization in solid supports improves mass transfer, resulting in a faster CO₂ sorption process (10 min)^{27,66-68}.

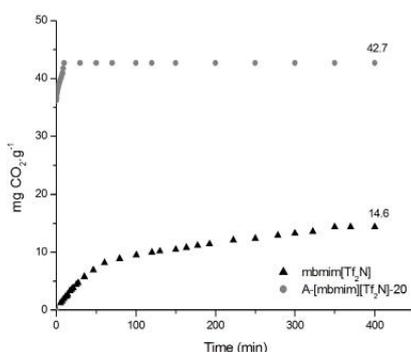


Figure 7. Time course of CO₂ uptake in neat: (▲) mbmim[Tf₂N]; (●) A-mbmim[Tf₂N]-20.

3.4 Recycle tests

Fig. 8 shows sorption/desorption tests aiming sample A-mbmim[Tf₂N]-20 stability evaluation. After 5 sorption/desorption cycles, CO₂ sorption in A-mbmim[Tf₂N]-20 was reversible confirming sample stability and reuse.

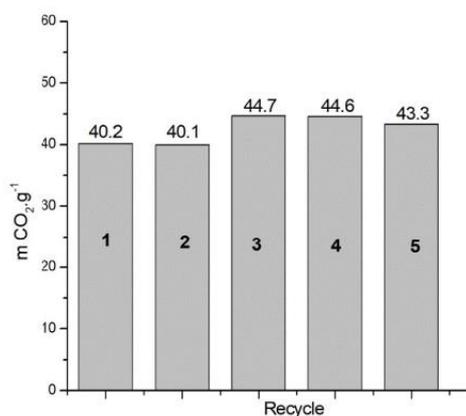


Figure 8. Recycle test: five sorption/desorption cycles applied to the sample A-mbmim[Tf₂N]-20.

4. Conclusions

Imidazolium based IL with different anions were immobilized by wet point method in two different supports. CO₂ sorption capacity and CO₂/N₂ selectivity were evaluated. When analyzing anion influence we observed that anion [Tf₂N]⁻ presented superior performance in relation to CO₂ selectivity when compared to [Br]⁻ anion, possibly due to the higher CO₂ affinity of fluorinated anions. When comparing supports (alumina and silica), commercial alumina seems to

be a good material for this purpose since it combined textural properties (specific surface area, volume and pore radius) with selectivity due to metal presence on its surface. This combination favored its performance in CO₂/N₂ selectivity when the concentration of immobilized IL was 20%. The best combination of support and ionic liquid content was obtained with sample A-mbmim[Tf₂N]-20.

5. Acknowledgment

Authors would like to thank PETROBRAS for its financial support. Sandra Einloft thanks CNPq for research grant. This study was financed in part by the Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Finance Code 001.

6. References

- Mohamedali M, Nath D, Ibrahim H, Henni A. Review of Recent Developments in CO₂ Capture Using Solid Materials: Metal Organic Frameworks (MOFs). In: Moya BL, Pous J, editors. *Greenhouse Gases*. London: IntechOpen; 2016. p. 115-154. Available from: <http://www.intechopen.com/books/greenhouse-gases/review-of-recent-developments-in-co2-capture-using-solid-materials-metal-organic-frameworks-mofs>
- Duczinski R, Bernard F, Rojas M, Duarte E, Chaban V, Vecchia FD, et al. Waste derived MCMRH- supported IL for CO₂/CH₄ separation. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*. 2018;54:54-64. Available from: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1875510018301446>
- Yuan Z, Eden MR. Toward the Development and Deployment of Large-Scale Carbon Dioxide Capture and Conversion Processes. *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 2016;55(12):3383-419.
- Kadam R, Panwar NL. Recent advancement in biogas enrichment and its applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2017;73:892-903. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2017.01.167>
- Wang Y, Zhao L, Otto A, Robinius M, Stolten D. A Review of Post-combustion CO₂ Capture Technologies from Coal-fired Power Plants. *Energy Procedia*. 2017;114:650-65. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.egypro.2017.03.1209>
- Koysoumpa EI, Bergins C, Kakaras E. The CO₂ economy: Review of CO₂ capture and reuse technologies. *Journal of Supercritical Fluids*. 2018;132:3-16.
- Guido G, Compagnoni M, Pellegrini LA, Rossetti I. Mature versus emerging technologies for CO₂ capture in power plants: Key open issues in post-combustion amine scrubbing and in chemical looping combustion. *Frontiers of Chemical Science and Engineering*. 2018;12(2):315-25.
- Leung DY, Caramanna G, Maroto-Valer MM. An overview of current status of carbon dioxide capture and storage technologies. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2014;39:426-43. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2014.07.093>

9. Kang G, Chan ZP, Saleh SBM, Cao Y. Removal of high concentration CO₂ from natural gas using high pressure membrane contactors. *International Journal of Greenhouse Gas Control*. 2017;60:1-9. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijggc.2017.03.003>
10. Song C, Liu Q, Ji N, Deng S, Zhao J, Kitamura Y. Natural gas purification by heat pump assisted MEA absorption process. *Applied Energy*. 2017;204:353-61.
11. Kothandaraman A, Nord L, Bolland O, Herzog HJ, McRae GJ. Comparison of solvents for post-combustion capture of CO₂ by chemical absorption. *Energy Procedia*. 2009;1(1):1373-80. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.egypro.2009.01.180>
12. Thouchprasitchai N, Pintuyothin N, Pongstabodee S. Optimization of CO₂ adsorption capacity and cyclical adsorption / desorption on tetraethylenepentamine-supported surface-modified hydrotalcite. *Journal of Environmental Sciences*. 2017;65:293-305. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jes.2017.02.015>
13. Ünveren EE, Monkul BÖ, Sariođlan Ş, Karademir N, Alper E. Solid amine sorbents for CO₂ capture by chemical adsorption: A review. *Petroleum*. 2016;3(1):37-50.
14. Wilkes JS. A Short History of Ionic Liquids - From Molten Salts to Neoteric Solvents. *Green Chem*. 2002;4(2):73-80.
15. Figueroa JD, Fout T, Plasynski S, McIlvried H, Srivastava RD. Advances in CO₂ capture technology-The U.S. Department of Energy's Carbon Sequestration Program. *International Journal of Greenhouse Gas Control*. 2008;2(1):9-20.
16. Anthony JL, Anderson JL, Maginn EJ, Brennecke JF. Anion Effects on Gas Solubility in Ionic Liquids. *The Journal of Physical Chemistry B*. 2005;109(13):6366-74.
17. Lei Z, Dai C, Chen B. Gas solubility in ionic liquids. *Chemical Reviews*. 2014;114(2):1289-326. Available from: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/24195614>
18. Ramdin M, Amplianitis A, Bazhenov S, Volkov A, Volkov V, Vlught TJH, et al. Solubility of CO₂ and CH₄ in ionic liquids: Ideal CO₂/CH₄ selectivity. *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 2014;53(40):15427-35.
19. Brennecke JF, Gurkan BE. Ionic liquids for CO₂ capture and emission reduction. *Journal of Physical Chemistry Letters*. 2010;1(24):3459-64.
20. Paolone A, Palumbo O, Trequattrini F, Appetecchi GB. Relaxational Dynamics in the PYR14-IM14 Ionic Liquid by Mechanical Spectroscopy. *Materials Research*. 2018;21. Available from: <http://dx.doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2017-0870>.
21. Sarmad S, Mikkola JP, Ji X. Carbon Dioxide Capture with Ionic Liquids and Deep Eutectic Solvents: A New Generation of Sorbents. *ChemSusChem*. 2017;10(2):324-52.
22. Karimi B, Tavakolian M, Akbari M, Mansouri F. Ionic Liquids in Asymmetric Synthesis: An Overall View from Reaction Media to Supported Ionic Liquid Catalysis. *ChemCatChem*. 2018;10(15):3173-205.
23. Corvo MC, Sardinha J, Casimiro T, Marin G, Seferin M, Einloft S, et al. A rational approach to CO₂ capture by imidazolium ionic liquids: Tuning CO₂ solubility by cation alkyl branching. *ChemSusChem*. 2015;8(11):1935-46.
24. Anthony JL, Anderson JL, Maginn EJ, Brennecke JF. Anion Effects on Gas Solubility in Ionic Liquids. *Journal of Physical Chemistry B*. 2005;109(13):6366-74. Available from: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp0464041>
25. Aki SNVK, Mellein BR, Saurer EM, Brennecke JF. High-pressure phase behavior of carbon dioxide with imidazolium-based ionic liquids. *Journal of Physical Chemistry B*. 2004;108(52):20355-20365.
26. Aquino AS, Bernard FL, Borges JV, Mafra L, Vecchia FD, Vieira MO, et al. Rationalizing the role of the anion in CO₂ capture and conversion using imidazolium-based ionic liquid modified mesoporous silica. *RSC Advances Royal Society of Chemistry*. 2015;5(79):64220-7.
27. Safiah MN, Azmi BM, Normawati MY. CO₂ Capture Using Silica and Molecular Sieve Impregnated with [hmim][Tf₂N]. *International Journal of Chemical Engineering and Applications*. 2014;5(4):342-6. Available from: <http://www.ijcea.org/index.php?m=content&c=index&a=show&catid=57&id=740>
28. Lemus J, Silva FA, Palomar J, Carvalho PJ, Coutinho JAP. Solubility of carbon dioxide in encapsulated ionic liquids. *Separation and Purification Technology*. 2018;196:41-6. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.08.032>
29. Guillet-Nicolas R, Bérubé F, Thommes M, Janicke MT, Kleitz F. Selectively tuned pore condensation and hysteresis behavior in mesoporous SBA-15 silica: Correlating material synthesis to advanced gas adsorption analysis. *Journal of Physical Chemistry: C*. 2017;121(44):24505-26.
30. Lashaki MJ, Ziaei-Azad H, Sayari A. Insights into the Hydrothermal Stability of Triamine-Functionalized SBA-15 Silica for CO₂ Adsorption. *ChemSusChem*. 2017;10(20):4037-45.
31. Xu X, Song C, Andresen JM, Miller BG, Scaroni AW. Preparation and characterization of novel CO₂ "molecular basket" adsorbents based on polymer-modified mesoporous molecular sieve MCM-41. *Microporous Mesoporous Materials*. 2003;62(1-2):29-45.
32. Sánchez Fuentes CE, Guzmán-Lucero D, Torres-Rodríguez M, Likhanova NV, Bolaños JN, Olivares-Xometl O, et al. CO₂/N₂ separation using alumina supported membranes based on new functionalized ionic liquids. *Separation and Purification Technology*. 2017;182:59-68.
33. Magalhaes GC, Ribeiro JON, Vasconcelos DCL, Vasconcelos WL. Production of Pure Granules of Sba-15 Mesoporous Silica. *Materials Research*. 2018;21(6):e20180148.
34. Nanda S, Reddy SN, Mitra SK, Kozinski JA. The progressive routes for carbon capture and sequestration. *Energy Science Engineering*. 2016;4(2):99-122.
35. Ben-Mansour R, Habib MA, Bamidele OE, Basha M, Qasem NAA, Peedikakkal A, et al. Carbon capture by physical adsorption: Materials, experimental investigations and numerical modeling and simulations - A review. *Applied Energy*. 2016;161:225-55. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apenergy.2015.10.011>
36. Andresova A, Storch J, Traïkia M, Wäagner Z, Bendova M, Husson P. Branched and cyclic alkyl groups in imidazolium-based ionic liquids: Molecular organization and physico-chemical properties. *Fluid Phase Equilibria*. 2014;371:41-9. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.fluid.2014.03.004>

37. Haber J, Block JH, Delmon B. Manual of methods and procedures for catalyst characterization (Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*. 1995;67(8-9):1257-306. Available from: <https://www.degruyter.com/view/j/pac.1995.67.issue-8-9/pac199567081257/pac199567081257.xml>
38. Koros WJ, Paul DR. Design considerations for measurement of gas sorption in polymers by pressure decay. *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*. 1976;14(10):1903-7. Available from: <http://doi.wiley.com/10.1002/pol.1976.180141014>
39. Bernard FL, Polesso BB, Cobalchini FW, Chaban VV, Nascimento JF, Vecchia FD, et al. Hybrid Alkoxysilane-Functionalized Urethane-Imide-Based Poly(ionic liquids) as a New Platform for Carbon Dioxide Capture. *Energy and Fuels*. 2017;31(9):9840-9.
40. Jacquemin J, Gomes MFC, Husson P, Majer V. Solubility of carbon dioxide, ethane, methane, oxygen, nitrogen, hydrogen, argon, and carbon monoxide in 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate between temperatures 283 K and 343 K and at pressures close to atmospheric. *Journal of Chemical Thermodynamics*. 2006;38(4):490-502.
41. Azimi A, Mirzaei M. Experimental evaluation and thermodynamic modeling of hydrate selectivity in separation of CO₂ and CH₄. *Chemical Engineering Research and Design*. 2016;111:262-8. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cherd.2016.05.005>
42. Tokudome Y, Nakanishi K, Kanamori K, Fujita K, Akamatsu H, Hanada T. Structural characterization of hierarchically porous alumina aerogel and xerogel monoliths. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2009;338(2):506-13.
43. Tietzenhorst TR, Hofmann DA. Crystal Chemistry of Boehmite. *Clays and Clay Minerals*. 1980;28(5):373-80.
44. Bakar RA, Yahya R, Gan SN. Production of High Purity Amorphous Silica from Rice Husk. *Procedia Chemistry*. 2016;19:189-95. Available from: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1876619616001388>
45. Zhang X, Guo W, Wu Y, Gong L, Li W, Li X, et al. Cationic polymerization of p-methylstyrene in selected ionic liquids and polymerization mechanism. *Polymer Chemistry*. 2016;7(32):5099-5112. Available from: <http://dx.doi.org/10.1039/c6py00796a>
46. Cha S, Ao M, Sung W, Moon B, Ahlström B, Johansson P, et al. Structures of ionic liquid-water mixtures investigated by IR and NMR spectroscopy. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2014;16(20):9591-601.
47. Trombetta M, Busca G, Willey RJ. Characterization of silica-containing aluminum hydroxide and oxide aerogels. *Journal of Colloid and Interface Science*. 1997;190(2):416-26.
48. Musić S, Dragčević D, Popović S. Hydrothermal crystallization of boehmite from freshly precipitated aluminum hydroxide. *Materials Letters*. 1999;40(6):269-74.
49. Balsamo M, Erto A, Lancia A, Totarella G, Montagnaro F, Turco R. Post-combustion CO₂ capture: On the potentiality of amino acid ionic liquid as modifying agent of mesoporous solids. *Fuel*. 2018;218:155-61. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.01.038>
50. Ji X, Tang S, Gu L, Liu T, Zhang X. Synthesis of rod-like mesoporous γ -Al₂O₃ by an ionic liquid-assisted sol-gel method. *Materials Letters*. 2015;151:20-3. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2015.03.022>
51. Thommes M, Kaneko K, Neimark AV, Olivier JP, Rodriguez-Reinoso F, Rouquerol J, et al. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*. 2015;87(9):1051-69.
52. Chen C, Ahn WS. CO₂ capture using mesoporous alumina prepared by a sol-gel process. *Chemical Engineering Journal*. 2011;166(2):646-51. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2010.11.038>
53. Žilková N, Zukal A, Čejka J. Synthesis of organized mesoporous alumina templated with ionic liquids. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2006;95(1-3):176-9.
54. Kakaire J, Makokha GL, Mwanjalolo M, Mensah AK, Emmanuel M. Effects of Mulching on Soil Hydro-Physical Properties in Kibaale Sub-catchment, South Central Uganda. *Applied Ecology and Environmental Sciences*. 2015;3(5):127-135.
55. Rimola A, Costa D, Sodupe M, Lambert JF, Ugliengo P. Silica surface features and their role in the adsorption of biomolecules: Computational modeling and experiments. *Chemical Reviews*. 2013;113(6):4216-313.
56. Kim HJ, Yang HC, Chung DY, Yang IH, Choi YJ, Moon JK. Functionalized Mesoporous Silica Membranes for CO₂ Separation Applications. *Journal of Chemistry*. 2015;1:9.
57. Sanz R, Calleja G, Arencibia A, Sanz-Pérez ES. CO₂ capture with pore-expanded MCM-41 silica modified with amino groups by double functionalization. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2015;209:165-71.
58. Hojniak SD, Silverwood IP, Khan AL, Vankelecom IFJ, Dehaen W, Kazarian SG, et al. Highly selective separation of carbon dioxide from nitrogen and methane by nitrile/glycol-difunctionalized ionic liquids in supported ionic liquid membranes (SILMs). *Journal of Physical Chemistry: B*. 2014;118(26):7440-9.
59. Salehi S, Anbia M. High CO₂ Adsorption Capacity and CO₂/CH₄ Selectivity by Nanocomposites of MOF-199. *Energy & Fuels*. 2017;31(5):5376-84. Available from: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.energyfuels.6b03347>
60. Zhu J, He B, Huang J, Li C, Ren T. Effect of immobilization methods and the pore structure on CO₂ separation performance in silica-supported ionic liquids. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2018;260:190-200. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2017.10.035>
61. Anthony JL, Maginn EJ, Brennecke JF. Solubilities and thermodynamic properties of gases in the ionic liquid 1-n-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate. *Journal of Physical Chemistry: B*. 2002;106(29):7315-20.
62. Cabello CP, Rumori P, Palomino GT. Carbon dioxide adsorption on MIL-100(M) (M = Cr, V, Sc) metal-organic frameworks: IR spectroscopic and thermodynamic studies. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2014;190:234-9. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2014.02.015>
63. Campbell S, Bernard FL, Rodrigues DM, Rojas MF, Carreño LA, Chaban VV, et al. Performance of metal-functionalized

