

PUCRS

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

BÁRBARA BURLINI POLESSO

**IMOBILIZAÇÃO FÍSICA DE LÍQUIDOS IÔNICOS EM SUPORTES POROSOS
PARA SEPARAÇÃO DE CO₂ DO GÁS NATURAL**

Porto Alegre
2018

PÓS-GRADUAÇÃO - *STRICTO SENSU*



Pontifícia Universidade Católica
do Rio Grande do Sul



IMOBILIZAÇÃO FÍSICA DE LÍQUIDOS IÔNICOS EM SUPORTES POROSOS PARA SEPARAÇÃO DE CO₂ DO GÁS NATURAL

BÁRBARA BURLINI POLESSO
ENGENHEIRA QUÍMICA

**DISSERTAÇÃO PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE EM
ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS**

Porto Alegre
Julho, 2018



Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul

ESCOLA POLITÉCNICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

IMOBILIZAÇÃO FÍSICA DE LÍQUIDOS IÔNICOS EM SUPORTES POROSOS PARA SEPARAÇÃO DE CO₂ DO GÁS NATURAL

BÁRBARA BURLINI POLESSO

ENGENHEIRA QUÍMICA

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

CO-ORIENTADOR: Prof. Dr. FELIPE DALLA VECCHIA

Dissertação de Mestrado 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 Mestre em Engenharia e Tecnologia de Materiais.

Porto Alegre

Julho, 2018

Ficha Catalográfica

P765i Polesso, Bárbara Burlini

Imobilização Física de Líquidos Iônicos em Suportes Porosos
para Separação de CO₂ Do Gás Natural / Bárbara Burlini
Polesso . – 2018.

72 f.

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

Orientadora: Profa. Dra. Sandra Mara Oliveira Einloft.

Co-orientador: Prof. Dr. Felipe Dalla Vecchia.

1. Separação CO₂. 2. Gás Natural. 3. Líquidos Iônicos. 4.
Imobilização. I. Einloft, Sandra Mara Oliveira. II. Dalla Vecchia,
Felipe. III. Título.



Imobilização Física de Líquidos Iônicos em Suportes Porosos para Separação de CO₂ do Gás Natural


CANDIDATA: BÁRBARA BURLINI POLESSO


Esta Dissertação de Mestrado foi julgada para obtenção do título de MESTRE 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


DR. FELIPE DALLA VECCHIA - CO-ORIENTADOR

BANCA EXAMINADORA


DR. ERNESTO SCHULZ LANG - PPGQ - UFSM


DRA. ELEANI MARIA DA COSTA - PGTEMA - PUCRS

*“Conhecimento não é aquilo que
você sabe, mas o que você faz
com aquilo que sabe”. (Aldous
Huxley)*

DEDICATÓRIA

À Deus e à minha família: meus pais (Ibanor e Elisete), pelo seu apoio, carinho, incentivo e por serem meus exemplos; meus irmãos (Marina, Leonardo e Monalisa) pelos conselhos e momentos de descontração; e meu amor (Luiz Eduardo) por todo incentivo, paciência, carinho, amor e por deixar meus dias mais leves e divertidos.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais pela minha formação pessoal e por tudo que já me proporcionaram, além de todo amor, carinho, paciência, incentivo, por serem meus exemplos e por sempre me ajudarem (até na costura dos meus porta-amostras);

Aos meus irmãos pelos momentos de descontração, suporte, amor e carinho. Marina, pela revisão da escrita do meu trabalho e Leonardo, por ter adaptado e configurado as imagens do mesmo;

Ao meu namorado, Luiz Eduardo, por todo incentivo, paciência, compreensão, amor e apoio, me fazendo sempre seguir em frente e por tornar meus dias mais leves e felizes;

À minha orientadora, professora Sandra, pela oportunidade, incentivo, confiança e ajuda na realização deste trabalho;

Ao meu co-orientador, professor Felipe, pelas contribuições e ajuda no decorrer deste trabalho;

Aos meus colegas de grupo (Franciele Bernard, Daniela Rodrigues, Rafael Duczinski, Leonardo do Santos, Henrique Ferrari, Evandro Duarte, Marina Schwab e Ingrid Selbacch) por toda ajuda, companhia e momentos de descontração;

Ao pessoal do almox pela disposição no fornecimento dos materiais;

À CAPES pela bolsa de mestrado;

À Deus por guiar meus caminhos e me iluminar;

À quem contribuiu direta ou indiretamente para realização deste trabalho.

RESUMO

BURLINI POLESSO, Bárbara. **Imobilização Física de Líquidos Iônicos em Suportes Porosos para Separação de CO₂ do Gás Natural**. Porto Alegre. 2018. Dissertação. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul.

Uma estratégia interessante na busca de processos para separação de CO₂ do gás natural mais eficiente e de baixo custo é a imobilização física de líquidos iônicos (LIs) em materiais sólidos. As sílicas mesoporosas são materiais interessantes para a utilização como suportes, pois apresentam grande área superficial e volume de poros, já os líquidos iônicos vêm sendo estudados e apontados como potencial substituinte aos solventes comerciais, devido a suas características e possibilidade de combinação através da escolha de cátions e ânions, sendo que os ânions têm interferência direta na capacidade de sorção. Neste contexto, o objetivo deste trabalho foi avaliar o efeito da imobilização física de dois líquidos iônicos com ânions diferentes (bmim[Cl] e bmim[OAc]) em dois suportes mesoporosos (sílica comercial SBA-15 e sílica extraída da casca de arroz) para separação de CO₂ do gás natural através da determinação experimental da sorção de CO₂, seletividade (CO₂/CH₄) e cinética de sorção. Os resultados mostraram que os suportes sólidos puros tem a maior capacidade de sorção do CO₂ quando comparados com os imobilizados, entretanto a eficiência de remoção do CO₂ na mistura CO₂/CH₄ (avaliada pela seletividade) dos suportes imobilizados melhora consideravelmente. Os melhores resultados de seletividade foram obtidos com os suportes imobilizados com o LI bmim[Cl] e a contribuição de SIL-Cl (3,03 ± 0,12) para a separação (CO₂/CH₄) foi similar a SBA-Cl (3,29 ± 0,39). Os materiais suportados com líquidos iônicos também apresentaram cinética de sorção rápida quando comparados com os LIs puros, sendo SIL-Cl a combinação mais interessante de suporte e líquido iônico, considerando estes parâmetros e o custo.

Palavras-chave: Separação CO₂. Gás Natural. Líquidos Iônicos. Imobilização.

ABSTRACT

BURLINI POLESSO, Bárbara. **Physical Immobilization of Ionic Liquids in Porous Supports for CO₂ Removal from Natural Gas**. Porto Alegre. 2018. Master. Graduation Program in Materials Engineering and Technology, Pontifical Catholic University of Rio Grande do Sul

An efficient and low-cost strategy in the search for processes for the separation of CO₂ from the natural gas is the physical immobilization of the ionic liquids (ILs) in solid materials. Mesoporous silicas are interesting materials to be used as supports because they have high surface area and pore volume. Besides that, the ionic liquids have been studied and appointed as a potential substitute for the commercial solvents, due to their characteristics and the possibility of combining a selection of anions and cations. In this case, anions having direct interference in the sorption capacity. In this context, the objective of this study was to evaluate the effect of the physical immobilization of two ionic liquids with different anions (bmim [Cl] and bmim [OAc]) on two mesoporous supports (commercial silica SBA-15 and silica extracted from rice husk) for the separation of CO₂ from the natural gas through the experimental determination of CO₂ sorption, selectivity (CO₂/CH₄) and sorption kinetics. The results have shown that pure solid supports have the greatest sorption capacity of CO₂ when compared to immobilized. However, the CO₂ removal efficiency in the CO₂/CH₄ mixture of the immobilized supports (evaluated by the selectivity) improves considerably. The best selectivity results were obtained for supports immobilized with the IL bmim[Cl] and the contribution of SIL-Cl (3.03 ± 0.12) to separation performance (CO₂/CH₄) is similar to SBA-Cl (3.29 ± 0.39). The materials supported with ionic liquids have also presented fastest sorption kinetics when compared to the pure ILs. Also, the SIL-Cl was the most interesting combination of support and ionic liquid, when considering these parameters and the cost.