- rice husk cellulose for CO₂ sorption and CO₂/N₂ separation. *Fuel*. 2019;239:737-46.
64. Sing KSW, Everett DH, Haul RAW, Moscou L, Pierotti RA, Rouquérol J, et al. Reporting Physisorption Data For Gas / Solid Systems with Special Reference to the Determination of S. *Pure and Applied Chemistry*. 1985;57(4):603-19.
65. Arellano IH, Madani SH, Huang J, Pendleton P. Carbon dioxide adsorption by zinc-functionalized ionic liquid impregnated into bio-templated mesoporous silica beads. *Chemical Engineering Journal*. 2016;283:692-702. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2015.08.006>
66. Aboudi J, Vafaezadeh M. Efficient and reversible CO₂ capture by amine functionalized-silica gel confined task-specific ionic liquid system. *Journal of Advanced Research*. 2015;6(4):571-7. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jare.2014.02.001>
67. Vilarrasa-Garcia E, Moya EMO, Cecilia JA, Cavalcante Junior CL, Jiménez-Jiménez J, Azevedo DCS, et al. CO₂ adsorption on amine modified mesoporous silicas: Effect of the progressive disorder of the honeycomb arrangement. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2015;209:172-83. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2014.08.032>
68. Yang N, Wang R. Molecular sieve supported ionic liquids as efficient adsorbent for CO₂ capture. *Journal of the Serbian Chemical Society*. 2015;80(2):265-75.

4.2. Encapsulamento de LIs

4.2.1. Testes iniciais para definição da fração mássica do encapsulamento

A metodologia utilizada para obtenção e caracterização das partículas obtidas nessa seção encontra-se na parte “*Experimental*” do artigo submetido à revista “*Sustainable Materials and Technologies*” intitulado “*New water-based nanocapsules of poly(diallyldimethylammonium tetrafluoroborate)/ionic liquid for CO₂ capture*” que integra a presente tese de doutorado.

A morfologia e o rendimento foram definidos como parâmetros iniciais e decisivos para continuidade do uso do LI e suas proporções. Conforme observado na Figura 12, as razões (Poli:LI) 1:1 e 1:1,25 (Fig. 12e e 12f) não formaram as partículas de maneira satisfatória e seus rendimentos foram inferiores a 50%, portanto, não foram utilizadas nos demais testes.

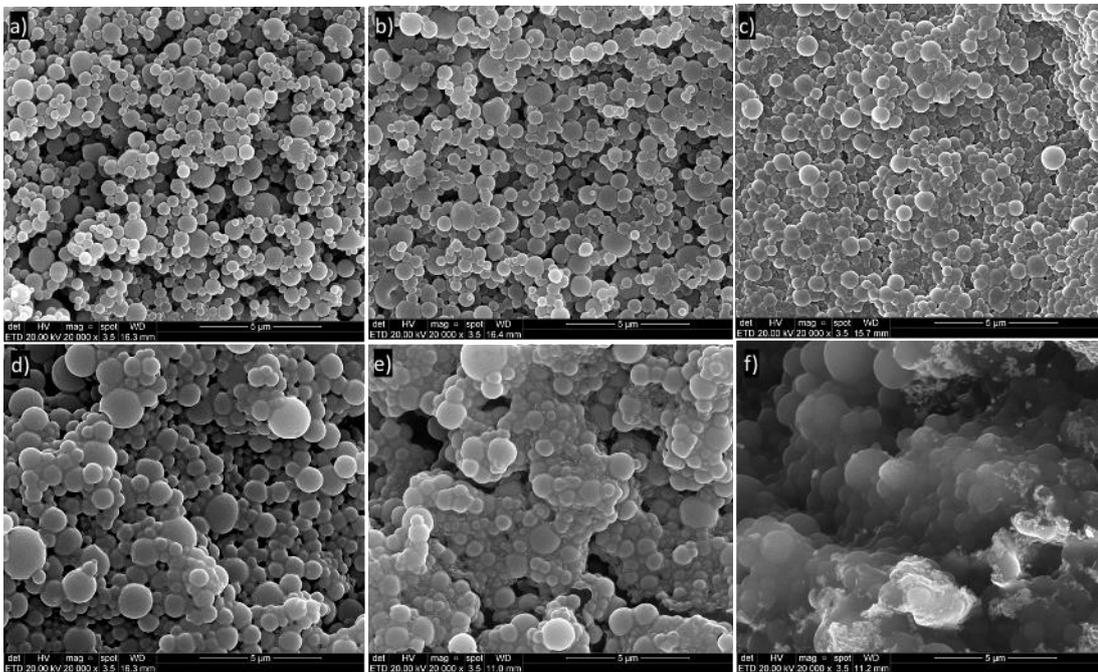


Figura 12. MEVs P[DADMA][BF₄]:[Emim][MSO₃]. A) 1:0; b) 1:0,25 c) 1:0,5; d) 1:0,75; e) 1:1; f) 1:1,25.

Os tamanhos de partículas foram determinados nas amostras a, b, c e d. Os resultados mostraram que foi possível obter cápsulas de tamanho nanométrico para as amostras (P[DADMA][BF₄]:Emim[MSO₃]) 1:0 (~665,5 nm (+266), 1:0,25 (~631,1 nm (+275) e 1:0,5 (~694,7 nm (+190), enquanto a amostra 1:0,75 (~1,03 μm (+0,273) ficou no limite entre nano e micro.

A título de simplificação, para os demais resultados apresentados nessa subseção, as amostras serão sempre nominadas pela relação entre material de parede e núcleo, lembrando que, até agora, os resultados sempre fazem referência a combinação de P[DADMA][BF₄]:Emim[MSO₃].

A Tabela 5 apresenta os resultados do processo de encapsulamento, o percentual de LI encapsulado, obtido através do teste de extração com acetona e a sorção de CO₂, realizada à, aproximadamente, 4,3 bar e 45 °C.

Tabela 5. Dados processo, % LI encapsulado e sorção de CO₂

| Amostra | Rendimento (%) | LI Encapsulado (%) | Eficiência Encapsulamento (%) | Sorção CO ₂ (mg CO ₂ /g) |
|----------|----------------|--------------------|-------------------------------|--|
| Polímero | - | - | - | 35,65 (+/-0,42) |
| 1:0 | 74,4 | - | - | 47,88 (+/-1,55) |
| 1:0,25 | 76,4 | 18,6 (+/-1) | 70,9 | 44,72 (+/-0,43) |
| 1:0,5 | 75,0 | 30,8 (+/- 0,3) | 69,2 | 47,01 (+/-0,7) |
| 1:0,75 | 75,6 | 37,9 (+/- 0,7) | 66,9 | 46,61 (+/-0,18) |

Como podemos verificar na Tabela 5, a mudança de conformação de polímero para cápsula proporcionou um aumento considerável em sua solubilidade de CO₂. Tal tendência já havia sido apresentada por Huang et al. (2019), que observaram que com a formação da partícula, há um aumento da área superficial, assim, favorecendo o contato com o gás. Ao comparar os resultados de LI encapsulado com a cápsula oca (1:0), realizamos uma análise estatística (Método Tukey e Confiança de 95%) para comparar os resultados (Tabela 6). Médias que não compartilham uma letra são significativamente diferentes.

Tabela 6. Método Tukey

| Amostra | N | Média | Agrupamento | |
|----------|---|---------|-------------|---|
| 1:0,0 | 3 | 47,8833 | A | |
| 1:0,5 | 3 | 47,0067 | A | |
| 1:0,75 | 3 | 46,6100 | A | B |
| 1:0,25 | 3 | 44,7233 | B | |
| Polímero | 3 | 35,6467 | C | |

A quantidade de LI também parece influenciar na sorção, indicando que há um efeito sinérgico dos dois materiais que formam a cápsula. Analisando o percentual de LI encapsulado, a análise estatística da sorção e eficiência de encapsulamento, a proporção que apresenta resultados mais satisfatórios corresponde a 1:0,5. Por isso, os testes realizados no artigo apresentado utilizaram a proporção mássica de Poli:LI de 1:0,5.

4.2.2. Demais Procedimentos Experimentais e Resultados

Demais procedimentos experimentais e resultados também são encontrados no artigo “*New water-based nanocapsules of poly(diallyldimethylammonium tetrafluoroborate)/ionic liquid for CO₂ capture*”, submetido à revista “*Sustainable Materials and Technologies*”. Apresentamos uma nova combinação de poly(líquido iônico) e líquido iônico base imidazol, reportando o uso de líquidos iônicos encapsulados como solventes verdes para captura de CO₂. Cápsulas de Poli(Dialil Dimetil amônio Tetraflúorborato)/Emim[X] a base de água foram desenvolvidas pela primeira vez utilizando Nano Spray Dryer B-90. As cápsulas foram caracterizadas por técnicas diversas e sua capacidade de sorção de CO₂, CO₂/N₂ seletividade, cinética e reciclo foram determinados. A formação da cápsula Poli(Dialil Dimetil amônio Tetrafluorborato) e líquido tetrafluorborato de 1-etil-3-metilimidazólio (P[DADMA]/BF₄) apresentou a melhor combinação (sorção: 53,4 mg CO₂/g; seletividade CO₂/N₂: 4,58), reforçando o potencial do uso desses materiais.

New water-based nanocapsules of poly(diallyldimethylammonium tetrafluoroborate)/ionic liquid for CO₂ capture

Bárbara B. Polesso¹, Rafael Duczinski¹, Franciele L. Bernard², Douglas J. Faria¹, Leonardo M. dos Santos², Sandra Einloft^{1,2*}

¹ Post-Graduation Program in Materials Engineering and Technology, Pontifical Catholic University of Rio Grande do Sul – PUCRS, Brazil;

² School of Technology, Pontifical Catholic University of Rio Grande do Sul – PUCRS, Brazil;

**Corresponding author: einloft@pucrs.br*

New water-based nanocapsules of poly(diallyldimethylammonium tetrafluoroborate)/ionic liquid for CO₂ capture

Abstract

Encapsulated ionic liquids as green solvents for CO₂ capture are reported in this work. We present a novel combination of water-based poly(ionic liquid) and imidazolium-based ionic liquids (Emim[X]). Poly(diallyldimethylammonium tetrafluoroborate)/Emim[X] capsules were developed for the first time using Nano Spray Dryer B-90. Capsules were characterized by FTIR, SEM/EDX, TEM, TGA, DSC, CO₂ sorption, and CO₂/N₂ selectivity, CO₂ sorption kinetic and recycling were also demonstrated. Comparing the capsules reported in this work, the combination of poly(diallyldimethylammonium tetrafluoroborate) and the ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate (P[DADMA]/BF₄) showed great potential for CO₂ capture and CO₂/N₂ separation, providing higher results (53.4 mg CO₂/g; CO₂/N₂ selectivity: 4.58).

Keywords: green chemistry; poly(ionic liquid) nanocapsules; ionic liquids; encapsulation; CO₂ capture

Introduction

Combustion of fossil fuel and industrial processes are largely responsible for anthropogenic CO₂ emissions in the atmosphere. CO₂ capture and storage technologies are suggested as the easiest and most effective way to reduce CO₂ emissions at a large scale [1–3]. Current amine-based CO₂ capture systems, have some drawbacks such as high regeneration energy, equipment investment and corrosion [4].

The search for novel materials for CO₂ capture combining efficiency and safety, besides being sustainable processes is urgent. Despite water being considered safe, non-toxic, and environmentally friendly, it is not always compatible with the process systems. Green solvents are emerging as benign when compared to conventional solvents toxicity [5,6]. Ionic liquids (ILs) are classified as green solvents due to their low vapor pressure, non-flammability, and recyclability. Other properties such as tunability and high thermal stability also draw attention to this material [7,8]. Simulation studies showed that the energy consumption of the IL-based process can be 26% lower than the amine-based process [9]. However, high viscosity and low

CO₂ sorption rate represent a challenge to its use [10–12]. Solvent encapsulation combines the advantages of liquid solvents and solid sorbents, overcoming the mass transfer limitation. Encapsulated ionic liquid has been proposed as a potential strategy for CO₂ capture, increasing the contact between the gas and liquid phases [13–16]. Encapsulated ionic liquid improved CO₂ sorption process, showing higher mass transfer rates when compared with neat ionic liquids [14,17–19]. Studies also indicated that encapsulated ionic liquid can be successfully regenerated under mild conditions and used in consecutive CO₂ sorption/desorption cycles, without operation efficiency loss [13,16,18,20].

Process criteria such as thermal stability, solvent regeneration, compatibility, and CO₂ permeability can be affected by shell material choice [21]. Poly(ionic liquid)s or polymerized ionic liquids (PILs) combine polymers (processability, film-forming properties, etc) and ILs properties (high thermal stability, affinity to CO₂, etc) emerging as high permeable membranes for CO₂ separation. Studies suggest that PILs are very selective for CO₂ separation from CO₂/N₂ mixture, showing better results for CO₂ separation when compared with ILs. CO₂ sorption capacity can be strongly affected by PIL cation, presenting better results with ammonium-based ones [22–25]. The use of water-based PILs to encapsulate IL contributes to the advance of scientific knowledge and technology for CO₂ capture, but also is in agreement with the green chemistry principles. It must be emphasized that the use of nanospray dryer allied to water as solvent in the encapsulation process offers a new platform to environmental benign syntheses, the use of alternative solvents and atom economy since the yield of the nanospray is higher compared to conventional spray dryer processes [26,27]. As far as we know, capsules combining water-based PILs as shell and ILs as core are a new approach for CO₂ capture.

Herein, we report the IL 1-Ethyl-3-methylimidazolium with different anions (Emim[X]) encapsulation, using as shell the water-based PIL poly(diallyldimethylammonium tetrafluoroborate). The encapsulation process using Nano Spray Dryer B-90 and water as solvent was also described. Yet, CO₂ sorption and CO₂/N₂ selectivity, process parameters, thermal stability and recyclability were also evaluated.

Experimental

Materials

Aqueous solution of poly(diallyldimethylammonium chloride), P[DADMA][Cl] (20 wt.%, mw. 400,000–500,000), Lithium tetrafluoroborate salt (98%), 1-Ethyl-3-methylimidazolium methanesulfonate, Emim[MSO₃] (95%), 1-Ethyl-3-methylimidazolium trifluoromethanesulfonate, Emim[CF₃SO₃] (98%), were purchased from Merck. The chemicals were used without further purification. CO₂ (99.8%) and CO₂/N₂ (15.94%/balance) were purchased from White Martins.