Keywords: CO₂ Separation. Natural Gas. Ionic Liquids. Immobilization.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1: Histórico e Projeção Global das Emissões de CO ₂ em Milhões de Toneladas Métricas por Ano.....	18
FIGURA 2: Emissões Globais de GEE.	18
FIGURA 3: Evolução Volume de Reservas e Produção do Gás Natural no Brasil. ..	19
FIGURA 4: Tecnologias de Captura de CO ₂	21
FIGURA 5: Processo de adsorção.....	23
FIGURA 6: Estrutura SBA-15.....	26
FIGURA 7: Solubilidade gases diversos em [bmim][PF ₆] a 25°C.....	28

LISTA DE NOMENCLATURAS

bmim[Cl]	Cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio
bmim[OAc]	Acetato de 1-butil-3-metilimidazólio
bmim[PF ₆]	Hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazólio
CAC	Tecnologias de captura e armazenamento de carbono
hmim[NTf ₂]	Bis-(trifluorometanosulfonil)imidato de 1-hexil-3-metilimidazólio
GEE	Gases do Efeito Estufa
GN	Gás Natural
LIs	Líquidos Iônicos
MCM-41	Sílica Mesoporosa <i>Mobil Composition of Matter N° 41</i>
MOFs	<i>Metal Organic Framework</i>
[NTf ₂] ⁻	Ânion Bis-(trifluorometanosulfonil)imidato
[PF ₆] ⁻	Ânion Hexafluorofosfato
P ₈₈₈₃ [BF ₄]	<i>Trioctyl (propyl) phosphonium tetrafluoroborate</i>
SBA-15	Sílica Mesoporosa <i>Santa Barbara Amorphous</i>
SIL	Sílica extraída da casca do arroz

LISTA DE QUADROS

QUADRO 1: Comparação Métodos Imobilização Física.....	33
QUADRO 2: Percentual Líquido Imobilizado.	34

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA	6
AGRADECIMENTOS	7
1 INTRODUÇÃO	14
2 OBJETIVOS	16
2.1 Objetivos Específicos	16
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
3.1 Emissões de CO₂	17
3.2 Gás Natural	19
3.3 Tecnologias de Separação e Captura de CO₂	20
3.4 Adsorção	23
<i>3.4.1 Adsorventes Sólidos para Separação de CO₂</i>	<i>25</i>
3.5 Líquidos Iônicos para Separação de CO₂	27
3.6 Imobilização de Líquidos Iônicos	29
<i>3.6.1 Estudos da Imobilização de Líquidos Iônicos para Separação de CO₂</i>	<i>29</i>
4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL E RESULTADOS	33
4.1 Pré-Testes	33
<i>4.1.1 Métodos de Imobilização Física</i>	<i>33</i>
<i>4.1.2 Percentual de LI Imobilizado</i>	<i>34</i>
4.2 Demais procedimentos experimentais e resultados	35
5 CONSIDERAÇÕES FINAIS	62
6 REFERÊNCIAS	63

1 INTRODUÇÃO

A separação de dióxido de carbono de gases industriais, como o gás natural, vem despertando interesse em diversos estudos ambientais, científicos e industriais (KADAM e PANWAR, 2017; WANG et al., 2017). O dióxido de carbono é considerado o principal gás de efeito estufa e suas concentrações na atmosfera já aumentaram em 40% quando comparadas a era pré-industrial, sendo a queima de combustíveis fósseis e processos industriais suas principais fontes emissoras (IPCC, 2014; CHENG et al., 2017; MIZUTA et al., 2017). A grande dependência de combustíveis fósseis pesados na matriz energética impulsiona cada vez mais o uso de combustíveis que geram menores impactos ambientais e, neste contexto, o uso do gás natural pode ser considerado como uma fonte menos poluente (CAMPOS et al., 2017).

O descobrimento dos campos do Pré-sal tornou o Brasil um dos países com uma das maiores reservas de óleo e gás do mundo e somente no ano de 2016 o Brasil produziu e processou mais de 2,5 milhões de barris por dia (GOLDENBERG et al., 2014). Para o processamento do gás natural, o CO₂ presente deve ser removido para que as especificações de transporte em gasodutos sejam atingidas, as quais requerem concentrações de CO₂ abaixo de 2-3% para evitar a corrosão de tubulações e equipamentos na presença de umidade e diminuir os custos de transporte (SILVA, 2014; KANG et al., 2017; SHAFIE, MAN e IDRIS, 2017; SONG et al., 2017).

O processo mais aplicado comercialmente para etapa de separação utiliza soluções aquosas de alcaolaminas, devido ao baixo valor residual de CO₂ nas correntes gasosas e instalações de baixo custo. No entanto, esta técnica apresenta inconvenientes como alta exigência energética, degradação química e corrosão de equipamentos (KOTHANDARAMAN et al., 2009).

Líquidos iônicos (LIs) têm despertado interesse como potencial substituinte dos solventes convencionais utilizados, devido às suas características como melhor seletividade em relação ao CO₂ quando comparados com outros gases, além de serem mais versáteis e menos danosos ao meio-ambiente (ANTHONY, MAGINN e BRENNECKE, 2002; BARA et al., 2009; HASIB-UR-RAHMAN, SIAJ e LARACHI,

2010; KARADASM, ATILHAN e APARICIO, 2010; ALMANTARIOTIS et al., 2017). Apesar de serem um material interessante, os líquidos iônicos têm como desvantagem seu alto custo quando comparados a solventes usuais, bem como sua alta viscosidade que pode limitar sua transferência de massa (SAFIAH, AZMI e NORMAWATI, 2014).

Com o intuito de resolver estes inconvenientes, a imobilização física de líquidos iônicos (LIs) em suportes porosos é considerada uma alternativa interessante e de baixo custo nos processos de separação de CO₂ por adsorção. Esta estratégia requer pouca quantidade do líquido combinado com o aumento da área superficial, proporcionada pelo uso da matriz porosa, que garante maior transferência de massa entre soluto (gás) / solvente (líquido iônico) (KLEFER et al., 2014; MOYA et al., 2016; DUCZINSKI et al., 2018; ZHU et al., 2018).

Para integrar esta técnica de separação de CO₂ em grandes sistemas industriais alguns fatores são necessários, como alta capacidade de sorção e elevada seletividade de CO₂, cinética de sorção rápida, regenerabilidade e estabilidade térmica. No entanto, é muito difícil que um material preencha todos estes requisitos. Neste sentido, o presente trabalho se propôs a avaliar os efeitos da utilização da imobilização física de líquidos iônicos em suportes mesoporosos para separação de CO₂ do gás natural.

2 OBJETIVOS

Avaliar o efeito da imobilização física de dois líquidos iônicos com ânions diferentes (bmim[Cl] e bmim[OAc]) em dois suportes mesoporosos (sílica comercial SBA-15 e sílica extraída da casca de arroz) para separação de CO₂ do gás natural através da determinação experimental da sorção de CO₂, seletividade e cinética de sorção.

2.1 Objetivos Específicos

- Sintetizar os Líquidos Iônicos bmim[Cl] e bmim[OAc];
- Extrair sílica da casca do arroz por hidrólise ácida;
- Determinar a capacidade de sorção de CO₂ dos LIs suportados na temperatura de 25°C e 0,4 MPa no equilíbrio;
- Determinar a eficiência de separação de CO₂ através da seletividade dos LIs suportados na mistura CO₂/CH₄ na temperatura de 25°C e 2 MPa no equilíbrio;
- Determinar a cinética de sorção dos LIs suportados e dos LIs puros nas mesmas condições;
- Escolher a combinação mais interessante de suporte e líquido iônico e avaliar a reciclabilidade e estabilidade do mesmo.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

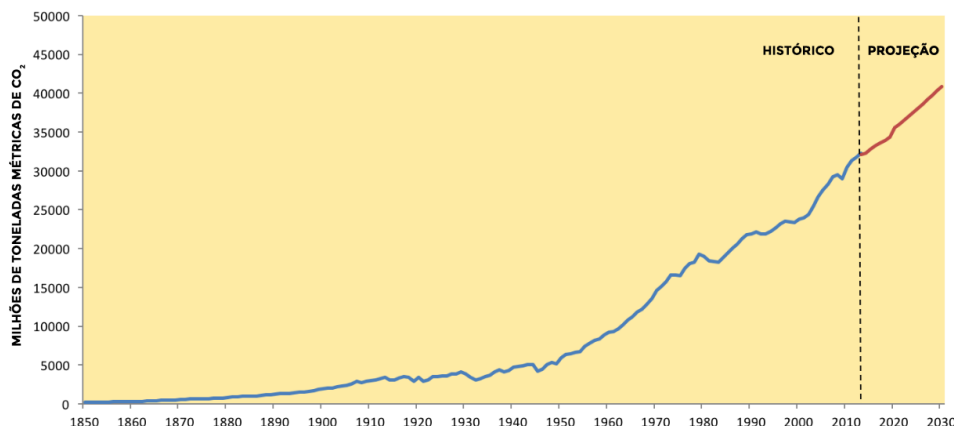
3.1 Emissões de CO₂

As emissões dos gases do efeito estufa (GEE) e as mudanças climáticas são assuntos muito debatidos na comunidade científica atual. Estes acontecimentos têm sido relacionados à emissão de gases como dióxido de carbono (CO₂), metano (CH₄), óxido nitroso (N₂O), entre outros que absorvem parte da radiação infravermelha que a Terra irradia para o espaço, provocando uma retenção de calor (CONTI, 2005; RAMOS, 2010; CHEN et al., 2017).

Durante o passado geológico, diversas fontes naturais, como explosões vulcânicas e a respiração dos seres vivos, propiciaram a manutenção das condições de temperatura na superfície da Terra. Com o crescimento populacional e aparecimento de novas tecnologias ocorreu uma intensificação e dependência de fontes de energia não renováveis, que provocaram um aumento na concentração dos gases do efeito estufa. O excesso destes gases na atmosfera acarreta mudanças climáticas e ambientais (VITILLO, SMIT e GAGLIARDI, 2017). Segundo a NASA (2017), algumas destas alterações correspondem, por exemplo, a registros das temperaturas médias globais terem sido 0,99°C mais quentes no ano de 2016 quando comparadas a média de meados do século XX, bem como a temperatura média da superfície do planeta ter aumentado cerca de 2,0°C desde o final do século XIX.