First, the Poly(ionic liquid) poly(diallyldimethylammonium tetrafluoroborate) (P[DADMA][BF₄]), used as shell material, was obtained by anion exchange from Li[BF₄] and an aqueous solution of poly(diallyldimethylammonium chloride), P[DADMA][Cl], following literature procedures [28]. The ionic liquids 1-Ethyl-3-methylimidazolium bromide (Emim[Br]) and 1-Ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate (Emim[BF₄]), used as core, were synthesized as described in literature [29,30]. Proton Nuclear Magnetic Resonance (¹H-NMR) (Varian spectrophotometer, VNMRS 300 MHz). Emim[Br]: H NMR δ 1.57 (t, 3H), 4.11 (s, 3H), 4.42 (q, 2H), 7.56 (s, 2H), 10.19 (s, 1H) Emim[BF₄]: ¹H NMR 1.43 (t, 3H), 3.84 (s, 3H), 4.15 (q, 2H), 7.37 (s, 1H), 7.43 (s, 1H), 8.63 (s, 1H);

Ionic Liquid Encapsulation

Ionic liquid Emim[X] was encapsulated in P[DADMA][BF₄] by spray drying using a Nano Spray Dryer B-90 (BÜCHI Labortechnik AG, Flawil, Switzerland) equipment. The materials structure of encapsulated ionic liquids (ENILs) can be observed in Fig. 1.

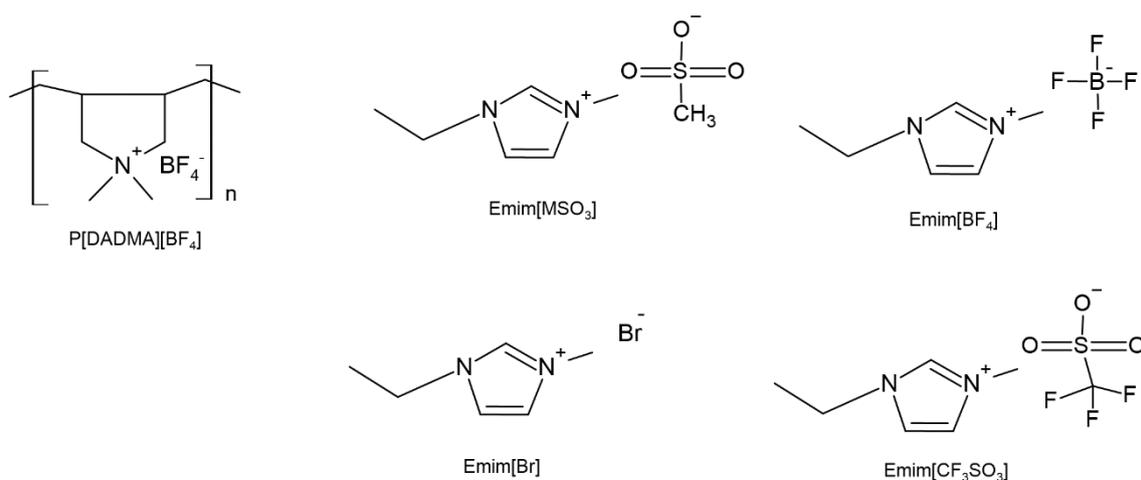


Fig.1. structure materials used to ENILs

For the encapsulation process, P[DADMA][BF₄] was dissolved in distilled water under mild heating. After complete dissolution, the ionic liquid was added and the

solution was stirred until the complete homogenization. The solution was fed to the atomization system using a peristaltic pump. Mass proportion of P[DADMA][BF₄]:Emim[X] was 1:0.5. Nano Spray Dryer process parameters (Table 1) were previously tested and defined using distilled water in the equipment.

Table 1. Nano Spray Dryer process parameters

| Parameters | |
|------------------------|-------|
| Frequency (kHz) | 110 |
| Spray (%) | 80 |
| Pump (%) | 36-46 |
| Inlet Temperature (°C) | 107 |
| Spray mesh size | Small |

Yield was obtained using mass balance and encapsulation efficiency (EE) was calculated by the equation 1:

$$EE (\%) = \frac{w_{IL-s}}{\left(\frac{w_{IL-e}}{Y}\right)} \times 100 \quad (1)$$

Where w_{IL-s} : IL mass fraction obtained by acetone extraction method [31]; w_{IL-e} : IL theoretical mass fraction; Y: Yield.

Aiming to compare results for both configurations – capsules and the pristine PIL (P[DADMA]-poly) –hollow capsules were obtained (without IL - P[DADMA]-cap).

Sample code and its components are shown in Table 2.

Table 2. Sample Code

| Sample Code | Components |
|--|---|
| P[DADMA]-cap | P[DADMA][BF ₄] capsules |
| P[DADMA]-poly | P[DADMA][BF ₄] polymer |
| P[DADMA]/MSO ₃ | P[DADMA][BF ₄]/Emim[MSO ₃] capsules |
| P[DADMA]/BF ₄ | P[DADMA][BF ₄]/Emim[BF ₄] capsules |
| P[DADMA]/Br | P[DADMA][BF ₄]/Emim[Br] capsules |
| P[DADMA]/CF ₃ SO ₃ | P[DADMA][BF ₄]/Emim[CF ₃ SO ₃] capsules |

Encapsulated Ionic Liquids Characterization

Scanning electron microscopy with field emission (SEM-FEG) using FEI Inspect F50 in the secondary electron mode (SE) was performed to evaluate particle morphology

and size. Chemical composition was assessed by energy dispersion X-ray spectrometry (EDX). FTIR spectra were recorded on a PerkinElmer Spectrum100 spectrometer in UATR mode. Particle structure was assessed by transmission electron microscopy (TEM) (Model Tecnai G2 T20 FEI). Thermal stability was investigated by TGA (TA Instruments SDT-Q600), under nitrogen atmosphere with a temperature range from 25 to 700°C and a heating rate of 20°C/min. Differential scanning calorimetry - DSC (TA Instrument Q20) was performed from -90°C to 100°C at a heating rate of 5°C/min under nitrogen atmosphere. IL encapsulated amount (% IL) was measured by the acetone extraction method (performed in triplicates) [31]. CO₂ sorption tests were performed using the well-known pressure decay technique [32,33]. CO₂/N₂ selectivity was performed using the same method coupled to gas chromatography (GC-2014ATFSPL Shimadzu), detailed in previous works [34,35]. CO₂ sorption tests were performed at a range of equilibrium pressure (1 to 30 bar) and temperatures of 25°C, 45°C and 65°C. CO₂/N₂ selectivity was measured at 45°C and equilibrium pressure of ~27 bar. All tests were performed in triplicates. The stability was evaluated by ten CO₂ sorption/desorption cycles at 45°C and 4.3 bar with desorption following each cycle by heating at 70°C for 1 h.

Statistical analysis

Minitab 18 Statistical Software-ANOVA was used to carry out statistical analysis to assess tests standard deviation (performed in triplicate) and analyze the Tukey test with 95 % reliability. Equal letters show statistical equivalence of the sample averages. Also, temperature and pressure parameters were optimized by analyzing the surface and contour graph.

Results and discussion

Nanospray dryer is one of the technologies that allow obtaining nanoparticles [36]. Yet, by selecting an adequate polymer to obtain the shell one can produce nanoparticles using water as solvent. Figure 2 shows SEM (Fig. 2A-E) and SEM-EDX (Fig. 2A₁-E₁) proving the success of using this kind of technology to obtain green nanoparticles by combining water-based PILs as shell and ILs as core. Particles with spherical morphology were observed both in the hollow capsule (Fig. 2A) and capsules having ionic liquid as core (Fig. 2B, 2C, 2D and 2E). Average diameters demonstrated nanometric sizes (Fig. 2A: ~ 665 nm (+-266); Fig. 2B: ~695 nm (+-190); Fig. 2C: ~ ~678 nm (+-222); Fig. 2D: ~718 nm (+-260); e Fig. 2E: ~931

nm (+300)). EDX (Fig. 2A₁-E₁) confirmed the presence of well-determined elements and uniform distribution of colors corresponding to C (red), F (green), S (blue), O (pink) and Br (yellow), confirming encapsulation and IL homogeneous distribution.

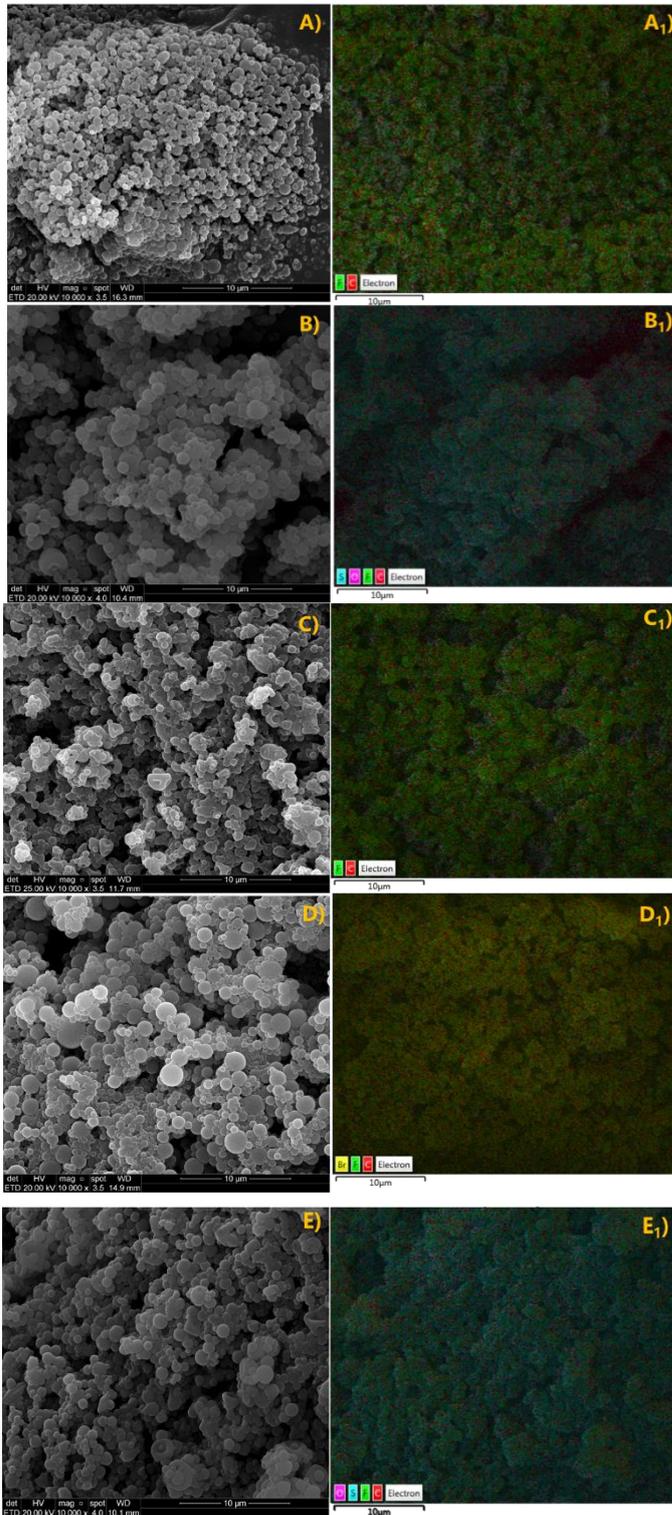


Fig. 2. SEM and SEM-EDX(₁): A) P[DADMA]-cap; B) P[DADMA]/MSO₃; C) P[DADMA]/BF₄; D) P[DADMA]/Br; E) P[DADMA]/CF₃SO₃

In terms of shape and construction, particles can be called capsules or spheres. For capsules, the confined liquid is surrounded by a well-defined polymer line, while for spheres, the core and shell are mixed [37]. Capsules can be observed in TEM images (Fig. 3) and it represents the typical behavior of all particles obtained in this work.

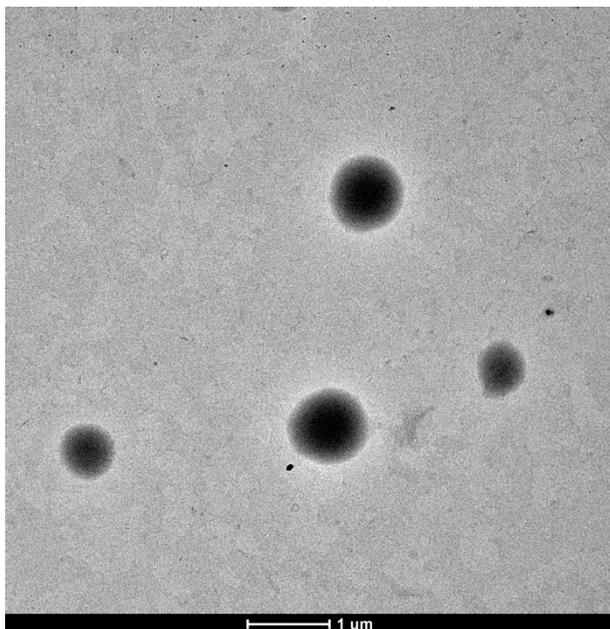


Fig 3. TEM P[DADMA]/MSO₃

FTIR also confirmed Emim[X] encapsulation within the P[DADMA][BF₄] shell. All samples showed characteristic peaks of (see Fig. S1) shell material - cation poly(diallyldimethylammonium: 3058 cm⁻¹ (C-H of N-CH₂), 2946 – 2869 cm⁻¹ (C-H of CH₃), 1482 – 1387 cm⁻¹ (C-H), 1286 cm⁻¹ (N-C); and tetrafluoroborate anion: 1037-897 cm⁻¹ (B-F) [28,38]. Characteristic peaks of ionic liquid were observed in encapsulated samples as cation [emim] [39]: 3170 – 3121 cm⁻¹ (C-H aromatic), 1570 cm⁻¹ (C=C aromatic), 1230 cm⁻¹ (C-N aromatic), 1170 cm⁻¹ (C-N aliphatic); and anions [40,41] [MSO₃]: 757 cm⁻¹ (C-S); [CF₃SO₃]: 1055 cm⁻¹ (S=O), 754 – 631 cm⁻¹ (C-F); [Br]: 617 cm⁻¹. Other bands indicate O-H deformations, referring to water. Encapsulation yield range is directly affected by the encapsulation technique [36]. IL encapsulated amount also can be influenced by the preparation method [42]. Wang et al. [42] compared IL loading amounts obtained by three different encapsulation methods (sol-gel, suspension polymerization and solvent evaporation) and observed that the first two presented higher values. Classical spray dryer shows a maximum

yield of 70% [26], while for the nanospray dryer the encapsulation yield achieved 82.9% (see Table 3)

Table 3. Process parameters: Yield (%), IL encapsulated amount (% IL) and encapsulation efficiency (EE).

| Sample | Yield (%) | % IL | EE (%) |
|--|-----------|---------------|--------|
| P[DADMA]-cap | 74.4 | - | - |
| P[DADMA]/MSO ₃ | 75.0 | 30.8 (+- 0.3) | 69.2 |
| P[DADMA]/BF ₄ | 72.0 | 31.4 (+- 0.4) | 67.8 |
| P[DADMA]/Br | 82.9 | 27.0 (+- 1.4) | 67.1 |
| P[DADMA]/CF ₃ SO ₃ | 77.9 | 32.1 (+- 0.4) | 75.1 |

TGA curves are presented in Fig. 4 (see Tables S1 for more information). Without considering the moisture loss at the beginning of the test, the P[DADMA]-cap exhibited other two main degradation stages [38]. First, the T_{onset} was observed at, approximately, 336.2°C, attributed to [BF₄]⁻ remotion and the loss of two methyl groups. The second $T_{\text{onset}2}$, at 486.6°C, refers to the complete polymer degradation [43]. With IL encapsulation, except for P[DADMA]/Br, thermal stability was improved, indicating that the anion plays an important role on determining thermal stability [44]. Founds of residual weights were in agreement with % IL encapsulated (Table 3 and Table S1) [31]. Differential scanning calorimetry (DSC) (see Table S2) indicated PLI amorphous structure, ($T_g = -44.1$ °C), presenting no endothermic peak [45]. Similar thermal transition profiles for encapsulated IL and pristine IL support the presence of the IL core [46]. P[DADMA]/Br showed no peaks in the test temperature, despite similar behavior reported in literature it requires further investigation to be fully understood [47].

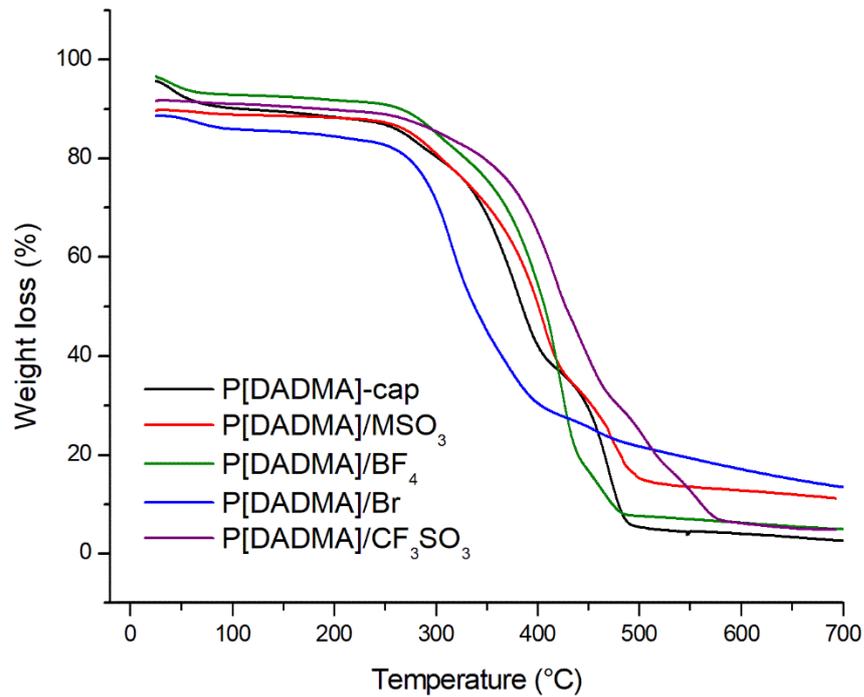


Fig 4. Capsules TGA analysis.

Fig. 5 demonstrates CO₂ sorption (at ~4.3 bar and 45°C) and CO₂/N₂ selectivity results.

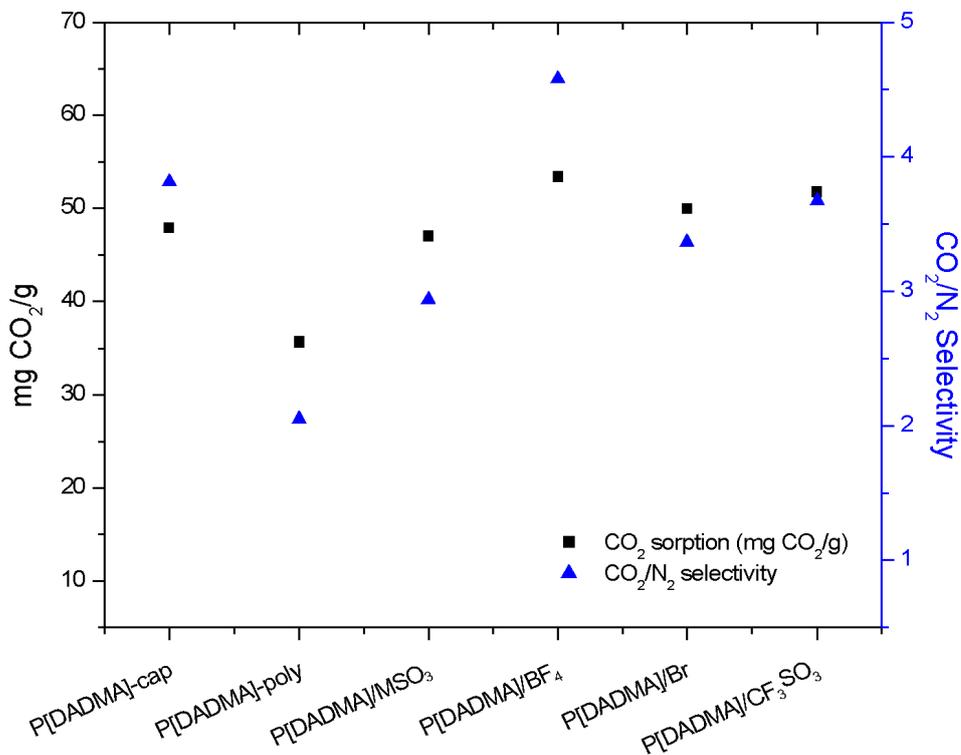


Fig 5. CO₂ sorption (mg CO₂/g) and CO₂/N₂ selectivity.

An increase in CO₂ solubility (P[DADMA]-poly: 35.65 (\pm 0.42) mg/g; P[DADMA]-cap: 47.88 (\pm 1.55) mg/g) and CO₂/N₂ selectivity (P[DADMA]-poly: 2.05 (\pm 0.23); P[DADMA]-cap: 3.81 (\pm 0.14)) is noticed when comparing two different configuration of poly(ionic liquid) in capsule (P[DADMA]-cap) and solid polymer (P[DADMA]-poly), suggesting capsule formation can increase the active surface area, improving gas contact [17,18]. IL encapsulation showed even better results, indicating a synergic interaction between shell material and the ionic liquid. CO₂ sorption best results were found for P[DADMA]/BF₄ (53.40 (\pm 0.39) mg/g) and P[DADMA]/CF₃SO₃ (51.76 (\pm 0.26) mg/g), representing statistical equality (see Table S3). Ionic liquids with lower viscosity tend to favor CO₂ permeability and diffusivity (μ (mPa.s): Emim[BF₄] = 20.41 (40°C) [48] ; Emim[CF₃SO₃] = 23.86 (45°C) [49]; Emim[MSO₃] = 69 (45°C) [50]; Emim[Br] = solid (45°C) [51]), also fluorinated anions present high CO₂ affinity [52,53]. These factors can be contributing for the obtained CO₂ sorption results. Higher CO₂/N₂ selectivity was evidenced by P[DADMA]/BF₄ (4.58 (\pm 0.39)). ILs with smaller and symmetric anions tend to favor cavity creation and consequently a closer contact with CO₂, improving CO₂/N₂ selectivity [54–56], corroborating IL Emim[BF₄] best performance.

Emim[BF₄] encapsulation with poly(diallyldimethylammonium tetrafluoroborate) as shell appears as a potential option for CO₂ capture. The CO₂ sorption capacities of samples obtained in this work are higher compared with some results reported in the literature, under similar conditions (Table 4).

Table 4. CO₂ sorption (mg CO₂/g) comparison with different encapsulated ILs.

| Shell | Ionic Liquid | Conditions (T, P and %IL) | mg CO ₂ /g | Ref. |
|----------------------------------|-----------------------------|------------------------------|-----------------------|------------------|
| PSF | Emim[Tf ₂ N] | 45°C, 4 bar ~37,5% (w) | 44.2 | [31] |
| PSF | Bmim[Tf ₂ N] | 45°C, 4 bar ~48%(w) | 46.1 | [19] |
| PVDF-HFP | Hmim[Tf ₂ N] | 23°C, ~4.5 bar 20% (w) | ~24.9 | [17] |
| C _{cap} | Bmim[GLY] | 45°C, 5 bar 55% (w) | ~50 | [15] |
| C _{cap} | Bmim[PRO] | 45°C, 5 bar 55% (w) | ~40 | [15] |
| P[DADMA]/[BF₄] | Emim[BF₄] | 45°C, 4.3 bar | 53.4 | This Work |

| | | |
|--|------------------|--|
| | ~31.4 (w) | |
|--|------------------|--|

PSF: Polysulfone; PVDF-HFP: Poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene); C_{cap}: hollow carbon

CO₂ sorption capacity of encapsulated ionic liquid tends to increase when compared with pristine ionic liquids. The encapsulation of Emim[BF₄] (P[DADMA]/BF₄) increased, approximately, four times the CO₂ solubility when compared with the CO₂ sorption capacity of the pristine IL Emim[BF₄] reported in literature [57] (compare 53 mg/g CO₂ at 45°C and 4.3 bar to ~13 mg/g CO₂, at 40°C and ~5 bar). CO₂ sorption kinetics can be drastically increased with encapsulation (see Fig. S2). Due to high viscosity, ILs take minutes or hours to achieve stability while encapsulated ionic liquid achieves this in seconds [17,31,35,58].

Response surface analysis for P[DADMA]/BF₄ was applied to determine the best conditions for CO₂ capture (Table S5; Fig. S3). Results showed CO₂ sorption capacity improvement with higher pressure and lower temperature (Fig. 6), typical behavior of physical absorption [59]. To achieve the highest CO₂ sorption, a higher pressure (30 bar) and temperature of around 25°C will be needed.

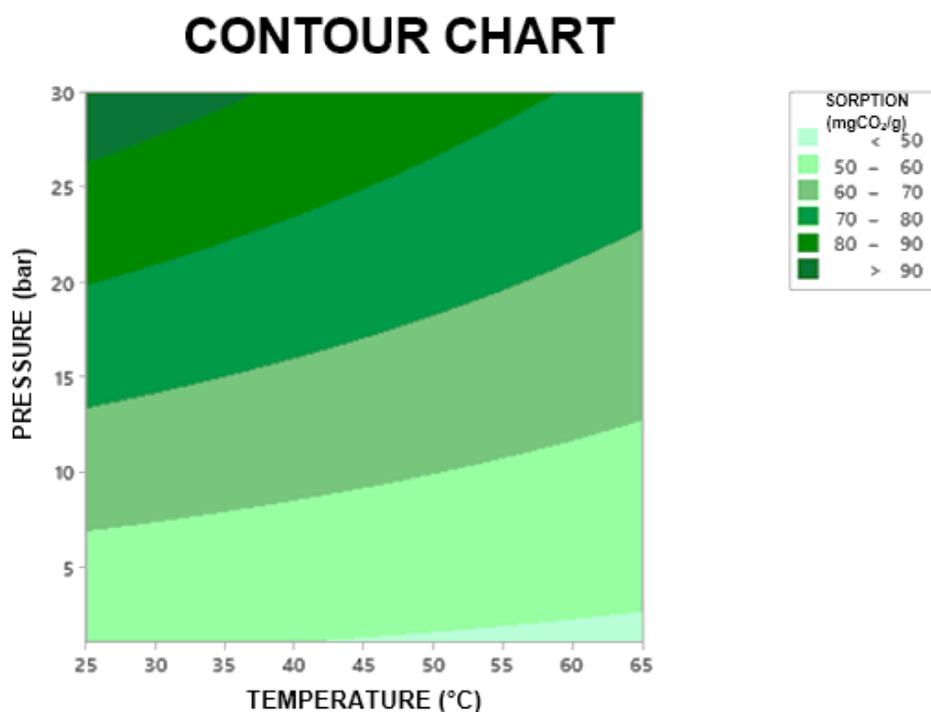


Fig 6. Contour chart for P[DADMA]/BF₄ CO₂ sorption at different temperatures and pressures.

Recycling tests are important in the development of new materials for CO₂ capture. Hollow capsule P[DADMA]-cap and P[DADMA]/BF₄ were reversible for ten consecutive sorption/desorption cycles (Fig. 7), keeping the deviation stability (Table

S6). Encapsulation of ionic liquids is suggested as an alternative to the leaching problem that occurs in some immobilization methods[13,16,18,20].

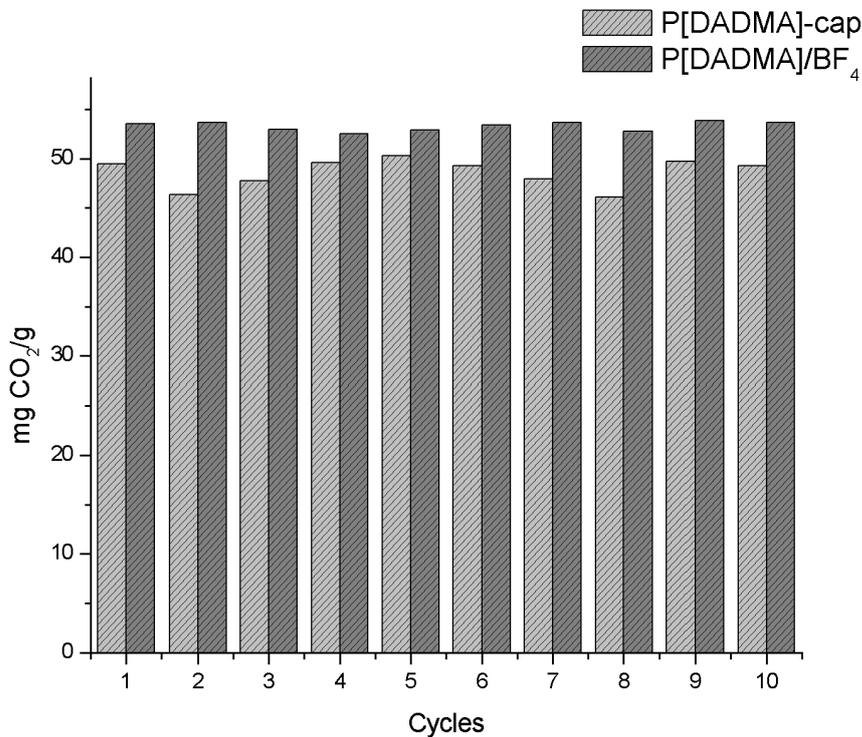


Fig 7. Recycle test at ~4.3 bar and 45°C.

Aiming to confirm the stability of P[DADMA]/BF₄ capsule after ten cycles, SEM image and acetone extraction test were performed. Capsules good stability was confirmed for both techniques as seen in Fig 8 by the maintenance of capsules configuration and the encapsulated IL % content (30.9%).

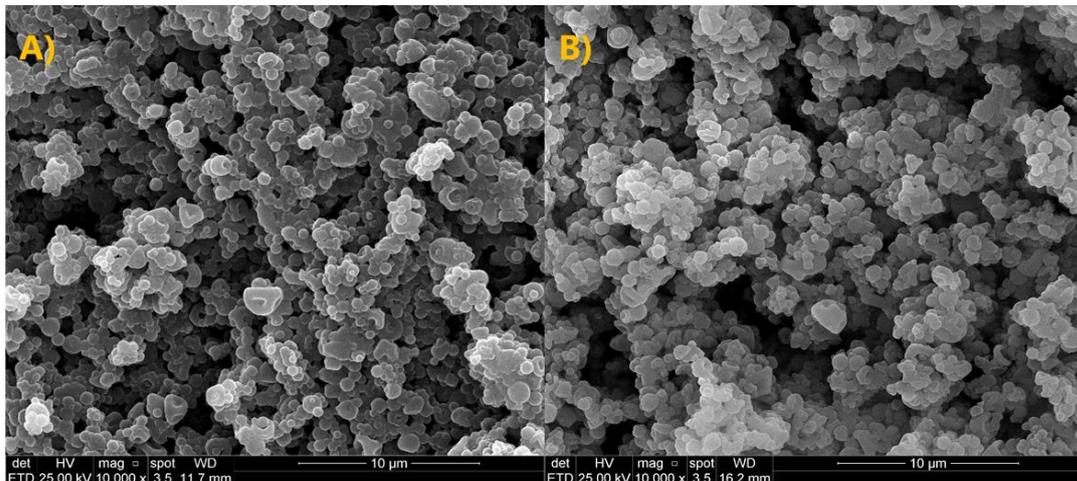


Fig 8. P[DADMA]/BF₄ capsule stability. A) Before 10 cycles; B) After 10 cycles.

Conclusions

Hollow capsules of water-based poly(ionic liquid) P[DADMA][BF₄] and encapsulated ionic liquids Emim[X] were obtained for the first time using Nano Spray Dryer B-90. The combination of these promising materials for CO₂ capture promoted gains for CO₂ sorption, CO₂/N₂ selectivity, thermal stability and CO₂ sorption kinetic proving to be stable under use, emphasizing this as a potential alternative. P[DADMA]/BF₄ showed the best results for CO₂ capture. It must be emphasized that this new material for CO₂ capture is organic solvent-free in the encapsulation step helping also to create new options for the development of green processes.