Dados atuais sugerem que as concentrações de dióxido de carbono, resultantes das atividades antropológicas, aumentaram em 40% quando comparados a era pré-industrial (CHENG et al., 2017; MIZUTA et al., 2017). Conforme pode ser observado na Figura 1, a quantidade de CO₂ presente na atmosfera antes de interferências humanas mantinha-se constante ou com poucas variações. A partir da Revolução Industrial (1840), com a intensificação da queima de combustíveis fósseis, os níveis de CO₂ na atmosfera passaram a aumentar em um ritmo acelerado e a tendência é que estes valores sejam ainda maiores no futuro (C2ES, 2017).

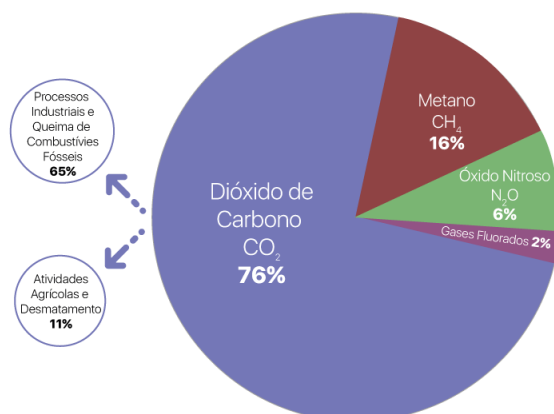
FIGURA 1: Histórico e Projeção Global das Emissões de CO₂ em Milhões de Toneladas Métricas por Ano.



Fonte: Adaptado de C2ES (2017).

Na escala global, de acordo com relatório de 2014 do IPCC, o dióxido de carbono é responsável por 76% das emissões de caráter antropológico causadoras do efeito estufa (Figura 2). Dentro deste percentual, a maior fonte de emissões de CO₂ a nível mundial está relacionada a processos industriais e queima de combustíveis fósseis, representando sessenta e cinco por cento. Os principais combustíveis fósseis queimados pelos seres humanos são gás natural, petróleo e carvão, utilizados em indústrias, transportes, residências, edifícios comerciais e, principalmente, para geração de eletricidade (IPCC, 2014).

FIGURA 2: Emissões Globais de GEE.



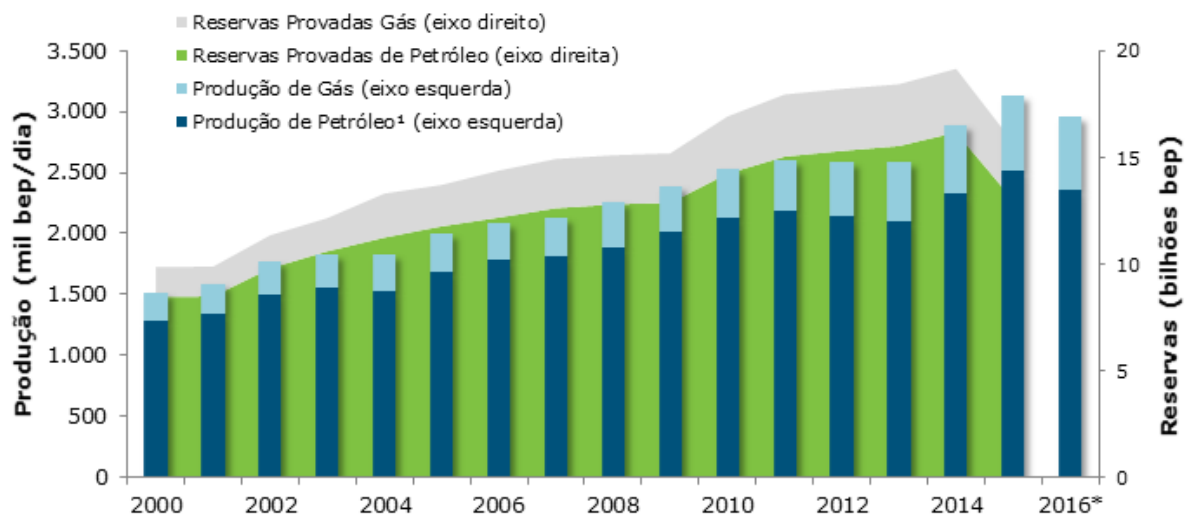
Fonte: Adaptado de IPCC, 2014.

A grande dependência de combustíveis fósseis pesados na matriz energética impulsiona cada vez mais o uso de combustíveis que geram menores impactos ambientais e, neste contexto, o uso do gás natural pode ser considerado como uma fonte menos poluente, uma vez que emite menos gases quando comparado com a usina de petróleo e carvão (CAMPOS et al., 2017).

3.2 Gás Natural

O gás natural (GN) é considerado a fonte energética que mais cresce atualmente, apresentando o maior crescimento para os próximos 20 anos. Este aumento da demanda global está relacionado com a utilização deste gás para geração de energia, que representa 24% do consumo de energia primária no mundo (EY, 2014; KANG et al., 2017). No Brasil, o GN já ocupa uma participação importante na matriz energética - como pode ser observado na Figura 3, o volume de reservas provadas e sua produção tem crescido substancialmente desde 2000 (IBP, 2018).

FIGURA 3: Evolução Volume de Reservas e Produção do Gás Natural no Brasil.



Fonte: IBP, 2018.

Embora o metano constitua seu principal componente, o GN, por ser explorado de formações geológicas, contém quantidades consideráveis de

impurezas que incluem água, dióxido de carbono, nitrogênio, compostos de enxofre e outros hidrocarbonetos (KANG et al., 2017; SHAFIE, MAN e IDRIS, 2017; SONG et al., 2017).

Os gases ácidos, como o CO₂, são responsáveis pela corrosão de tubulações e equipamentos na presença de umidade e altos custos de transporte. Neste contexto, o processo de separação do CO₂ desta corrente é essencial para garantir seu uso ou processamento posterior, uma vez que as especificações exigem concentrações de CO₂ abaixo de 2-3% (KANG et al., 2017; SHAFIE, MAN e IDRIS, 2017; SONG et al., 2017).

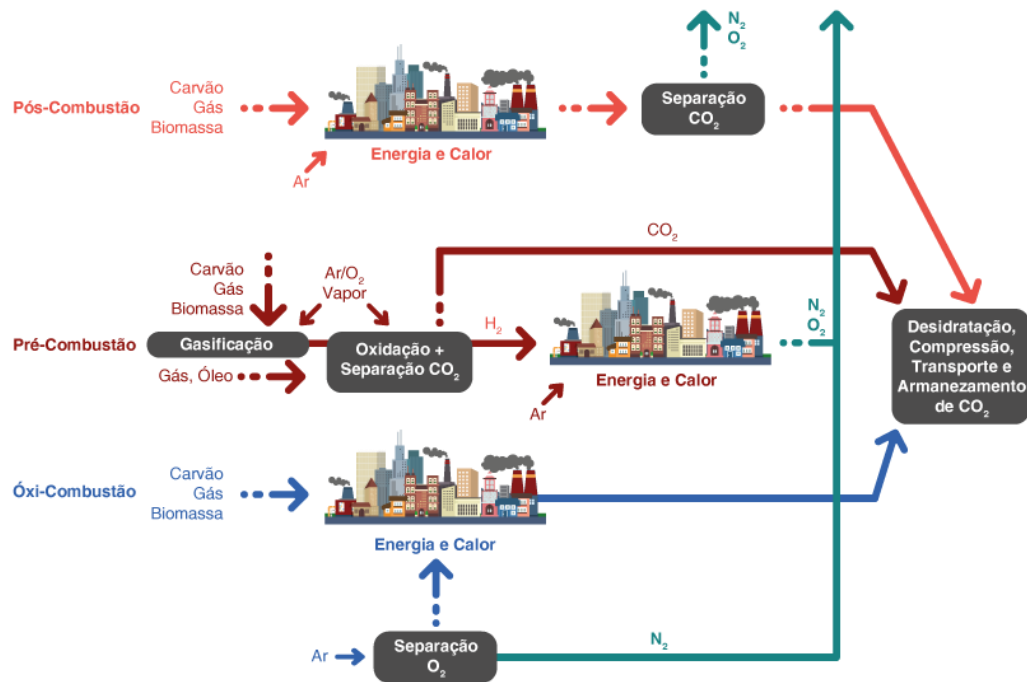
Dessa forma, a busca por estratégias capazes de diminuir a concentração de CO₂ fazem-se cada vez mais necessárias. Tecnologias de captura e armazenamento de carbono (CAC) têm sido reconhecidas como um item essencial e uma opção viável para separação de CO₂ de correntes gasosas (KIM e LEE, 2014).