Acknowledgments

The authors acknowledge support from Fapergs (21/2551-0002235-3) and Shell Brazil and the strategic importance of the support provided by the ANP (Brazil's National Oil, Natural Gas, and Biofuels Agency) through the R&D levy regulation. Sandra Einloft thanks CNPq for her research scholarship. Rafael Duczinski and Barbara B. Polesso thank CAPES for their Ph.D. scholarship. This study was financed in part by the Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Finance Code 001.

References

- [1] S. Mehla, A.E. Kandjani, R. Babarao, A.F. Lee, S. Periasamy, K. Wilson, S. Ramakrishna, S.K. Bhargava, Porous crystalline frameworks for thermocatalytic CO₂ reduction: An emerging paradigm, *Energy Environ. Sci.* 14 (2021) 320–352. <https://doi.org/10.1039/d0ee01882a>.
- [2] F. Ramos, M. Forsyth, J.M. Pringle, Organic Ionic Plastic Crystal-Based Composite Membranes for Light Gas Separation: The Impact of Varying Ion Type and Casting Method, (2020). <https://doi.org/10.1002/cssc.202001921>.
- [3] D.Y.C. Leung, G. Caramanna, M.M. Maroto-Valer, An overview of current status of carbon dioxide capture and storage technologies, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 39 (2014) 426–443. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.07.093>.
- [4] Y. Ma, J. Gao, Y. Wang, J. Hu, P. Cui, Ionic liquid-based CO₂ capture in power plants for low carbon emissions, *Int. J. Greenh. Gas Control.* 75 (2018) 134–139. <https://doi.org/10.1016/J.IJGGC.2018.05.025>.
- [5] B. Schuur, T. Brouwer, D. Smink, L.M.J. Sprakel, Green solvents for sustainable separation processes, *Curr. Opin. Green Sustain. Chem.* 18

- (2019) 57–65. <https://doi.org/10.1016/J.COAGSC.2018.12.009>.
- [6] M. González-Miquel, I. Díaz, Green solvent screening using modeling and simulation, *Curr. Opin. Green Sustain. Chem.* 29 (2021) 100469. <https://doi.org/10.1016/J.COAGSC.2021.100469>.
- [7] C.-L. Do-Thanh, J. Schott, S. Dai, S.M. Mahurin, Transport in Ionic Liquids, 320 12.1.2 Facilitated Transport, 321 12.2 Supported IL Membranes, 323 12.2.1 Microporous Supports and Nanoconfinement, 327 12.2.2 Hollow-Fiber Supports, 328 12.3 Polymerizable ILs, 330 12.4 Mixed-Matrix ILs, 2020.
- [8] M. Aghaie, N. Rezaei, S. Zendejboudi, A systematic review on CO₂ capture with ionic liquids: Current status and future prospects, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 96 (2018) 502–525. <https://doi.org/10.1016/J.RSER.2018.07.004>.
- [9] T. Ma, J. Wang, Z. Du, A.A. Abdeltawab, A.M. Al-Enizi, X. Chen, G. Yu, A process simulation study of CO₂ capture by ionic liquids, *Int. J. Greenh. Gas Control.* 58 (2017) 223–231. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2017.01.017>.
- [10] D.J. Heldebrant, N. Mac Dowell, J.K. Stolaroff, A.-H. Alissa Park, C. Petit, Y. Park, K.-Y. Andrew Lin, Recent advances in anhydrous solvents for CO₂ capture: ionic liquids, switchable solvents, and nanoparticle organic hybrid materials, 3 (2015) 42. <https://doi.org/10.3389/fenrg.2015.00042>.
- [11] K. Kordas, S. András, S.K. Shukla, S. Kant Shukla, S.G. Khokarale, T.Q. Bui, J.-P.T. Mikkola, Ionic Liquids: Potential Materials for Carbon Dioxide Capture and Utilization, *Front. Mater. | Wwww.Frontiersin.Org.* 1 (2019) 42. <https://doi.org/10.3389/fmats.2019.00042>.
- [12] Y. Zhang, X. Ji, Y. Xie, X. Lu, Screening of conventional ionic liquids for carbon dioxide capture and separation, *Appl. Energy.* 162 (2016) 1160–1170. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2015.03.071>.
- [13] J. Lemus, F.A. Da Silva F., J. Palomar, P.J. Carvalho, J.A.P. Coutinho, Solubility of carbon dioxide in encapsulated ionic liquids, *Sep. Purif. Technol.* 196 (2018) 41–46. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.08.032>.
- [14] C. Moya, N. Alonso-Morales, M.A. Gilarranz, J.J. Rodriguez, J. Palomar, Encapsulated Ionic Liquids for CO₂ Capture: Using 1-Butyl-methylimidazolium Acetate for Quick and Reversible CO₂ Chemical Absorption., *ChemPhysChem.* 17 (2016) 3891–3899. <https://doi.org/10.1002/cphc.201600977>.
- [15] R. Santiago, J. Lemus, D. Moreno, C. Moya, M. Larriba, N. Alonso-Morales,

- M.A. Gilarranz, J.J. Rodríguez, J. Palomar, From kinetics to equilibrium control in CO₂ capture columns using Encapsulated Ionic Liquids (ENILs), *Chem. Eng. J.* 348 (2018) 661–668. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2018.05.029>.
- [16] J. Palomar, J. Lemus, N. Alonso-Morales, J. Bedia, M.A. Gilarranz, J.J. Rodríguez, Encapsulated ionic liquids (ENILs): From continuous to discrete liquid phase, *Chem. Commun.* 48 (2012) 10046–10048. <https://doi.org/10.1039/c2cc35291e>.
- [17] S. Kaviani, S. Kolahchyan, K.L. Hickenbottom, A.M. Lopez, S. Nejati, Enhanced solubility of carbon dioxide for encapsulated ionic liquids in polymeric materials, *Chem. Eng. J.* 354 (2018) 753–757. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2018.08.086>.
- [18] T. Song, G.M. Avelar Bonilla, O. Morales-Collazo, M.J. Lubben, J.F. Brennecke, Recyclability of Encapsulated Ionic Liquids for Post-Combustion CO₂ Capture, *Ind. Eng. Chem. Res.* 58 (2019) 1. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b00251>.
- [19] M. Nisar, F.L. Bernard, E. Duarte, V. V. Chaban, S. Einloft, New polysulfone microcapsules containing metal oxides and ([BMIM][NTf₂]) ionic liquid for CO₂ capture, *J. Environ. Chem. Eng.* 9 (2021) 104781. <https://doi.org/10.1016/J.JECE.2020.104781>.
- [20] J.M. Knipe, K.P. Chavez, K.M. Hornbostel, M.A. Worthington, D.T. Nguyen, C. Ye, W.L. Bourcier, S.E. Baker, J.F. Brennecke, J.K. Stolaroff, Evaluating the Performance of Micro-Encapsulated CO₂ Sorbents during CO₂ Absorption and Regeneration Cycling, (2019). <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b06442>.
- [21] J.K. Stolaroff, C. Ye, J.S. Oakdale, S.E. Baker, W.L. Smith, D.T. Nguyen, C.M. Spadaccini, R.D. Aines, Microencapsulation of advanced solvents for carbon capture, *Faraday Discuss.* 192 (2016) 271–281. <https://doi.org/10.1039/C6FD00049E>.
- [22] E.I. Privalova, E. Karjalainen, M. Nurmi, P. Mäki-Arvela, K. Eränen, H. Tenhu,] Dmitry, Y. Murzin, J.-P. Mikkola, Imidazolium-Based Poly(ionic liquid)s as New Alternatives for CO₂ Capture, (n.d.). <https://doi.org/10.1002/cssc.201300120>.
- [23] S.M. Morozova, E.I. Lozinskaya, H. Sardon, F. Suárez-García, P.S. Vlasov, R. Vaudemont, Y.S. Vygodskii, A.S. Shaplov, membranes Ionic Polyureas-A Novel Subclass of Poly(Ionic Liquid)s for CO₂ Capture, (2020). <https://doi.org/10.3390/membranes10090240>.

- [24] X. Zhou, J. Weber, J. Yuan, Poly(ionic liquid)s: Platform for CO₂ capture and catalysis, *Curr. Opin. Green Sustain. Chem.* 16 (2019) 39–46.
<https://doi.org/10.1016/J.COAGSC.2018.11.014>.
- [25] J. Tang, H. Tang, W. Sun, H. Plancher, M. Radosz, Y. Shen, Poly(ionic liquid)s: a new material with enhanced and fast CO₂ absorption, (2005).
<https://doi.org/10.1039/b501940k>.
- [26] A.A. Elkordy, R.H. Ahmad, A.M. Faheem, Y.A. Haggag, Evaluation of nano spray drying as a method for drying and formulation of therapeutic peptides and proteins, *Front. Pharmacol. | Wwww.Frontiersin.Org.* 1 (2015) 140.
<https://doi.org/10.3389/fphar.2015.00140>.
- [27] P. Anastas, N. Eghbali, *Green Chemistry: Principles and Practice*, (n.d.).
<https://doi.org/10.1039/b918763b>.
- [28] R.S. Bhavsar, S.C. Kumbharkar, U.K. Kharul, Polymeric ionic liquids (PILs): Effect of anion variation on their CO₂ sorption, *J. Memb. Sci.* 389 (2012) 305–315. <https://doi.org/10.1016/J.MEMSCI.2011.10.042>.
- [29] Y. Zhang, Z. Wu, S. Chen, P. Yu, Y. Luo, CO₂ Capture by Imidazolate-Based Ionic Liquids: Effect of Functionalized Cation and Dication, (2013).
<https://doi.org/10.1021/ie302928v>.
- [30] E.E. Ünveren, B.Ö. Monkul, Ş. Sariođlan, N. Karademir, E. Alper, Solid amine sorbents for CO₂ capture by chemical adsorption: A review, 3 (2017) 37–50.
<https://doi.org/10.1016/j.petlm.2016.11.001>.
- [31] F.L. Bernard, E.A. Duarte, B.B. Polesso, R.B. Duczinski, S. Einloft, CO₂ sorption using encapsulated imidazolium-based fluorinated ionic liquids, *Environ. Challenges.* 4 (2021) 100109.
<https://doi.org/10.1016/J.ENVC.2021.100109>.
- [32] F.L. Bernard, B.B. Polesso, F.W. Cobalchini, V. V. Chaban, J.F. Do Nascimento, F. Dalla Vecchia, S. Einloft, Hybrid Alkoxysilane-Functionalized Urethane-Imide-Based Poly(ionic liquids) as a New Platform for Carbon Dioxide Capture, *Energy and Fuels.* 31 (2017) 9840–9849.
<https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b02027>.
- [33] W.J. Koros, D.R. Paul, Design considerations for measurement of gas sorption in polymers by pressure decay, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* 14 (1976) 1903–1907. <https://doi.org/10.1002/pol.1976.180141014>.
- [34] A. Azimi, M. Mirzaei, Experimental evaluation and thermodynamic modeling of

- hydrate selectivity in separation of CO₂ and CH₄, *Chem. Eng. Res. Des.* 111 (2016) 262–268. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2016.05.005>.
- [35] B.B. Polesso, F.L. Bernard, H.Z. Ferrari, E.A. Duarte, F.D. Vecchia, S. Einloft, Supported ionic liquids as highly efficient and low-cost material for CO₂/CH₄ separation process, *Heliyon*. 5 (2019) e02183. <https://doi.org/10.1016/J.HELIYON.2019.E02183>.
- [36] C. Arpagaus, P. John, A. Collenberg, D. Rützi, Nanocapsules formation by nano spray drying, *Nanoencapsulation Technol. Food Nutraceutical Ind.* (2017) 346–401. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-809436-5.00010-0>.
- [37] E. Assadpour, S.M. Jafari, Nanoencapsulation: Techniques and Developments for Food Applications, *Nanomater. Food Appl.* (2019) 35–61. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814130-4.00003-8>.
- [38] A.L. Pont, R. Marcilla, I. De Meaza, H. Grande, D. Mecerreyes, Pyrrolidinium-based polymeric ionic liquids as mechanically and electrochemically stable polymer electrolytes, *J. Power Sources*. 188 (2009) 558–563. <https://doi.org/10.1016/J.JPOWSOUR.2008.11.115>.
- [39] R. Kaswan, M.D. Singh, S. Chandrasekara Sivasubramanian, A. Dalvi, Preparation and characterization of novel solid electrolytes based on [EMIM] BF₄ and lithium nitrate confined silica gels, *Electrochim. Acta*. 323 (2019) 134841. <https://doi.org/10.1016/J.ELECTACTA.2019.134841>.
- [40] B.B. Polesso, R. Duczinski, F.L. Bernard, H.Z. Ferrari, M. Da Luz, F.D. Vecchia, S.M.C. De Menezes, S. Einloft, Imidazolium-based ionic liquids impregnated in silica and alumina supports for CO₂ capture, *Mater. Res.* 22 (2019). <https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2018-0810>.
- [41] M.G. Nair, S.R. Mohapatra, Perchloric acid functionalized nano-silica and protic ionic liquid based non-aqueous proton conductive polymer electrolytes, *Mater. Lett.* 251 (2019) 148–151. <https://doi.org/10.1016/J.MATLET.2019.05.026>.
- [42] H. Wang, J. Zhu, L. Tan, M. Zhou, S. Zhang, Encapsulated ionic liquids for CO₂ capture, *Mater. Chem. Phys.* 251 (2020) 122982. <https://doi.org/10.1016/J.MATCHEMPHYS.2020.122982>.
- [43] L. Zhang, D. Yi, J. Hao, Poly (diallyldimethylammonium) and polyphosphate polyelectrolyte complexes as an all-in-one flame retardant for polypropylene, *Polym. Adv. Technol.* 31 (2020) 260–272. <https://doi.org/10.1002/PAT.4766>.