3.3 Tecnologias de Separação e Captura de CO₂

As tecnologias de captura do CO₂ são mais discutidas atualmente para instalações que utilizam combustíveis fósseis ou biomassa para geração de energia. A captura consiste em separar o CO₂ emitido por fontes poluidoras, coletá-lo, comprimi-lo e transportá-lo através de gasodutos ou navios até seu local de armazenamento. O rumo mais atraente para este gás são formações geológicas de grande profundidade e tamanho, com capacidade de reter quantidades significativas do gás por um período de tempo prolongado, de forma que o mesmo passe a não contribuir mais com o efeito estufa a curto prazo (ALFAIA, 2015; WANG et al., 2017).

As rotas para captura de CO₂ deste tipo de fonte são: Pós-combustão, Pré-combustão e Oxi-combustão ou Combustão com Oxigênio, onde a diferença entre elas está relacionada com a etapa de separação do CO₂ da corrente gasosa, a pressão da corrente de gás e o tipo de combustível (sólido ou líquido), conforme pode ser observado na Figura 4 (BERNARD, 2014; SILVA, 2015; WANG et al., 2017).

FIGURA 4: Tecnologias de Captura de CO₂.



Fonte: Adaptado de Rackley, 2017.

A tecnologia de Pós-Combustão é considerada oportuna para projetos em larga escala como turbinas a gás, caldeiras e fornos a carvão, tendo como característica baixa concentração de CO₂ (de 3-15% vol.), alta temperatura (>100°C) e pressão atmosférica, além de um maior gasto de energia devido ao fato da corrente conter gases poluentes como SO_x, NO_x, HCl, HF, mercúrio e traços de compostos orgânicos que necessitam ser removidos antes da captura do CO₂ (LEUNG, CARAMANNA e MAROTO-VALER, 2014; HORN e ZBACNIK, 2015; WANG et al., 2017).

A Pré-Combustão pode ser utilizada em plantas de gaseificação e envolve a formação de uma corrente gasosa composta principalmente de CO e H₂ (gás de síntese) a partir de uma reação de um combustível com vapor/ar ou oxigênio. O monóxido de carbono produzido reage com vapor em um reator catalítico, resultando em H₂ e CO₂. O CO₂ tem como características alta concentração (15-60 % vol.) e pressão que diminuem o gasto energético de compressão para subsequente transporte e armazenamento (LEUNG, CARAMANNA e MAROTO-VALER, 2014; RACKLEY, 2017).

Na Combustão com Oxigênio ocorre a queima do combustível com oxigênio quase puro, produzindo CO_2 e H_2O . A água é facilmente separada por condensação ou refrigeração e o grande benefício desta tecnologia está na alta concentração de CO_2 obtido (80-98 % vol.), tendo potencial para ser aplicada em plantas convencionais de geração de energia (LEUNG, CARAMANNA e MAROTO-VALER, 2014; RACKLEY, 2017).

A etapa de separação do CO_2 é considerada a de maior custo, justificando o esforço científico na busca de encontrar alternativas mais eficientes através do reconhecimento ou elaboração de novos materiais. Diversas técnicas, envolvendo processos químicos ou físicos, são capazes de realizar a separação do CO_2 da corrente gasosa como a absorção, adsorção e outros processos como a criogenia e separação por membranas (VITILLO, SMIT e GAGLIARDI, 2017).

Sistemas de absorção com soluções aquosas de aminas correspondem à opção comercialmente mais escolhida para os processos de separação de CO_2 de correntes gasosas e purificação do gás natural, porém esta técnica apresenta alguns inconvenientes como alto custo por exigir equipamentos com grandes dimensões, alta exigência energética para regeneração, degradação química pela reação com impurezas, além de produzir produtos corrosivos que afetam os equipamentos (KOTHANDARAMAN et al., 2009; SAMANTA et al., 2012; ÜNVEREN et al., 2017). Um dos grandes desafios da técnica de separação por membranas está no fato dos materiais desenvolvidos não possuírem alta permeabilidade e seletividade (WANG et al., 2017). Já na criogenia, o processo é considerado muito caro, devido a necessidade de diversos equipamentos tecnológicos, além de dificuldades operacionais (KADAM e PANWAR, 2017).

Uma rota viável é a adsorção que, comparada aos outros processos de separação, é considerada como atraente para complementar ou substituir a absorção, devido a alguns fatores como fácil operação, baixa corrosão e baixa demanda de energia para regeneração. Alguns estudos envolvendo adsorventes e processos de adsorção têm sido relatados para separação de CO_2 de correntes gasosas de gases de combustão e purificação do gás natural (SAYARI, BELMABKHOUT e SERNA-GUERRERO, 2011; NANDA et al., 2016; ÜNVEREN et al., 2017). Nos últimos anos, sistemas com imobilização de líquidos iônicos em sólidos porosos surgem como uma alternativa mais eficiente, uma vez que

combinam as vantagens dos líquidos iônicos com as características dos suportes porosos (SAFIAH, AZMI e NORMAWATI, 2014; MOYA et al., 2016; DUCZINSKI et al., 2018; ZHU et al., 2018).

3.4 Adsorção

O processo de adsorção pode ser estudado tanto para separação de CO_2 de correntes gasosas em condições de gases de combustão quanto para a purificação do gás natural (SILVA, 2014). Ele consiste em uma operação unitária, conforme Figura 5, em que as moléculas do gás de interesse (adsorbato) são adsorvidas na superfície de um sólido (adsorvente) (ÜNVEREN et al., 2017). A adesão das moléculas na superfície do adsorvente pode ser por fisissorção (adsorção física) ou por quimissorção (adsorção química). A adsorção química envolve a formação de ligações químicas covalentes entre o dióxido de carbono e o sólido. Já a adsorção física depende da afinidade do CO_2 com a superfície do material, sem formar uma ligação química. Neste caso, os adsorventes podem separar o CO_2 de um fluxo, atraindo-o preferencialmente para a superfície do material por meio de interações fracas, como forças de van der Waals (CHOI, DRESE e JONES, 2009; D'ALESSANDRO, SMIT e LONG, 2010; BEN-MANSOUR et al., 2016; POWER PLANT CCS, 2018).

FIGURA 5: Processo de adsorção.



Fonte: Adaptado de Global CCS Institute, 2018.

Por se tratar de um fenômeno de superfície, algumas propriedades do adsorvente podem influenciar diretamente este processo como área superficial, porosidade, volume específico de poros, tamanho de poros, grupos funcionais presentes e sua natureza. Para garantir sua aplicabilidade, alguns fatores são essenciais (CHOI, DRESE e JONES, 2009; SAMANTA et al., 2012; SONGOLZADEH, RAVANCHI e SOLEIMANI, 2012; BEN-MANSOUR et al., 2016; NADA et al., 2016; POWER PLANT CCS, 2018) como, por exemplo:

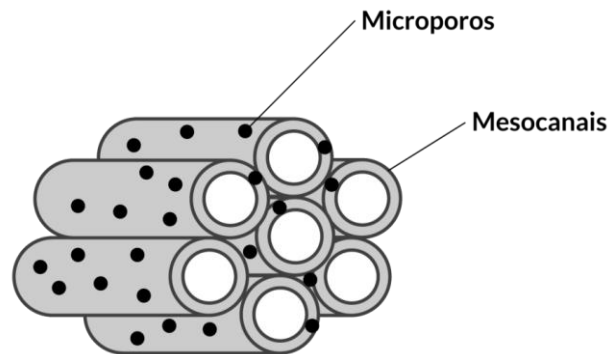
- Baixo custo;
- Regenerabilidade: para garantir a regenerabilidade, a capacidade de adsorção deve se manter constante durante os ciclos repetidos de adsorção e dessorção;
- Cinética rápida: A cinética de adsorção afeta a capacidade de adsorção. Um adsorvente adequado terá uma alta taxa de adsorção, resultando em uma capacidade de trabalho próxima da capacidade de equilíbrio em uma ampla gama de condições de operação;
- Baixa capacidade calorífica;
- Alta capacidade de adsorção de CO₂: Este critério está relacionado ao custo do processo. Altas capacidades de adsorção, reduzem a quantidade de sorvente necessário e tamanho do equipamento no processo;
- Alta seletividade em relação ao CO₂: A seletividade tem um impacto direto no grau de pureza do produto, que desempenha um papel importante na economia do processo de adsorção;
- Estabilidade química e térmica: A vida útil dos adsorventes, que determina a frequência de sua substituição, é uma propriedade crítica de igual importância como a capacidade de adsorção de CO₂, seletividade e cinética, devido ao seu impacto direto na economia de qualquer operação em escala comercial.

3.4.1 Adsorventes Sólidos para Separação de CO₂

Diversos adsorventes sólidos possuem propriedades características que são capazes de adsorverem o gás e podem ser utilizados para este tipo de processo, tais como sílicas mesoporosas, carvão ativado, zeólitas, óxidos metálicos e *Metal Organic Framework* (MOFs) (MARTÍN et al., 2016). Apesar disso, também apresentam algumas desvantagens como o carvão ativado que possui baixa capacidade de adsorção em condições baixo-moderadas (de 25 a 75°C e até 1 MPa), ou as zeólitas que possuem pré-tratamento caro e instabilidade térmica e os MOFs que são considerados não regeneráveis (YUAN, EDEN e GANI, 2016). Neste sentido, as sílicas mesoporosas emergiram como promissores adsorventes para separação de CO₂ na última década.

As sílicas mesoporosas, características por possuírem diâmetro de poro entre 2 e 50 nm, são constituídas por grupos siloxanos (Si-O-Si) em seu interior e por grupos silanóis (Si-OH) na superfície. Os silanóis conferem estruturas polares, responsáveis pela reatividade do material, que são consideradas eficientes sítios de adsorção (ÁVILA, 2015). A sílica SBA-15 pertence a esta classe e vem sendo bem estudada e utilizada no processo de adsorção de gases.

A SBA-15, como pode ser observado na Figura 6, apresenta uma estrutura hexagonal com interligações microporosas entre seus mesocanais que facilitam a difusão, melhorando o processo de fisissorção. Além disso, também possui outras propriedades interessantes que justificam este interesse como elevados valor de diâmetro e volume de poro, área superficial alta, grande estabilidade térmica (SELVAKANNAN et al., 2013; VILARRASA-GARCÍA, 2015a; GUILLET-NICOLAS et al., 2017; JAHANDAR LASHAKI, ZIAEI-AZAD e SAYARI, 2017; JAHANDAR LASHAKI e SAYARI, 2018).

FIGURA 6: Estrutura SBA-15.

Fonte: Adaptado de Yan, Komarneni e Yan (2013).

Vilarrasa-García et al (2015b) estudaram a separação de CO_2/CH_4 em altas pressões em sílica SBA-15 ancorada com aminas primárias mostrando seletividades altas. Jahandar Lashaki, Ziaei-Azad e Sayari (2017) também relataram um estudo de SBA-15 com aminas (triamina) e observaram que este material se mostrou termicamente estável e regenerável. Yan, Komarneni e Yan (2013) demonstraram a capacidade de adsorção da SBA-15 impregnada com amina através do processo de adsorção volumétrico. Eles observaram que os melhores resultados foram para as amostras puras, pois este processo diminuiu a área superficial das amostras suportadas, diminuindo sua capacidade de adsorção. Apesar dos resultados interessantes, dados da literatura mostram que a capacidade de adsorção de sólidos com aminas ainda é limitada (ÁVILA, 2015).

Jahandar Lashaki e Sayari (2018) investigaram a influência de propriedades como tamanho e volume de poro da sílica SBA-15 na capacidade de adsorção e cinética de adsorção do CO_2 dos suportes imobilizados e concluíram que existe uma relação direta entre o aumento dessas propriedades com a cinética e capacidade de adsorção. LAKHI et al. (2018) apresentaram um estudo da adsorção da sílica SBA-15 carregada com cobre para separação de CO_2 e concluíram que os melhores resultados em relação a adsorção foram com a combinação de baixas temperaturas e altas pressões.

O grande desafio em relação ao uso de suportes comerciais está no seu custo, justificando a busca por materiais substitutos que sejam eficientes e mais baratos. Recentemente, resíduos da moagem de arroz vem sendo utilizados como fontes potenciais de sílica, uma vez que contém mais de 80% deste material. A

casca de arroz é um subproduto agrícola abundantemente disponível nos países produtores de arroz, como o Brasil, e normalmente é queimada ou despejada como resíduo durante o processamento do arroz. A utilização deste resíduo como matéria-prima diminui os custos, representando um avanço ambiental e econômico (BHAGIYALAKSMI et al., 2010; ABANG et al., 2016; DUCZINSKI et al., 2018).

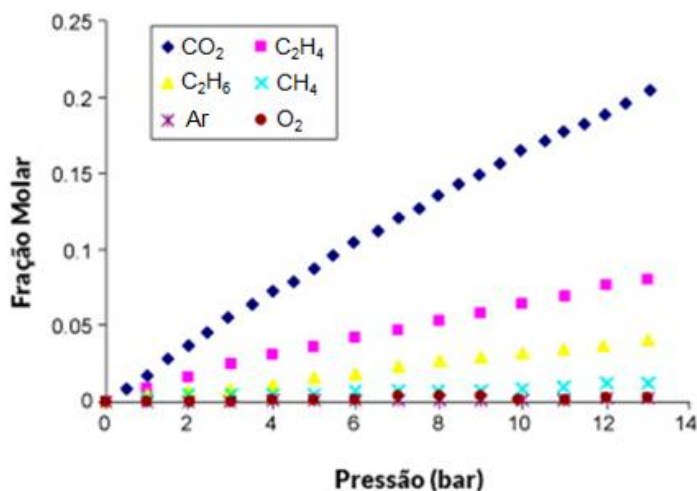
3.5 Líquidos Iônicos para Separação de CO₂

Os líquidos iônicos (LIs), embora conhecidos desde o início do século passado (1914), são materiais que recentemente despertaram interesse com potencial para substituição de solventes orgânicos convencionais e utilização em processos de separação e extração. Estes compostos apresentam propriedades interessantes tais como, baixo ponto de fusão, alto ponto de ebulição, baixa pressão de vapor, baixa volatilidade, não inflamabilidade, grande estabilidade térmica e química, além de poderem ser recuperados (SILVA, 2012; ISHIDA, 2013; BERNARD, 2014; LEI et al., 2017).

Os LIs, por definição, são sais orgânicos, líquidos a temperatura ambiente, compostos por um cátion orgânico combinado com um ácido ou ânion orgânico. As propriedades dos líquidos iônicos dependem do tamanho, forma e natureza do seu cátion e ânion, ou seja, alterando a estrutura e composição dos átomos constituintes, é possível ajustar as propriedades de acordo com o objetivo ou aplicação desejada (SILVA, 2012; ISHIDA, 2013; LEI et al., 2017).

As primeiras pesquisas relacionadas a solubilidade de CO₂ nos LIs foram realizadas por Blanchard e Hancu (1999). Anthony et al. (2005) avaliaram a solubilidade de diversos gases no LI [bmim][PF₆] a 25°C variando a pressão até 13 bar e constataram, conforme Figura 7, que o CO₂ é o gás mais solúvel. Outros estudos recentes também apontam o potencial dos líquidos iônicos para separação de CO₂ em misturas gasosas, devido a suas propriedades e melhor seletividade em relação ao CO₂, quando comparados com N₂ e CH₄ em misturas (HASIB-UR-RAHMAN, SIAJ e LARACHI, 2010; KARADAS, ATILHAN e APARICIO, 2010; ALMANTARIOTIS et al., 2017).

FIGURA 7: Solubilidade gases diversos em [bmim][PF₆] a 25°C.



Fonte: Adaptado de Anthony et al. (2005).

Também se observou que os ânions desempenham interferência direta na capacidade de sorção de CO₂ com líquidos iônicos (ANTHONY et al., 2005; MULDOON et al., 2007; SAFIAH, AZMI e NORMAWATI, 2014; TOMÉ e MARRUCHO, 2016). Os LIs baseados no ânion cloreto [Cl]⁻ são bastante utilizados como solvente no processo de captura e quando suportados apontaram melhor desempenho em relação a sorção em comparação com [NTf₂]⁻, [BF₄]⁻ e [PF₆]⁻ (Aquino et al., 2015). Outro ânion que vem mostrando comportamento interessante é o acetato [OAc]⁻ por sua síntese ser considerada simples e de baixo custo, além de apresentar alta capacidade de sorção e dessorção em baixas pressões (YOKOZEKI et al., 2008; CHEN et al., 2011; LI et al., 2015).

Apesar do cátion desempenhar um papel secundário, os LIs formados pelo 1,3-dialquil-imidazólio também são bastante investigados, devido a suas propriedades físico-químicas e têm demonstrado papel promissor no processo de separação de CO₂ (SAFIAH, AZMI e NORMAWAI, 2014; SHAH et al., 2015).

Os líquidos iônicos, apesar de serem um material interessante, têm como desvantagem seu alto custo quando comparados a solventes usuais, bem como sua alta viscosidade que pode limitar sua transferência de massa. Isto justifica a busca do desenvolvimento de estudos que tornem os LIs mais viáveis economicamente e mais atrativos para separação gases, sendo a imobilização de líquidos iônicos em materiais sólidos uma estratégia interessante (SAFIAH, AZMI e NORMAWAI, 2014; MARTÍN et al., 2016).

3.6 Imobilização de Líquidos Iônicos

A imobilização de líquidos iônicos em matrizes sólidas ou suporte de líquidos iônicos é considerada uma alternativa para superar as limitações de transferência de massa na reação gás/líquido e processos de separação. A grande maioria dos estudos está voltado para catálise ou suporte de membranas, onde este tipo de técnica foi testada primeiramente (MEHNERT, MOZELESKI e COOK, 2002; LI et al., 2012; SILVA, 2014; ZHOU et al., 2017). Recentemente, surgiu como uma possibilidade para processos de separação de CO₂ e purificação de correntes gasosas (KLEFER et al., 2014; SAFIAH, AZMI e NORMAWATI, 2014; MOYA et al., 2016).