- [44] Y. Cao, T. Mu, Comprehensive Investigation on the Thermal Stability of 66 Ionic Liquids by Thermogravimetric Analysis, (2014).
<https://doi.org/10.1021/ie5009597>.
- [45] X. Li, Z. Zhang, S. Li, L. Yang, S.I. Hirano, Polymeric ionic liquid-plastic crystal composite electrolytes for lithium ion batteries, *J. Power Sources*. 307 (2016) 678–683. <https://doi.org/10.1016/J.JPOWSOUR.2016.01.032>.
- [46] Q. Luo, E. Pentzer, Encapsulation of Ionic Liquids for Tailored Applications, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 12 (2020) 5169–5176.
<https://doi.org/10.1021/ACSAMI.9B16546>.
- [47] S. Zhang, J. Zhang, Y. Zhang, Y. Deng, Nanoconfined Ionic Liquids, *Chem. Rev.* 117 (2017) 6755–6833. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00509>.
- [48] X.H. Fan, Y.P. Chen, C.S. Su, Density and Viscosity Measurements for Binary Mixtures of 1-Ethyl-3-methylimidazolium Tetrafluoroborate ([Emim][BF₄]) with Dimethylacetamide, Dimethylformamide, and Dimethyl Sulfoxide, *J. Chem. Eng. Data*. 61 (2016) 920–927. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.5b00753>.
- [49] N. Anwar, Riyazuddeen, F. Urooj, Effect of co-solvent and temperature on interactions in 1-ethyl-3-methylimidazolium trifluoromethanesulfonate + ethylene glycol or/and N,N-dimethylformamide, and ethylene glycol + N,N-dimethylformamide mixtures: Measurement of thermophysical properties, *J. Mol. Liq.* 265 (2018) 121–134.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.05.098>.
- [50] B. Hasse, J. Lehmann, D. Assenbaum, P. Wasserscheid, A. Leipertz, A.P. Fröba, Viscosity, interfacial tension, density, and refractive index of ionic liquids [EMIM][MeSO₃], [EMIM][MeOHPO₂], [EMIM][OcSO₄], and [BBIM][NTf₂] in dependence on temperature at atmospheric pressure, *J. Chem. Eng. Data*. 54 (2009) 2576–2583. <https://doi.org/10.1021/je900134z>.
- [51] C. Xiao, N. Wibisono, H. Adidharma, Dialkylimidazolium halide ionic liquids as dual function inhibitors for methane hydrate, *Chem. Eng. Sci.* 65 (2010) 3080–3087. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2010.01.033>.
- [52] B.F. Soares, D.R. Nosov, J.M. Pires, A.A. Tyutyunov, E.I. Lozinskaya, D.Y. Antonov, A.S. Shaplov, I.M. Marrucho, Tuning CO₂ Separation Performance of Ionic Liquids through Asymmetric Anions, *Molecules*. 27 (2022) 413.
<https://doi.org/10.3390/molecules27020413>.
- [53] S. n. v. k. Aki, B.R. Mellein, E.M. Saurer, J.F. Brennecke, High-pressure phase

- behavior of carbon dioxide with imidazolium-based ionic liquids, *J. Phys. Chem. B.* 108 (2004) 5–20365. <https://doi.org/10.1021/jp046895+>.
- [54] S. Kavak, H. Mert,] Harunk Ulak +, S. Keskin, A. Uzun, MIL-53(Al) as a Versatile Platform for Ionic-Liquid/MOF Composites to Enhance CO₂ Selectivity over CH₄ and N₂, (n.d.). <https://doi.org/10.1002/asia.201900634>.
- [55] R. Babarao, S. Dai, D.-E. Jiang, Understanding the High Solubility of CO₂ in an Ionic Liquid with the Tetracyanoborate Anion, *J. Phys. Chem. B.* 115 (2011) 9789–9794. <https://doi.org/10.1021/jp205399r>.
- [56] R. Martínez-Palou, N. V. Likhanova, O. Olivares-Xometl, Supported ionic liquid membranes for separations of gases and liquids: an overview, *Pet. Chem.* 54 (2014) 595–607. <https://doi.org/10.1134/S0965544114080106>.
- [57] A.H. Jalili, M. Shokouhi, G. Maurer, A.T. Zoghi, J. Sadeghzah Ahari, K. Forsat, Measuring and modelling the absorption and volumetric properties of CO₂ and H₂S in the ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate, *J. Chem. Thermodyn.* 131 (2019) 544–556. <https://doi.org/10.1016/J.JCT.2018.12.005>.
- [58] Q. Huang, Q. Luo, Y. Wang, E. Pentzer, B. Gurkan, Hybrid Ionic Liquid Capsules for Rapid CO₂ Capture, (2019). <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b00314>.
- [59] F.L. Bernard, L.M. dos Santos, M.B. Schwab, B.B. Polesso, J.F. do Nascimento, S. Einloft, Polyurethane-based poly (ionic liquid)s for CO₂ removal from natural gas, *J. Appl. Polym. Sci.* 136 (2019) 4–11. <https://doi.org/10.1002/app.47536>.

Supplementary information

New water-based nanocapsules of poly(diallyldimethylammonium tetrafluoroborate)/ionic liquid for CO₂ capture

Bárbara B. Polesso¹, Rafael Duczinski¹, Franciele L. Bernard², Douglas J. Faria¹, Leonardo M. dos Santos², Sandra Einloft^{1,2*}

¹ Post-Graduation Program in Materials Engineering and Technology, Pontifical Catholic University of Rio Grande do Sul – PUCRS, Brazil;

² School of Technology, Pontifical Catholic University of Rio Grande do Sul – PUCRS, Brazil;

*Corresponding author: einloft@pucrs.br

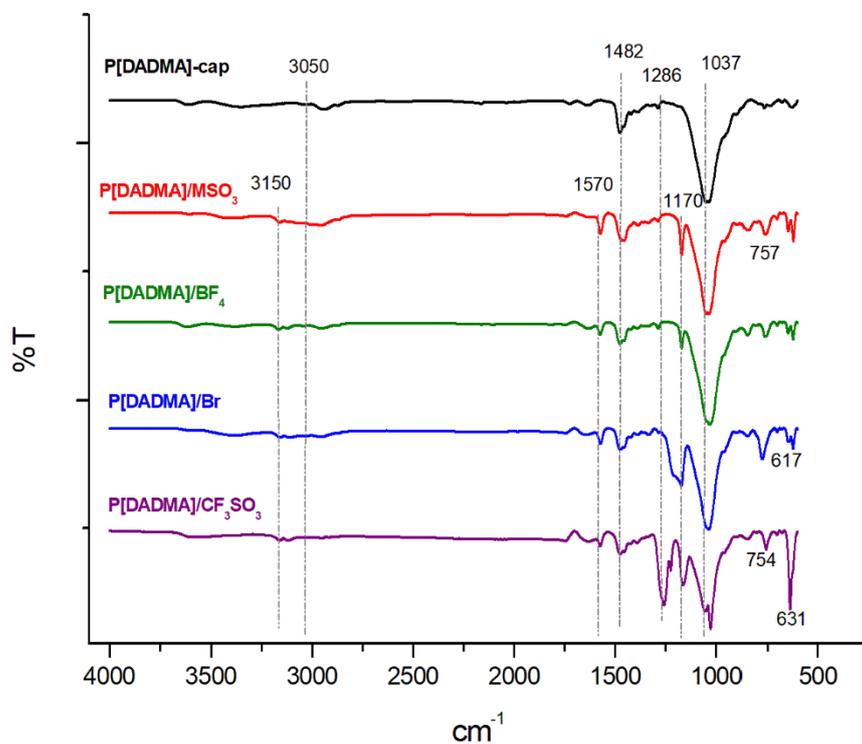


Fig.S1. FTIR capsules.

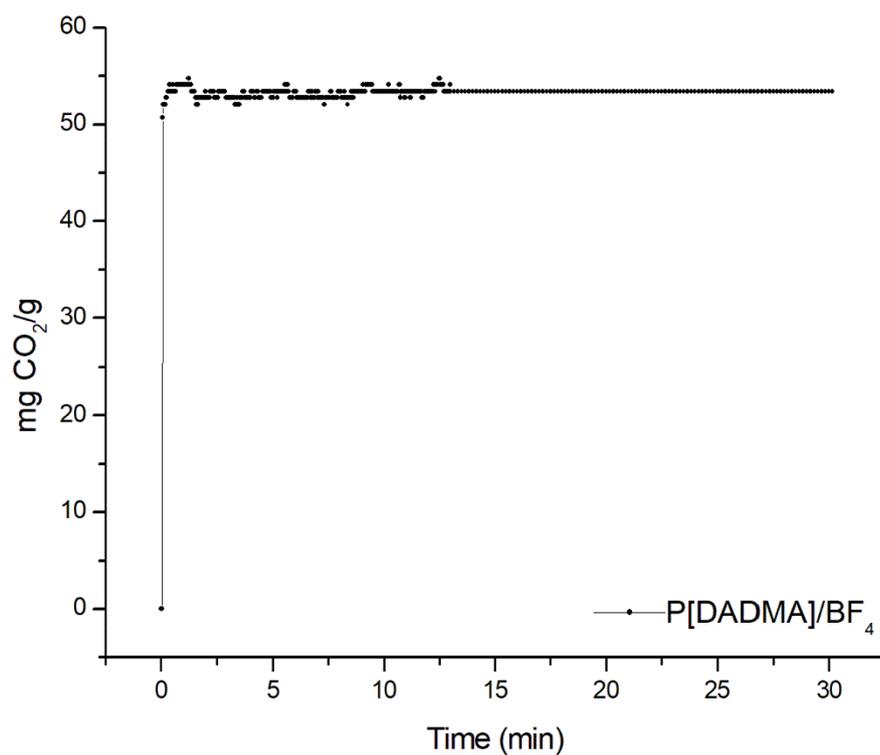


Fig.S2. CO₂ sorption time of P[DADMA][BF₄].

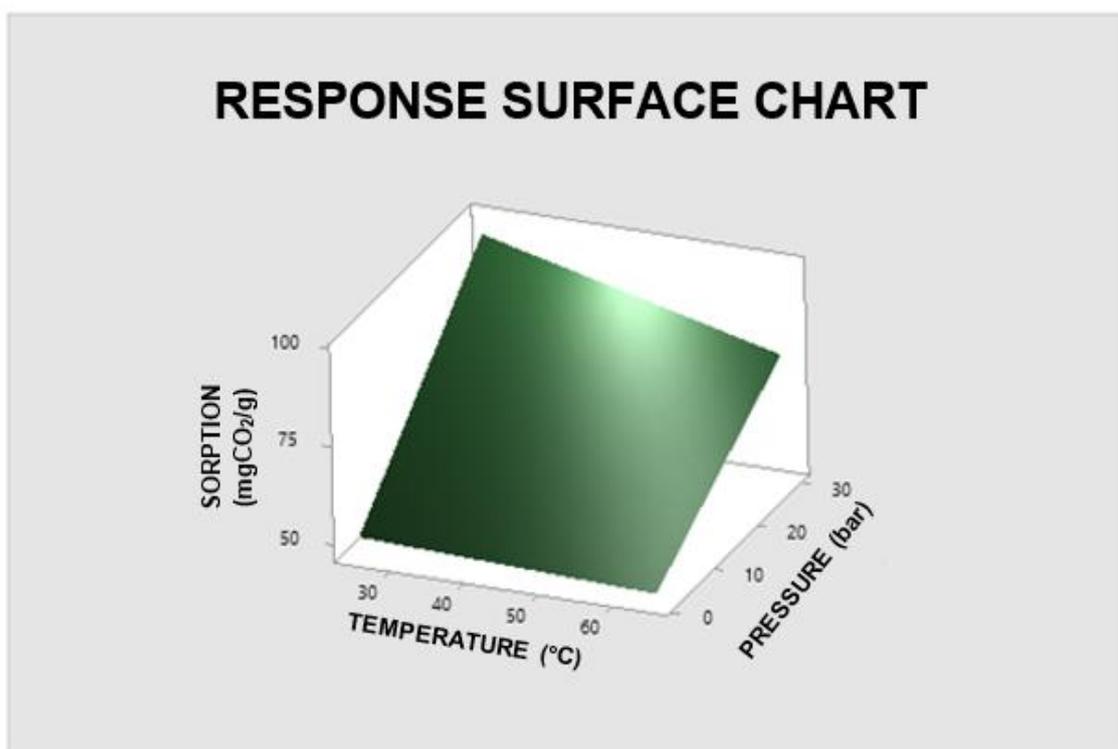


Fig.S3. Response Surface Chart of P[DADMA][BF₄].

Table S1. TGA

| Sample | T _{onset1} (°C) | T _{onset2} (°C) | Residue % |
|--------|-----------------------------|-----------------------------|--------------|
|--------|-----------------------------|-----------------------------|--------------|

| | | | |
|--|-------|-------|-------|
| P[DADMA]-cap | 336.2 | 486.6 | 2.60 |
| P[DADMA]/MSO ₃ | 347.7 | 491.6 | 11.22 |
| P[DADMA]/BF ₄ | 380.0 | 488.5 | 4.94 |
| P[DADMA]/Br | 288.2 | 509.2 | 13.43 |
| P[DADMA]/CF ₃ SO ₃ | 366.8 | 558.2 | 4.90 |

Table S2. DSC

| Sample | T _g (°C) | T _c (°C) | T _m (°C) |
|--|------------------------|------------------------|------------------------|
| P[DADMA]-cap | -44.1 | - | - |
| P[DADMA]/MSO ₃ | - | - | - |
| P[DADMA]/BF ₄ | - | - | -56.3 |
| P[DADMA]/Br | -51.2 | - | - |
| P[DADMA]/CF ₃ SO ₃ | - | -75.6 | -59.9 |
| Emim[MSO ₃] | - | - | - |
| Emim[BF ₄] | - | - | -40.0 |
| Emim[Br] | - | - | 82.1 |
| Emim[CF ₃ SO ₃] | - | -69.3 | -46.0 |

Table S3. Tukey test CO₂ sorption (mg CO₂/g)

| Sample | N | Average | Tukey Test | | | |
|--|---|---------|------------|---|---|---|
| P[DADMA]/BF ₄ | 3 | 53.4033 | A | | | |
| P[DADMA]/CF ₃ SO ₃ | 3 | 51.7633 | A | B | | |
| P[DADMA]/Br | 3 | 49.9733 | | B | C | |
| P[DADMA] - cap | 3 | 47.8833 | | C | D | |
| P[DADMA]/MSO ₃ | 3 | 46.9933 | | | D | |
| P[DADMA] - poly | 3 | 35.6533 | | | | E |

Table S4. Tukey test CO₂/N₂ Selectivity

| Sample | N | Average | Tukey Test | | | |
|--|---|---------|------------|---|--|--|
| P[DADMA]/BF ₄ | 3 | 4.58000 | A | | | |
| P[DADMA] - cap | 3 | 3.81333 | B | | | |
| P[DADMA]/CF ₃ SO ₃ | 3 | 3.67333 | B | | | |
| P[DADMA]/Br | 3 | 3.36333 | B | C | | |
| P[DADMA]/MSO ₃ | 3 | 2.93333 | C | | | |
| P[DADMA] - poly | 3 | 2.05000 | D | | | |

Table S5. Response surface methodology using Minitab

| StdOrder | RunOrder | PtType | Blocks | T (°C) | P (bar) | mg CO ₂ /g |
|----------|----------|--------|--------|--------|---------|--------------------------|
|----------|----------|--------|--------|--------|---------|--------------------------|

| | | | | | | |
|----|----|---|---|----|----|--------|
| 44 | 1 | 1 | 1 | 25 | 4 | 54.54 |
| 31 | 2 | 1 | 1 | 45 | 10 | 63.63 |
| 17 | 3 | 1 | 1 | 65 | 10 | 62.36 |
| 52 | 4 | 1 | 1 | 45 | 10 | 62.63 |
| 7 | 5 | 1 | 1 | 25 | 30 | 108.6 |
| 45 | 6 | 1 | 1 | 25 | 10 | 64.87 |
| 4 | 7 | 1 | 1 | 25 | 15 | 78.63 |
| 29 | 8 | 1 | 1 | 45 | 1 | 43.74 |
| 14 | 9 | 1 | 1 | 45 | 30 | 81.54 |
| 54 | 10 | 1 | 1 | 45 | 20 | 75.89 |
| 40 | 11 | 1 | 1 | 65 | 20 | 68.43 |
| 16 | 12 | 1 | 1 | 65 | 4 | 50.64 |
| 63 | 13 | 1 | 1 | 65 | 30 | 75.67 |
| 18 | 14 | 1 | 1 | 65 | 15 | 65.4 |
| 55 | 15 | 1 | 1 | 45 | 25 | 79.96 |
| 19 | 16 | 1 | 1 | 65 | 20 | 69.3 |
| 27 | 17 | 1 | 1 | 25 | 25 | 106.73 |

| | | | | | | |
|----|----|---|---|----|----|-------|
| 23 | 18 | 1 | 1 | 25 | 4 | 54.11 |
| 34 | 19 | 1 | 1 | 45 | 25 | 78.83 |
| 12 | 20 | 1 | 1 | 45 | 20 | 74.98 |
| 8 | 21 | 1 | 1 | 45 | 1 | 44.77 |
| 62 | 22 | 1 | 1 | 65 | 25 | 71.26 |
| 9 | 23 | 1 | 1 | 45 | 4 | 52.95 |
| 56 | 24 | 1 | 1 | 45 | 30 | 81.88 |
| 21 | 25 | 1 | 1 | 65 | 30 | 75.2 |
| 57 | 26 | 1 | 1 | 65 | 1 | 42.76 |
| 47 | 27 | 1 | 1 | 25 | 20 | 83.95 |
| 10 | 28 | 1 | 1 | 45 | 10 | 64.13 |
| 32 | 29 | 1 | 1 | 45 | 15 | 70.25 |
| 41 | 30 | 1 | 1 | 65 | 25 | 71.95 |
| 58 | 31 | 1 | 1 | 65 | 4 | 50.63 |
| 37 | 32 | 1 | 1 | 65 | 4 | 51.44 |
| 15 | 33 | 1 | 1 | 65 | 1 | 44 |
| 53 | 34 | 1 | 1 | 45 | 15 | 70.59 |

| | | | | | | |
|----|----|---|---|----|----|--------|
| 11 | 35 | 1 | 1 | 45 | 15 | 71.72 |
| 49 | 36 | 1 | 1 | 25 | 30 | 109.95 |
| 3 | 37 | 1 | 1 | 25 | 10 | 65.85 |
| 48 | 38 | 1 | 1 | 25 | 25 | 105.84 |
| 13 | 39 | 1 | 1 | 45 | 25 | 78.99 |
| 6 | 40 | 1 | 1 | 25 | 25 | 105.27 |
| 30 | 41 | 1 | 1 | 45 | 4 | 53.7 |
| 20 | 42 | 1 | 1 | 65 | 25 | 71.77 |
| 43 | 43 | 1 | 1 | 25 | 1 | 45.58 |
| 22 | 44 | 1 | 1 | 25 | 1 | 45.15 |
| 25 | 45 | 1 | 1 | 25 | 15 | 78.12 |
| 42 | 46 | 1 | 1 | 65 | 30 | 72.94 |
| 1 | 47 | 1 | 1 | 25 | 1 | 43.74 |
| 46 | 48 | 1 | 1 | 25 | 15 | 77,48 |
| 36 | 49 | 1 | 1 | 65 | 1 | 44.8 |
| 35 | 50 | 1 | 1 | 45 | 30 | 81.34 |
| 51 | 51 | 1 | 1 | 45 | 4 | 53.56 |

| | | | | | | |
|----|----|---|---|----|----|-------|
| 33 | 52 | 1 | 1 | 45 | 20 | 75.89 |
| 59 | 53 | 1 | 1 | 65 | 10 | 62.27 |
| 5 | 54 | 1 | 1 | 25 | 20 | 84.99 |
| 28 | 55 | 1 | 1 | 25 | 30 | 11,21 |
| 2 | 56 | 1 | 1 | 25 | 4 | 54.54 |
| 60 | 57 | 1 | 1 | 65 | 15 | 66.83 |
| 38 | 58 | 1 | 1 | 65 | 10 | 62.17 |
| 24 | 59 | 1 | 1 | 25 | 10 | 66.25 |
| 50 | 60 | 1 | 1 | 45 | 1 | 43.97 |
| 39 | 61 | 1 | 1 | 65 | 15 | 65.94 |
| 26 | 62 | 1 | 1 | 25 | 20 | 85.95 |
| 61 | 63 | 1 | 1 | 65 | 20 | 68.51 |

Table S6. CO₂ sorption (mg CO₂/g) recycle test
P[DADMA]-

| Cycle | cap | P[DADMA]/BF ₄ |
|-------|-------|--------------------------|
| 1 | 49.50 | 53.56 |
| 2 | 46.40 | 53.70 |
| 3 | 47.75 | 52.95 |
| 4 | 49.61 | 52.52 |
| 5 | 50.31 | 52.90 |
| 6 | 49.32 | 53.41 |
| 7 | 47.94 | 53.69 |
| 8 | 46.13 | 52.76 |
| 9 | 49.74 | 53.89 |
| 10 | 49.32 | 53.65 |

4.3. Comparativo entre os melhores materiais de cada grupo

De acordo com o que foi discutido nas subseções 4.1 e 4.2, percebemos que, para cada uma delas, há a indicação de melhor combinação de material para aplicação no contexto de captura de CO₂ pós-combustão. Em relação aos líquidos iônicos suportados em suportes porosos, indicamos que a melhor combinação foi com o suporte alumina comercial e 20% teórico de LI mbmim[Tf₂N] (A-mbmim[Tf₂N]-20), já para o encapsulamento de LIs, os melhores resultados foram obtidos para a amostra P[DADMA]/BF₄ (combinação de PLI Poli(Dialil Dimetil amônio Tetraflúorborato) e LI Emim[BF₄]) com, aproximadamente, 30% de LI encapsulado. Com isso, realizamos a comparação destes dois resultados com a tecnologia mais madura para captura de CO₂ pós-combustão (Tabela 7).

Tabela 7. Comparação principais resultados obtidos com MEA 30%

| Tecnologia em potencial | Sorção CO ₂ (mg CO ₂ /g) | Temp. Sorção (°C) - cinética (min) | Temp. Dessorção (°C) - cinética (min) | S (CO ₂ /N ₂) | Tipo de Regeneração | Estabilidade - ciclos sorção/dessorção |
|-------------------------------|--|------------------------------------|---------------------------------------|--------------------------------------|---------------------|--|
| 30% MEA | ~118 ^[1] (1 bar e 40 °C) | 25-50 °C ^[2] | 100-128 °C ^[2] | | Mudança temperatura | Limitada devido degradação térmica e oxidativa |
| A-mbmim[Tf ₂ N]-20 | 42,7 (± 2,3) (4,3 bar e 45 °C) | 45 °C – 10 min | 70°C - 60 min | 9,5 (± 1) | Mudança temperatura | Sim – 5 ciclos |
| P[DADMA]/BF ₄ | 53,40 (± 0,39) (4,3 bar e 45 °C) | 25-60 °C – segundos | 70°C - 60 min | 4,58 (± 0, 39) | Mudança temperatura | Sim - 10 ciclos |

^[1] Zhuang, Clements e Li, 2017; ^[2] Morreale e Shi, 2015

É possível observar que a sorção de CO₂ das amostras desenvolvidas nesse trabalho foi inferior ao obtido pela MEA 30%. Apesar disso, destaca-se que ao comparar com outros materiais, nossos resultados foram superiores e, além disso, esses novos materiais apresentam vantagens quanto as condições amenas para a etapa de regeneração, sua reutilização e estabilidade por diversos ciclos consecutivos (sem que haja degradação térmica ou oxidativa). Ressalta-se que também seriam necessários outros estudos, como avaliação do econômica do processo e produção desses materiais, para sua aplicabilidade efetiva.

5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

O presente trabalho aborda o desenvolvimento de novos materiais, utilizando líquidos iônicos como uma alternativa para o processo convencional com aminas, tendo como motivação uma possível utilização de condições amenas para a etapa de regeneração, sua reutilização e estabilidade por diversos ciclos consecutivos, sem que haja degradação térmica ou oxidativa. Para isso, foram desenvolvidas duas categorias de materiais: líquidos iônicos suportados em suportes porosos e líquidos iônicos encapsulados.

A utilização de líquidos iônicos suportados e encapsulados foi proposta como uma alternativa para os desafios em relação ao uso de líquidos iônicos puros como sua alta viscosidade, limitando o contato do gás com o líquido.

Para os líquidos iônicos suportados, o intuito do estudo foi de investigar a influência do ânion e do suporte comercial poroso em questões importantes para fins de captura, como sorção de CO_2 e seletividade de CO_2/N_2 . Com isso, LIs mbmim[Br] e mbmim[Tf₂N] foram imobilizados pela técnica de impregnação ao ponto úmido em sílica comercial em diferentes quantidades teóricas (10, 20 e 30%). Observou-se que a utilização do LI nesse tipo de técnica acaba diminuindo as propriedades texturais dos suportes, afetando sua capacidade de sorção de CO_2 . Em contrapartida, são observados ganhos na seletividade de CO_2/N_2 . Para a sorção de CO_2 , o tipo de ânion e quantidade de LI parecem ter influência secundária, enquanto que para a seletividade de CO_2/N_2 , o ânion [Tf₂N]⁻ apresentou os melhores resultados.

Em relação a comparação dos suportes comerciais, mbmim[Tf₂N] foi impregnado em sílica e alumina comercial e verificou-se que a alumina mostrou-se mais seletiva. Com isso, realizou-se um estudo de cinética e reutilização, em que a

amostra A-mbmim[Tf₂N]-20 apresentou ganhos significativos em relação ao tempo de sorção (de horas para minutos) e que a mesma pode ser reutilizada por até cinco ciclos consecutivos de sorção e dessorção. Apesar disso, não há como provar que o líquido iônico não foi perdido por lixiviação após os ciclos, pois não foi realizado um estudo da sua estabilidade/quantidade de LI.

Para os líquidos iônicos encapsulados, o estudo mostrou, de maneira inédita, a obtenção de cápsulas nanométricas, base d'água, de LIs base imidazol (Emim[X]), utilizando como material de parede poli(líquido iônico) P[DADMA][BF₄], através do equipamento Nano Spray Dryer B-90. A utilização dessa técnica possibilitou ganhos na sorção e seletividade de CO₂/N₂, indicando que há um efeito sinérgico entre os dois materiais constituintes das cápsulas (ao comparar com a cápsula oca e com poli(líquido iônico) sólido). A combinação destes materiais também proporcionou ganhos na estabilidade térmica, cinética de sorção CO₂ e reciclabilidade, sendo possível utilizá-los por dez ciclos consecutivos de sorção/dessorção. Os melhores resultados para fins de captura foram obtidos com P[DADMA]/BF₄.

Diante dos resultados apresentados, entre todos os materiais desenvolvidos nesse trabalho, acredita-se que as cápsulas apresentam maior potencial para uso e para continuidade em trabalhos futuros. Sua síntese apresenta grandes aspectos da química verde, por utilizar água como solvente, gerando resíduos mínimos, aliado ao equipamento de *nanospray dryer* que fornece condições favoráveis e melhores rendimentos quando comparado a técnica convencional de *spray*. Também foi evidenciado que a cinética de sorção de CO₂ desses materiais passou a ser instantânea, quando comparado com os líquidos iônicos puros e sua reutilização foi validada por até dez ciclos consecutivos, mantendo sua estabilidade e integridade, comprovando que não existem perdas do líquido iônico por lixiviação.

Adicionalmente, recomenda-se como continuidade deste trabalho algumas linhas de pesquisa com as cápsulas como: avaliação do desempenho de novas cápsulas, alterando o material de parede (como polímeros comerciais) e, assim, comprovando o real potencial uso dos poli(iônicos) como material de parede; investigação do efeito do tamanho das cápsulas em fatores como sorção de CO₂, seletividade e cinética; avaliação econômica no custo de

equipamentos/bombeamento de colunas ao comparar as cápsulas com líquidos iônicos puros ou aminas.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AKI, Sudhir NVK et al. High-pressure phase behavior of carbon dioxide with imidazolium-based ionic liquids. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, n. 52, p. 20355-20365, 2004.

ANTHONY, J. L.; MAGINN, E. J.; BRENNECKE, J. F. Solubilities and thermodynamic properties of gases in the ionic liquid 1-n-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 106, n. 29, p. 7315–7320, 2002

ANTHONY, Jennifer L. et al. Anion effects on gas solubility in ionic liquids. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, n. 13, p. 6366-6374, 2005.

AQUINO, A. S. et al. **Rationalizing the role of the anion in CO₂ capture and conversion using imidazolium-based ionic liquid modified mesoporous silica.** RSC Advances, v. 5, n. 79, p. 64220–64227, 2015.

ARELLANO, Ian Harvey; HUANG, Junhua; PENDLETON, Phillip. High capacity CO₂ sorbents based on zinc-functionalized ionic liquid confined in morphologically diverse porous matrices. **RSC Advances**, v. 5, n. 80, p. 65074-65083, 2015.

ARPAGAUS, Cordin et al. Nanocapsules formation by nano spray drying. In: **Nanoencapsulation technologies for the food and nutraceutical industries.** Academic Press, 2017. p. 346-401.

ARSHAD, Muhammad Waseem. **CO₂ capture using Ionic Liquids.** 2009. Dissertação de Mestrado. Technical University of Denmark, DTU, DK-2800 Kgs. Lyngby, Denmark.

ASSADPOUR, Elham; JAFARI, Seid Mahdi. Nanoencapsulation: Techniques and Developments for Food Applications. In: **Nanomaterials for food applications.** Elsevier, 2019. p. 35-61.

BALSAMO, Marco et al. Post-combustion CO₂ capture: On the potentiality of amino acid ionic liquid as modifying agent of mesoporous solids. **Fuel**, v. 218, p. 155-161, 2018.

BERNARD, Franciele L. et al. CO₂ sorption using encapsulated imidazolium-based fluorinated ionic liquids. **Environmental Challenges**, v. 4, p. 100109, 2021.

BRADLEY, Laura C.; GUPTA, Malancha. Encapsulation of ionic liquids within polymer shells via vapor phase deposition. **Langmuir**, v. 28, n. 27, p. 10276-10280, 2012.

BUCHI. Nano Spray Dryer B-90 HP Technical data sheet. Disponível em <http://static2.buchi.com/sites/default/files/technical-data-pdf/B-90_Data_Sheet_en_A_0.pdf>. Acesso em Junho de 2020.

CADENA, Cesar et al. Why is CO₂ so soluble in imidazolium-based ionic liquids?. **Journal of the American Chemical Society**, v. 126, n. 16, p. 5300-5308, 2004.

CORVO, Marta C. et al. A rational approach to CO₂ capture by imidazolium ionic liquids: Tuning CO₂ solubility by cation alkyl branching. **ChemSusChem**, v. 8, n. 11, p. 1935-1946, 2015.

CUI, Guokai; WANG, Jianji; ZHANG, Suojiang. Active chemisorption sites in functionalized ionic liquids for carbon capture. **Chemical Society Reviews**, v. 45, n. 15, p. 4307-4339, 2016.

C2ES. Carbon Capture. Disponível em <<https://www.c2es.org/content/carbon-capture/>>. Acesso em Março de 2020.

DO-THANH, Chi-Linh et al. Ionic Liquid-Based Membranes. **Materials for Carbon Capture**, p. 317-345, 2020.

DOS SANTOS, Raquel Marinho Teodoro. CO₂ Separation using Polymeric Ionic Liquids Membranes: the effect of mixing different Cyano Anions. 2016.

EINLOFT, Sandra; BERNARD, Franciele. Poly (ionic liquids) as a platform for CO₂ capture and transformation. In: **2019-Sustainable Industrial Processing Summit**. Flgen Star Outreach, 2019. p. 126-127.

ERTO, Alessandro et al. Carbon-supported ionic liquids as innovative adsorbents for CO₂ separation from synthetic flue-gas. **Journal of colloid and interface science**, v. 448, p. 41-50, 2015.

FEHRMANN, Rasmus; RIISAGER, Anders; HAUMANN, Marco (Ed.). **Supported ionic liquids: fundamentals and applications**. John Wiley & Sons, 2014.

GELLES, Teresa et al. Recent advances in development of amine functionalized adsorbents for CO₂ capture. **Adsorption**, v. 26, n. 1, p. 5-50, 2020.

GONZÁLEZ-MIQUEL, María; DÍAZ, Ismael. Green solvent screening using modeling and simulation. **Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry**, v. 29, p. 100469, 2021.

GRANADOS-CORREA, F. et al. Capture of CO₂ on γ -Al₂O₃ materials prepared by solution-combustion and ball-milling processes. **Journal of the Air & Waste Management Association**, v. 66, n. 7, p. 643-654, 2016.

HIREMATH, Vishwanath et al. Highly reversible CO₂ capture using amino acid functionalized ionic liquids immobilized on mesoporous silica. **Chemical Engineering Journal**, v. 287, p. 602-617, 2016.

HOJNIK, Sandra D. et al. Highly selective separation of carbon dioxide from nitrogen and methane by nitrile/glycol-difunctionalized ionic liquids in supported ionic liquid membranes (SILMs). **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 118, n. 26, p. 7440-7449, 2014.

HUANG, Qianwen et al. Hybrid ionic liquid capsules for rapid CO₂ capture. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 58, n. 24, p. 10503-10509, 2019.

JYOTHI, N. Venkata Naga et al. Microencapsulation techniques, factors influencing encapsulation efficiency. **Journal of microencapsulation**, v. 27, n. 3, p. 187-197, 2010.

KAVIANI, Shayan et al. Enhanced solubility of carbon dioxide for encapsulated ionic liquids in polymeric materials. **Chemical Engineering Journal**, v. 354, p. 753-757, 2018.

KETZER, J. M.; IGLESIAS, R. S.; EINLOFT, S. Reducing Greenhouse Gas Emissions with CO₂ Capture and Geological Storage. In: *Handbook of Climate Change Mitigation and Adaptation*. New York, NY: Springer New York, 2015. p. 1–40.

KLÄHN, Marco; SEDURAMAN, Abirami. What determines CO₂ solubility in ionic liquids? A molecular simulation study. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 119, n. 31, p. 10066-10078, 2015.