Este método consiste em revestir um suporte poroso por uma fina camada de LI que macroscopicamente produz um sólido seco e de fluxo livre, que em seu interior é molhado como o líquido (KLEFER et al., 2014). Existem três maneiras de realizá-lo: impregnação, ancoragem (enxerto) e processo sol-gel. A impregnação ou imobilização física pode ocorrer pela técnica de ponto úmido, onde o líquido iônico é dissolvido no solvente e adicionado gota a gota no suporte ou por adsorção ao equilíbrio, em que o contato do líquido iônico com o suporte ocorre por meio de excesso de solvente. Já a ancoragem e o sol-gel são imobilizações químicas no qual o contato entre o líquido e o suporte ocorre através de reações químicas em uma ou mais etapas (HABER, BBLOCK e DELMON, 1995; MEHNERT, MOZELESKI e COOK, 2002; MÄKI-ARVELA et al., 2006; ZHU et al., 2018).

3.6.1 Estudos da Imobilização de Líquidos Iônicos para Separação de CO₂

Mirzaei et al (2017) estudaram a sorção e dessorção de CO₂ em quatro líquidos iônicos de mesmo cátion (bmim) e ânions nitrato, tiocianato, dicianamida e sulfato de hidrogênio imobilizados em sílica por adsorção ao equilíbrio. Os testes foram realizados em pressão atmosférica, em diferentes temperaturas e taxas de fluxo de gás saturado e seco. Constatou-se que os maiores valores de sorção foram

com os ânions dicianamida (0,42 mmol CO₂/g de amostra, equivalente a 18,48 mg CO₂/g de amostra) e sulfato de hidrogênio (0,53 mmol CO₂/g de amostra, equivalente a 23,32 mg CO₂/g de amostra) nas condições de 25°C e 12 mL/min. Também reportaram que a dessorção ocorre rapidamente, uma vez que a interação entre o CO₂ e o adsorvente é fraca.

Duczinski et al. (2018) analisou a capacidade de sorção de CO₂ e seletividade (CO₂/CH₄) do líquido iônico cloreto de 1-metil-3-(3-trimetoxisililpropil) imidazólio em diferentes concentrações imobilizado por quimissorção em sílica extraída da casca de arroz, tendo a sílica comercial MCM-41 como referência. Foi observado que a capacidade de sorção das amostras imobilizadas é menor quando comparada com as sílicas puras, enquanto a seletividade aumenta consideravelmente (1,22 vezes), sendo a maior delas para a amostra com 10% de LI.

Zhu et al. (2018) imobilizaram líquidos iônicos em sílica por dois métodos e avaliaram a capacidade de sorção de CO₂ e seletividade em relação a mistura CO₂/N₂. Lis imidazólios foram imobilizados por impregnação (física) e os de fosfônio por enxerto (química). A capacidade de sorção das amostras suportadas pelo método de enxerto foi melhor do que as de impregnação, devido a menor quantidade de líquido imobilizada, já a melhor seletividade (0,1 MPa e 40°C) foi observada para a amostra imobilizada fisicamente em que o valor atingido foi, aproximadamente, 2,38 vezes maior que a seletividade da sílica pura.

Em outro trabalho, Zhu et al. (2014) mediram a capacidade de sorção de CO₂ do LI (P₈₈₈₃[BF₄]) enxertado em suporte de sílica em diferentes temperaturas (25, 40, 60°C) e faixas de pressão (0 a 2 bar). Verificou-se que o LI puro sorve menos que a sílica pura e o suporte imobilizado em todas as faixas de pressão e temperatura. Apesar da sílica pura adsorver mais que a imobilizada, sua seletividade em relação CO₂/N₂ é inferior.

Safiah, Azmi e Normawati (2014) avaliaram a sorção de CO₂ em 10% de líquido iônico hmim[NTf₂] imobilizado fisicamente, através do método de adsorção ao equilíbrio, em sílica e peneira molecular. O estudo constatou que a imobilização do líquido na sílica proporciona maior sorção quando comparado com a peneira molecular.

Na pesquisa de Aquino et al. (2015), a sorção de CO₂ foi comparada em quatro líquidos iônicos com ânions diferentes ([Cl]⁻; [PF₆]⁻; [NTf₂]⁻; [BF₄]⁻) imobilizados quimicamente em sílica MCM-41 com percentual teórico de 50% de LI. Os resultados mostraram que o ânion desempenha um papel importante, o melhor valor de sorção (0,11 g CO₂/g de adsorvente – 25°C e 1 MPa) foi com o [Cl]⁻, contrariando o que acontece com os LIs não suportados em que o [NTf₂]⁻ apresenta desempenho superior. Para temperatura de 25°C e pressão de 0.4 bar, os resultados para os ânions [BF₄]⁻, [NTf₂]⁻ e [PF₆]⁻ foram de 20 mg CO₂/g, 20 mg CO₂/g e 44 mg CO₂/g, respectivamente.

Ren, Wu e Li (2012) imobilizaram seis líquidos iônicos contendo grupo amina em suporte de sílica porosa através do método físico de ponto úmido, examinaram a capacidade de adsorção de CO₂ e simularam a seletividade em uma mistura gasosa de dióxido de carbono e nitrogênio, contendo 14 % de CO₂. Os resultados evidenciaram que os suportes com líquidos retêm parcialmente as características de superfície da sílica dependendo da quantidade de líquido. Também demonstraram ter um potencial para uso em processos de separação e captura por apresentarem alta taxa de adsorção/dessorção (cinética).

Nkinahamira et al. (2017) investigaram a capacidade de utilizar líquidos iônicos de amônio quaternário imobilizados em sílica MCM-41, pelo método de ancoragem, para separação de CO₂. Eles concluíram que o melhor resultado em relação a sorção (3,90 mmol CO₂/g adsorvente, equivalente a 171,60 mg CO₂/g adsorvente) e seletividade (CO₂/CO) foi com o ânion [Cl]⁻ nas condições de 30°C e 5 MPa.

Arellano et al. (2016) avaliaram a cinética e capacidade de sorção de sílica mesoporosa (SBA-15) imobilizada com líquido iônico funcionalizado com zinco. Eles reportaram que a cinética de sorção é melhorada devido ao aumento no número de sítio ativos disponíveis e da diminuição da viscosidade presente no líquido iônico puro.

Moya et al. (2016) realizaram o estudo do encapsulamento (alumino silicatos) de líquidos iônicos (bmim[OAc]) através da imobilização de ponto úmido como potencial aplicação para captura de CO₂. Eles observaram que este tipo de técnica garante uma boa distribuição do LI e há uma melhora na transferência de massa,

possibilitando uma maior capacidade de adsorção, além de aumentar a taxa de adsorção quando comparado com LI puro.

Hiremath et al. (2016) imobilizaram líquidos iônicos funcionalizados com aminoácidos em sílica mesoporosa pelo método de ancoragem e reportaram que o melhor resultado para a capacidade de adsorção foi obtido na temperatura ambiente (0,61 mmol CO₂/g adsorvente, equivalente a 26,84 mg CO₂/g adsorvente). Eles também provaram que os suportes imobilizados têm cinética rápida e possuem boa estabilidade a longo prazo.

Mohamedali et al. (2018) imobilizaram diferentes quantidades percentuais de líquidos iônicos bmim[Ac] e emim[Ac] em zeólita comercial (ZIF-8) e avaliaram sua capacidade de sorção em diferentes pressões e temperaturas. Os resultados mostraram que a 0,4 MPa e 30°C, as zeólitas imobilizadas com 10% teórico de LIs, sorvem 47,96 mg/g CO₂ (bmimAc@ZIF-10F) e 47,20 mg CO₂/g (emimAc@ZIF-10).

Neste contexto, este trabalho avaliou experimentalmente a imobilização física de dois líquidos iônicos, em sílica comercial SBA-15 e sílica extraída da casca de arroz, através da capacidade de sorção de CO₂, seletividade e cinética de sorção.

4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL E RESULTADOS

4.1 Pré-Testes

4.1.1 Métodos de Imobilização Física

Conforme descrito na literatura, existem dois métodos de imobilização física de líquidos iônicos: adsorção ao equilíbrio e ponto úmido (HABER, BLOCK e DELMON, 1995; MEHNERT, MOZELESKI e COOK, 2002; MÄKI-ARVELA et al., 2006). A adsorção ao equilíbrio consiste no contato da quantidade de líquido iônico com o suporte por meio de excesso de solvente, já no ponto úmido o líquido iônico é diluído em solvente e adicionado gota a gota ao suporte.

Com o intuito de verificar qual método é o mais eficiente, ou seja, aquele que proporcionou a quantidade de líquido iônico imobilizada mais próxima quando comparada a teórica, amostras de sílica extraída da casca de arroz foram testadas para os dois procedimentos com 10 e 20% (em massa) de líquido iônico bmim[Cl]. Através da análise termogravimétrica (TGA), realizada em equipamento TA Instruments SDT-Q600, sob atmosfera inerte de nitrogênio dentro do intervalo 25 a 800°C e taxa de aquecimento de 20°C/min, foi possível determinar o percentual de perda de massa e assim avaliar qual o melhor método. O Quadro 1 apresenta tais resultados.

QUADRO 1: Comparação Métodos Imobilização Física.

Método	% Teórico Imobilizado	% Real Imobilizado
Adsorção ao Equilíbrio	10	6,48 (± 0,05)
Adsorção ao Equilíbrio	20	8,27 (± 0,2)
Ponto Úmido	10	8,52 (± 0,4)
Ponto Úmido	20	15,10 (± 0,9)

Fonte: Elaborado pela autora.

Verifica-se que os teores de LI efetivamente imobilizados nas amostras do método de ponto úmido apresentaram valores próximos aos teóricos, concluindo que este é o método mais eficiente de imobilização física. Portanto, as imobilizações realizadas no artigo foram realizadas utilizando apenas este método.

4.1.2 Percentual de LI Imobilizado

Com o objetivo de avaliar a interferência do percentual de líquido iônico, foram preparadas três amostras de sílica extraída da casca com diferentes percentuais teóricos (em massa) de líquido iônico bmim[Cl] (10%, 20% e 30%) e um dos parâmetros essenciais no processo de adsorção foi avaliado. A sorção de CO₂ foi testada, em triplicata, através de uma célula de equilíbrio, baseada na célula de Koros e Paul (1976) e os experimentos conduzidos a 25°C e 0,4 MPa. Os resultados obtidos são apresentados no Quadro 2.

QUADRO 2: Percentual Líquido Imobilizado.

Amostra	% Teórico Imobilizado	% Real Imobilizado	Sorção CO ₂ (mg CO ₂ /g)
SIL-CI-30	30	20,64 (± 0,1)	41,7 (± 0,1)
SIL-CI-20	20	15,10 (± 0,9)	43,8 (± 0,08)
SIL-CI-10	10	8,52 (± 0,4)	46,9 (± 0,1)

Fonte: Elaborado pela autora.

Com estes valores, é possível concluir que uma menor quantidade de LI favorece a sorção de CO₂, aliado a isso, resultados de seletividade do nosso grupo em outro trabalho (DUCZINSKI et al., 2018) sugerem que a menor quantidade de líquido também proporcionou os melhores valores de seletividade para mistura CO₂/CH₄, por isso, os testes realizados no artigo apresentado foram com o percentual teórico de 10%.

4.2 Demais procedimentos experimentais e resultados

O artigo intitulado “Supported ionic liquids as highly eficiente and low-cost material for CO₂/CH₄ separation process”, submetido à revista Chemical Engineering Research & Design, descreve os demais procedimentos experimentais e resultados deste trabalho. Os líquidos iônicos (bmim[Cl] e bmim[OAc]) foram sintetizados e a sílica da casca de arroz extraída. As imobilizações de 10% (teórico) dos LIs na sílica comercial (SBA) e sílica da casca de arroz (SIL) foram realizadas pelo método de ponto úmido. Os suportes puros e imobilizados foram caracterizados por BET, TGA, MEV-FEG, EDS e DRX. A capacidade de sorção de CO₂, cinética de sorção de CO₂ e seletividade de CO₂ em mistura com CH₄ foram avaliados. As amostras mostraram boa estabilidade, interessantes valores de sorção de CO₂, alta seletividade e cinética de sorção rápida, além de capacidade de reutilização. O uso de resíduos para obtenção da sílica e a pequena quantidade de LIs utilizados na imobilização permitiu a obtenção de sorventes de baixo custo para separação de CO₂. O desempenho mais interessante, avaliando os parâmetros e custo foi para SIL-Cl.

16/07/2018

Track your recent Co-Authored submission to CHERD - barbara.polesso@acad.pucrs.br - E-mail de PUCRS

Dear Dr. Bárbara Polesso,

You have been listed as a Co-Author of the following submission:

Journal: Chemical Engineering Research and Design

Title: Supported ionic liquids as highly efficient and low-cost material for CO₂/CH₄ separation process

Corresponding Author: Sandra Einloft

Co-Authors: Bárbara Polesso; Franciele Bernard; Henrique Ferrari; Evandro Duarte; Felipe Dalla Vecchia

To be kept informed of the status of your submission, register or log in (if you already have an Elsevier profile).

Register here: <https://ees.elsevier.com/cherd/default.asp?acw=&pg=preRegistration.asp&user=coauthor&fname=Bárbara&lname=Polesso&email=barbara.polesso@acad.pucrs.br>

Or log in: <https://ees.elsevier.com/cherd/default.asp?acw=&pg=login.asp&email=barbara.polesso@acad.pucrs.br>

If you did not co-author this submission, please do not follow the above link but instead contact the Corresponding Author of this submission at einloft@pucrs.br.

Thank you,

Chemical Engineering Research and Design

Supported ionic liquids as highly efficient and low-cost material for CO₂/CH₄ separation process

Bárbara B. Polesso¹, Franciele L. Bernard², Henrique Z. Ferrari³, Evandro A. Duarte², Felipe Dalla Vecchia^{1,3,4} and Sandra Einloft^{1,3*}

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

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

³ School of Technology, Pontifical Catholic University of Rio Grande do Sul – PUCRS, Brazil;

⁴ Institute of Petroleum and Natural Resources- Pontifical Catholic University of Rio Grande do Sul – PUCRS, Brazil;

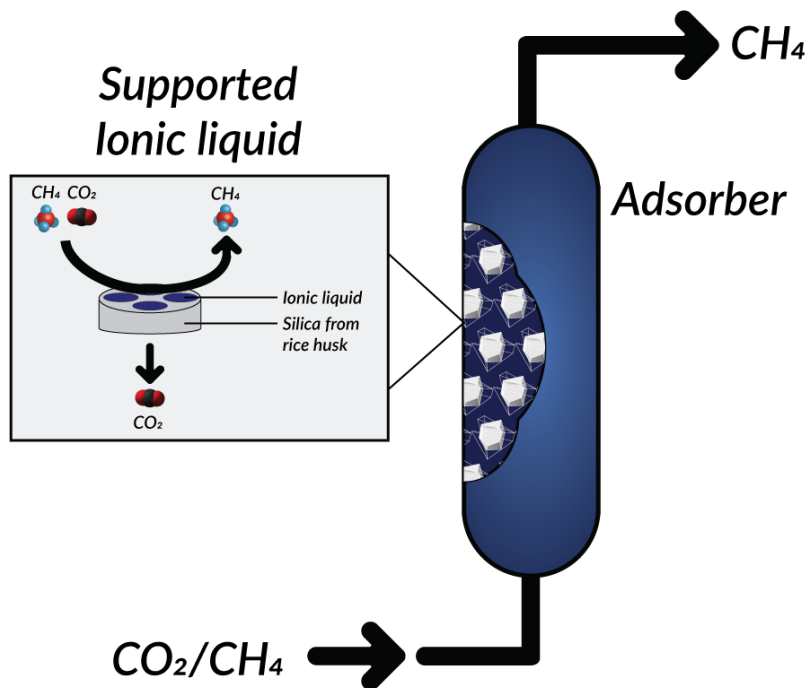
*einloft@pucrs.br

Abstract

Physical immobilization of ionic liquids (ILs) in solid materials appears as an interesting strategy for the development of new sorbents for CO₂ separation from natural gas. In this work the effect of physical immobilization of two ionic liquids with different anions (bmim[Cl] and bmim[OAc]) on two mesoporous supports (commercial silica SBA-15 and silica extracted from rice husk) was evaluated for CO₂ separation from natural gas by experimental determination of CO₂ sorption, CO₂/CH₄ selectivity and sorption kinetics. Results showed that the pure supports present the greatest CO₂ sorption capacity when compared to immobilized ILs. However, CO₂ removal efficiency improves considerably in the CO₂/CH₄ mixture when ILs are immobilized in these supports. The best selectivity results were obtained for supports immobilized with the IL bmim[Cl] and values increased for SIL-Cl by 37% and SBA-Cl 51% when compared with their respective supports. The contribution of SIL-Cl (3.03 ± 0.12) to separation performance (CO₂/CH₄) is similar to SBA-Cl (3.29 ± 0.39). ILs supported also presented fast sorption kinetics when compared to pure ILs thus being an interesting alternative in the search for highly efficient and low-cost separation processes.

Keywords: CO₂ Separation; Natural Gas; Ionic Liquids; Immobilization.