KOROS, William J.; PAUL, D. R. Design considerations for measurement of gas sorption in polymers by pressure decay. **Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition**, v. 14, n. 10, p. 1903-1907, 1976.

KNIPE, Jennifer M. et al. Evaluating the performance of micro-encapsulated CO₂ sorbents during CO₂ absorption and regeneration cycling. **Environmental science & technology**, v. 53, n. 5, p. 2926-2936, 2019.

KUZMINA, Olga; HALLETT, Jason (Ed.). **Application, purification, and recovery of ionic liquids**. Elsevier, 2016.

LEE, Seul-Yi; PARK, Soo-Jin. A review on solid adsorbents for carbon dioxide capture. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 23, p. 1-11, 2015.

LEI, Z. et al. Introduction: Ionic Liquids. *Chemical Reviews*, v. 117, n. 10, p. 6633–6635, 2017.

LEMUS, Jesús et al. Solubility of carbon dioxide in encapsulated ionic liquids. **Separation and Purification Technology**, v. 196, p. 41-46, 2018.

LI, Lan et al. (Ed.). **Materials and Processes for CO₂ Capture, Conversion, and Sequestration**. John Wiley & Sons, 2018.

LIU, Min et al. High-throughput CO₂ capture using PIM-1@ MOF based thin film composite membranes. **Chemical Engineering Journal**, v. 396, p. 125328, 2020.

LUIZ DE MEDEIROS, José; CHAGAS BARBOSA, Leandro; ARAÚJO, Ofélia de Queiroz F. Equilibrium approach for CO₂ and H₂S absorption with aqueous solutions of alkanolamines: theory and parameter estimation. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 52, n. 26, p. 9203-9226, 2013

MA, Tao et al. A process simulation study of CO₂ capture by ionic liquids. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 58, p. 223-231, 2017.

MA, Yixin et al. Ionic liquid-based CO₂ capture in power plants for low carbon emissions. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 75, p. 134-139, 2018.

MARLIZA, T. S. et al. CO₂ capture using ionic liquid hybrid sorbent: Physical and chemical adsorption-desorption study. **Materials Today: Proceedings**, 2022.

MESBAH, Mohammad et al. Ionic Liquids for Carbon Dioxide Capture. In: **Sustainable Agriculture Reviews 38**. Springer, Cham, 2019. p. 121-148.

MILIAN, Yanio E. et al. A review on encapsulation techniques for inorganic phase change materials and the influence on their thermophysical properties. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 73, p. 983-999, 2017.

MODAK, Arindam; JANA, Subhra. Advancement in porous adsorbents for post-combustion CO₂ capture. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 276, p. 107-132, 2019.

MOHAMMED, Nameer Khairullah et al. Spray drying for the encapsulation of oils—A review. **Molecules**, v. 25, n. 17, p. 3873, 2020.

MOHAMEDALI, Mohammed; HENNI, Amr; IBRAHIM, Hussameldin. Investigation of CO₂ capture using acetate-based ionic liquids incorporated into exceptionally porous metal-organic frameworks. **Adsorption**, v. 25, n. 4, p. 675-692, 2019.

MOHAMEDALI, Mohammed; IBRAHIM, Hussameldin; HENNI, Amr. Imidazolium based ionic liquids confined into mesoporous silica MCM-41 and SBA-15 for carbon dioxide capture. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 294, p. 109916, 2020.

MOHAMEDALI, Mohammed; IBRAHIM, Hussameldin; HENNI, Amr. Incorporation of acetate-based ionic liquids into a zeolitic imidazolate framework (ZIF-8) as efficient sorbents for carbon dioxide capture. **Chemical Engineering Journal**, v. 334, p. 817-828, 2018.

MORREALE, Bryan; SHI, Fan (Ed.). **Novel materials for carbon dioxide mitigation technology**. Elsevier, 2015.

MOYA, C. et al. **Encapsulated Ionic Liquids for CO₂ Capture**: Using 1-Butyl-methylimidazolium Acetate for Quick and Reversible CO₂ Chemical Absorption. *ChemPhysChem*, v. 17, n. 23, p. 3891–3899, 2016.

MOYA, Cristian et al. Encapsulation of ionic liquids with an aprotic heterocyclic anion (AHA-IL) for CO₂ capture: preserving the favorable thermodynamics and enhancing the kinetics of absorption. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 122, n. 9, p. 2616-2626, 2018.

NASA/GISS - NASA's Goddard Institute for Space Studies (GISS). NASA Global Climate change. Disponível em: < <https://climate.nasa.gov/vital-signs/global-temperature/>>. Acesso em Maio de 2022.

NIKOLAEVA, Daria. **Poly (ionic liquids) for CO₂ capture**. 2019.

NISAR, Muhammad et al. New polysulfone microcapsules containing metal oxides and ([BMIM][NTf₂]) ionic liquid for CO₂ capture. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 1, p. 104781, 2021.

NKINAHAMIRA, François et al. High pressure adsorption of CO₂ on MCM-41 grafted with quaternary ammonium ionic liquids. **Chemical Engineering Journal**, v. 326, p. 831-838, 2017.

NOAA – NATIONAL ORGANIC & ATMOSPHERIC ADMINISTRATION. Trends in Atmospheric carbon Dioxide – Mauna Loa.

OSAGIE, Ebuwa et al. Techno-economic evaluation of the 2-amino-2-methyl-1-propanol (AMP) process for CO₂ capture from natural gas combined cycle power plant. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 70, p. 45-56, 2018.

PALOMAR, J. et al. Adsorption of ionic liquids from aqueous effluents by activated carbon. **Carbon**, v. 47, n. 7, p. 1846-1856, 2009.

PALOMAR, Jose et al. Encapsulated ionic liquids (ENILs): from continuous to discrete liquid phase. **Chemical Communications**, v. 48, n. 80, p. 10046-10048, 2012.

PARDAKHTI, Maryam et al. Trends in Solid Adsorbent Materials Development for CO₂ Capture. **ACS applied materials & interfaces**, v. 11, n. 38, p. 34533-34559, 2019.

PARK, Youngjune et al. Recent advances in anhydrous solvents for CO₂ capture: ionic liquids, switchable solvents, and nanoparticle organic hybrid materials. **Frontiers in Energy Research**, v. 3, p. 42, 2015.

PAKZAD, Peyman et al. CO₂ absorption by common solvents. In: **Advances in Carbon Capture**. Woodhead Publishing, 2020. p. 51-87.

PETROBRAS. Desenvolvemos tecnologia inédita que reduz emissão de gases que provocam o efeito estufa. Disponível em <<https://petrobras.com.br/fatos-e-dados/developemos-tecnologia-inedita-que-reduz-emissao-de-gases-que-provocam-o-efeito-estufa.htm>>. Acesso em Abril de 2022.

PIERREHUBERT, Raymond T. High levels of atmospheric carbon dioxide necessary for the termination of global glaciation. **Nature**, v. 429, n. 6992, p. 646-649, 2004.

PRIVALOVA, Elena I. et al. Imidazolium-based poly (ionic liquid) s as new alternatives for CO₂ capture. **ChemSusChem**, v. 6, n. 8, p. 1500-1509, 2013.

RACKLEY, Stephen A. Carbon capture and storage. Butterworth-Heinemann, 2017.

RAEISI, Maryam; KESHAVARZ, Amineh; RAHIMPOUR, Mohammad Reza. Ionic Liquids for Carbon Dioxide Capture. In: **Sustainable Agriculture Reviews 38**. Springer, Cham, 2019. p. 193-219.

RAKSAJATI, Anggit; HO, Minh T.; WILEY, Dianne E. Techno-economic evaluation of CO₂ capture from flue gases using encapsulated solvent. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 56, n. 6, p. 1604-1620, 2017.

RAMDIN, Mahinder et al. Solubility of CO₂ and CH₄ in ionic liquids: ideal CO₂/CH₄ selectivity. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 53, n. 40, p. 15427-15435, 2014.

REN, Jie; WU, Linbo; LI, Bo-Geng. Preparation and CO₂ sorption/desorption of N-(3-aminopropyl) aminoethyl tributylphosphonium amino acid salt ionic liquids supported into porous silica particles. **Industrial & engineering chemistry research**, v. 51, n. 23, p. 7901-7909, 2012.

REZVANKHAH, Amir; EMAM-DJOMEH, Zahra; ASKARI, Gholamreza. Encapsulation and delivery of bioactive compounds using spray and freeze-drying techniques: A review. **Drying Technology**, v. 38, n. 1-2, p. 235-258, 2020.

ROMANOS, George Em et al. CO₂ capture by novel supported ionic liquid phase systems consisting of silica nanoparticles encapsulating amine-functionalized ionic liquids. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 118, n. 42, p. 24437-24451, 2014.

SANTIAGO, R. et al. From kinetics to equilibrium control in CO₂ capture columns using Encapsulated Ionic Liquids (ENILs). **Chemical Engineering Journal**, v. 348, p. 661-668, 2018a.

SANTIAGO, Ruben et al. Encapsulated ionic liquids to enable the practical application of amino acid-based ionic liquids in CO₂ capture. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 6, n. 11, p. 14178-14187, 2018b.

SCHUUR, Boelo et al. Green solvents for sustainable separation processes. **Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry**, v. 18, p. 57-65, 2019.

SHIFLETT, Mark B. et al. Carbon dioxide capture using ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium acetate. **Energy & Fuels**, v. 24, n. 10, p. 5781-5789, 2010.

SHUKLA, Shashi Kant et al. Ionic liquids: Potential materials for carbon dioxide capture and utilization. **Frontiers in Materials**, v. 6, 2019.

SILVA, FWM da et al. CO₂ adsorption on ionic liquid—modified Cu-BTC: Experimental and simulation study. **Adsorption Science & Technology**, v. 33, n. 2, p. 223-242, 2015.

SINGH, Sandip K.; SAVOY, Anthony W. Ionic liquids synthesis and applications: An overview. **Journal of Molecular Liquids**, v. 297, p. 112038, 2020.

SONG, Tangqiumei et al. Recyclability of Encapsulated Ionic Liquids for Post-Combustion CO₂ Capture. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 58, n. 12, p. 4997-5007, 2019.

STOLAROFF, Joshuah K. et al. CO₂ absorption kinetics of micro-encapsulated ionic liquids. **Energy Procedia**, v. 114, p. 860-865, 2017.

STOLAROFF, Joshuah K. et al. Microencapsulation of advanced solvents for carbon capture. **Faraday discussions**, v. 192, p. 271-281, 2016.

SUN, Liwei; TANG, Shaokun. Synthesis of bi-functionalized ionic liquid—mesoporous alumina composite material and its CO₂ capture capacity. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 36, n. 10, p. 1708-1715, 2019.

TANG, Jianbin et al. Poly (ionic liquid) s: a new material with enhanced and fast CO₂ absorption. **Chemical communications**, n. 26, p. 3325-3327, 2005.

TORRALBA-CALLEJA, Elena; SKINNER, James; GUTIÉRREZ-TAUSTE, David. CO₂ capture in ionic liquids: a review of solubilities and experimental methods. **Journal of Chemistry**, v. 2013, 2013.

VERICELLA, John J. et al. Encapsulated liquid sorbents for carbon dioxide capture. **Nature communications**, v. 6, n. 1, p. 1-7, 2015.

VILARRASA-GARCIA, Enrique et al. Nanosponges for Carbon Dioxide Sequestration. In: **Sustainable Agriculture Reviews 38**. Springer, Cham, 2019. p. 1-39.

VU, Manh-Tuan et al. Effect of ionic liquids (ILs) on MOFs/polymer interfacial enhancement in mixed matrix membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 587, p. 117157, 2019.

WANG, Hongmin et al. Encapsulated ionic liquids for CO₂ capture. **Materials Chemistry and Physics**, p. 122982, 2020.

WANG, Yuan et al. A review of post-combustion CO₂ capture technologies from coal-fired power plants. **Energy Procedia**, v. 114, p. 650-665, 2017.

YORO, Kelvin O.; DARAMOLA, Michael O. CO₂ emission sources, greenhouse gases, and the global warming effect. In: **Advances in carbon capture**. Woodhead Publishing, 2020. p. 3-28.

YOSHIDA, Seiichiro et al. CO₂ separation in a flow system by silica microhoneycombs loaded with an ionic liquid prepared by the ice-templating method. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 56, n. 10, p. 2834-2839, 2017.

YUAN, Zhihong; EDEN, Mario R.; GANI, Rafiqul. Toward the development and deployment of large-scale carbon dioxide capture and conversion processes. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 55, n. 12, p. 3383-3419, 2016.

ZEESHAN, Muhammad; KESKIN, Seda; UZUN, Alper. Enhancing CO₂/CH₄ and CO₂/N₂ separation performances of ZIF-8 by post-synthesis modification with [BMIM][SCN]. **Polyhedron**, v. 155, p. 485-492, 2018.

ZHANG, Yingying et al. Screening of conventional ionic liquids for carbon dioxide capture and separation. **Applied Energy**, v. 162, p. 1160-1170, 2016.

ZHU, J. et al. Adsorption and diffusivity of CO₂ in phosphonium ionic liquid modified silica. *Chemical Engineering Journal*. v. 246, p. 79-87, 2014.

ZHU, Jiamei et al. Effect of immobilization methods and the pore structure on CO₂ separation performance in silica-supported ionic liquids. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 260, p. 190-200, 2018.

ZHU, Tao; BI, Wentao; ROW, Kyung Ho. Adsorption of carbon dioxide on ionic liquids-modified active carbons and amino-modified polymer. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 28, n. 3, p. 914-916, 2011.

ZHUANG, Quan; CLEMENTS, Bruce; LI, Bingyun. Emerging new types of absorbents for postcombustion carbon capture. **Recent Advances in Carbon Capture and Storage**, p. 91, 2017.

7. ANEXOS

 **Sustainable Materials and Technologies** <em@editorialmanager.com>
para mim ▾

qua, 11 de mai. 15:47 (há 2 dias) ☆ ↶ ⋮

🌐 inglês ▾ > português ▾ Traduzir mensagem Desativar para: inglês x

This is an automated message.

Journal: Sustainable Materials and Technologies
Title: New water-based nanocapsules of poly(diallyldimethylammonium tetrafluoroborate)/ionic liquid for CO₂ capture
Corresponding Author: Professor Sandra Einloft
Co-Authors: Bárbara B. Polesso, Rafael Duczinski, Franciele L. Bernard, Douglas J. Faria, Leonardo M. dos Santos
Manuscript Number:

Dear Bárbara B. Polesso,

The corresponding author Professor Sandra Einloft has listed you as a contributing author of the following submission via Elsevier's online submission system for Sustainable Materials and Technologies.

Submission Title: New water-based nanocapsules of poly(diallyldimethylammonium tetrafluoroborate)/ionic liquid for CO₂ capture

Elsevier asks all authors to verify their co-authorship by confirming agreement to publish this article if it is accepted for publication.

Please read the following statement and confirm your agreement by clicking on this link: <https://www.editorialmanager.com/susmat1.asp?i=12496681=NVSY6TCK>

I irrevocably authorize and grant my full consent to the corresponding author of the manuscript to: (1) enter into an exclusive publishing agreement with Elsevier on my behalf (or, if the article is to be published under a CC BY license, a non-exclusive publishing agreement), in the relevant form set out at www.elsevier.com/copyright; and (2) unless I am a US government employee, to transfer my copyright or grant an exclusive license of rights (or for CC BY articles a non-exclusive license of rights) to Elsevier as part of that publishing agreement, effective on acceptance of the article for publication. If the article is a work made for hire, I am authorized to confirm this on behalf of my employer. I agree that the copyright status selected by the corresponding author for the article if it is accepted for publication shall apply and that this agreement is subject to the governing law of the country in which the journal owner is located.

If you did not co-author this submission, please contact the corresponding author directly at einloft@puccs.br.

Thank you,
Sustainable Materials and Technologies



Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul
Pró-Reitoria de Graduação
Av. Ipiranga, 6681 - Prédio 1 - 3º. andar
Porto Alegre - RS - Brasil
Fone: (51) 3320-3500 - Fax: (51) 3339-1564
E-mail: prograd@pucrs.br
Site: www.pucrs.br