Graphical Abstract



1. Introduction

Natural gas (NG) is the fastest growing energy source being used nowadays and likely to grow for the next 20 years (Kang et al., 2017). Natural gas, an abundant and cleaner energy source is an alternative to oil and coal (Campos et al., 2017). Crude natural gas is mainly composed of methane presenting impurities (CO_2 , H_2O , H_2S , etc) that must be removed to ensure process and transport specifications (Hafeez et al., 2015; Kang et al., 2017; Song et al., 2017). Carbon dioxide is considered the main greenhouse gas. Nowadays CO_2 concentration in atmosphere has increased by 40% when compared to pre-industrial era (IPCC, 2014; Mizuta et al., 2017). CO_2 removal is essential to prevent pipes and equipment corrosion in the presence of moisture and reduce transport cost (Kang et al., 2017; Song et al., 2017). Alkaloamines aqueous solutions is the most widely used technique for separating CO_2 from natural gas (Pino et al., 2016; Pongstabodee et al., 2016). However, it presents some drawbacks such as high cost for requiring large equipment and high energy to regenerate, chemical and oxidative degradation by the reaction with impurities, in addition to producing corrosive products (Kothandaraman et al., 2009; Thouchprasitchai et al., 2017; Ünveren et al., 2017). Ionic liquids (ILs) have aroused

interest as substituents for conventional solvents, mainly due to the good selectivity towards CO₂ when compared with other gases. Yet, ILs are more versatile and less harmful to the environment than conventional organic solvents (Almantariotis et al., 2017; Anthony et al., 2002; Bara et al., 2009; Hasib-ur-Rahman et al., 2010; Karadas et al., 2010). ILs also present disadvantages such as high cost and viscosity, and low mass transfer in sorption process when compared to usual solvents (Safiah et al., 2014). In order to solve these problems, ILs immobilization in porous supports is an interesting alternative in CO₂ adsorption processes. ILs immobilization consists of coating a porous support with a thin layer of IL allowing free flow gas through the material support (Klefer et al., 2014). Immobilization process can be performed by three different techniques: impregnation, anchoring and sol-gel. Impregnation process is carried out without chemical bonds formation and depends on IL affinity with the support surface. The anchorage and the sol-gel techniques are chemical immobilizations. In both cases, the contact between IL and support occurs through chemical bonding (Haber et al., 1995; Mäki-Arvela et al., 2006; Mehnert et al., 2002; Zhu et al., 2018).

Literature describes the use of sorbents and support-immobilized ILs for CO₂ separation of gas streams from combustion gases and natural gas purification (Nanda et al., 2016; Sayari et al., 2011; Ünveren et al., 2017). Mesoporous silica, such as SBA-15, presents interesting properties for CO₂ separation as high pore volume and diameter, surface area and thermal stability (Guillet-Nicolas et al., 2017; Jahandar Lashaki et al., 2017; Jahandar Lashaki and Sayari, 2018; Selvakannan et al., 2013; Vilarrasa-Garcia et al., 2015). Recently, we have compared different anions ([Cl]⁻; [PF₆]⁻; [Tf₂N]⁻; [BF₄]⁻) for CO₂ sorption using imidazolium-based IL immobilized in MCM-41. Unlike the IL pool, where [Tf₂N]⁻ is the best anion, the [Cl]⁻ anion exhibited superior performance in the immobilized system (Aquino et al., 2015). Zhu et al. (2018) reported that the physical immobilization method of ILs on silica provided a greater selectivity when compared to pure silica and the IL immobilized by the anchorage method. Arellano et al. (2016) described that sorption kinetics of zinc-functionalized IL immobilized in SBA-15 support improved due to the increasing of available active sites.

Silica obtained from residues of rice milling also appears as potential materials for CO₂ capture representing both an environmental and low-cost option

(Bhagiyalakshmi et al., 2010; Duczinski et al., 2018; Jang et al., 2009). We reported (Duczinski et al., 2018) that sorption capacity of immobilized samples by anchoring technic is lower than pure silica, whereas the CO₂/CH₄ selectivity increases 1.22 times for the sample with 10 wt. % immobilized IL. Moya et al. (2016) used wet impregnation method to encapsulate IL in aluminum silicates. The method ensured good distribution and pore filling of IL in the material. In this sense, the immobilization of ionic liquids in solid supports combines the advantages of ionic liquids with the characteristics of the porous supports.

In this work, we experimentally evaluated the main issues related to impregnation technique. The best combination among support and ionic liquid for CO₂ separation from natural gas were determined using the wet impregnation method. Parameters such as CO₂ sorption capacity, CO₂/CH₄ selectivity and sorption kinetics were evaluated using two ionic liquids with different anions ([Cl]⁻ and [OAc]⁻) and two types of mesoporous silica (commercial silica SBA-15 and rice husk extracted silica).

2. Experimental

2.1. Materials

1-Methylimidazole (99%, Sigma Aldrich), 1-Chlorobutane (99%, Sigma Aldrich), Acetone (99.5%, Vetec), Acetonitrile (99.0%, Merck), Toluene (99.0%, Merck), Methanol (99.8%, Merck), Hydrochloric acid (HCl, 32% Vetec), Dichloromethane (Anhydrol), Anhydrous Sodium Acetate (99%, Vetec), SBA-15 (99%, Sigma Aldrich) were used as received. The rice husk was donated by Cooperativa Arrozeira Extremo Sul Ltda. Ionic liquids [bmim][Cl] (1-butyl-3-methylimidazolium chloride) and [bmim][OAc] (1-butyl-3-methylimidazolium acetate) were synthesized as described elsewhere (Jain et al., 2005; Kiefer et al., 2008; Liu et al., 2011; Welton, 1999). Both samples were characterized by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) (Perkin Elmer Spectrum 100 FTIR spectrophotometer) using a fully attenuated reflectance (ATR) and by Proton Nuclear Magnetic Resonance (¹H-NMR) (Varian spectrophotometer, VNMRs 300 MHz), using DMSO-d₆ as solvent and 5 mm diameter glass tubes. [bmim][Cl]: ¹H-NMR (300 MHz, DMSO-d₆, 25°C), δ (ppm) 1.01 (m, CH₃), 1.29 (m, CH₂CH₃), 1.83 (m, CH₂), 3.97 (s, CH₃), 4.25 (t, CH₂N), 7.79 (s, H₅), 7.91 (s, 9.48 (s, H₂). FTIR ν(cm⁻¹), 3143 (imidazole NH), 3073 (imidazole CH),

2936 (CH of CH₂), 2872 (CH of CH₃), 1634 (C=N imidazole), 1569-1430 (C=C and C-N imidazole), 755 (Cl⁻). [bmim][OAc]: ¹H-NMR (300 MHz, DMSO-d₆, 25°C), δ (ppm) 0.89 (t, CH₃, butyl), 1.22 (q, CH₃CH₂, butyl), 1.62 (s, CH₃, acetate), 1.77 (t, N-CH₂-CH₂, butyl), 3.84 (s, N-CH₃), 4.15, N-CH₂), 7.68 (t, CH), 7.75 (t, CH), 9.24 (s, CH). FTIR ν (cm⁻¹) 3146 (NH, imidazole), 3086 (CH, imidazole), 2936 (CH of CH₂), 2874 (CH of CH₃), 1566 (C=O, acetate), 1566-1463 (C=C, C-N, imidazole, CH₂ of CH₃), 1463-1392 (C-H), 1334-1233 (CO, acetate), 1170-1112 (C-H₃), 1030-912 (CH).

2.2. Silica Extraction from Rice Husk

Rice husk silica extraction was performed by acid hydrolysis (Bakar et al., 2016; Duczinski et al., 2018). First, rice husk was washed with distilled water to remove impurities and then mixed with 10% hydrochloric acid solution in the weight ratio of 1:9 (rice husk/solution) and kept for 2 hours in an autoclave at 125°C. The autoclave content was washed with water to reach neutral pH and dried for 24 hours in an oven at 100°C. After, the hydrolyzed rice husk was calcined in a muffle at 550°C for 2h and silica obtained. The product was characterized by Fourier Transform Infrared (FTIR) spectroscopy by Perkin Elmer Spectrum 100 FTIR spectrophotometer with UATR. Four adsorption peaks appeared: two small peaks at 3357 cm⁻¹ and 1634 cm⁻¹ (attributed to the O-H elongation and vibration bending of adsorbed water) and two intense peaks corresponding to silica at 1051 and 798 cm⁻¹ (Si-O-Si elongation and flexural vibrations).

2.3. ILs Physical Immobilization

Ionic liquids [bmim][Cl] and [bmim][OAc] immobilization on rice husk silica (SIL) and in commercial silica (SBA-15) was carried out by wet method (Haber et al., 1995). IL (10% in weight relative to silica) was dissolved in a small amount of dichloromethane (solvent) and added dropwise to the dried support. The homogenization was carried out manually using a pistil. After impregnation the solvent was removed in an oven at 120°C for 1 hour.

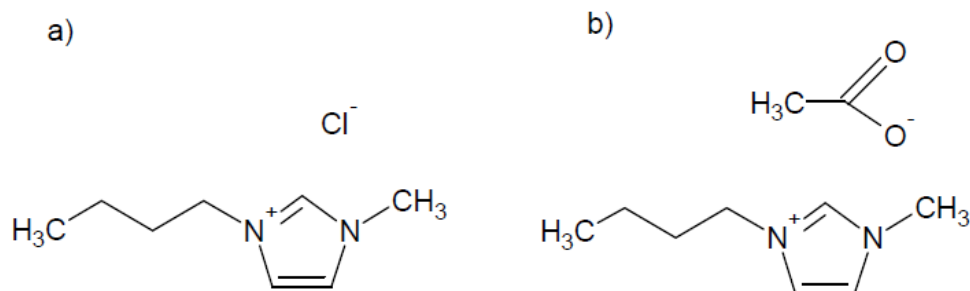


Fig. 1. Structure of imidazolium-based ionic liquids: a) [bmim][Cl] and b) [bmim][OAc]

2.4. CO₂ Adsorption and Adsorption Kinetics Tests

CO₂ solubility in porous supports was statically evaluated through pressure decay method in an equilibrium cell (Koros and Paul, 1976). The system consists of a double compartment cell (sample and gas tank). The tests were performed in triplicate at 25°C and equilibration pressure of 0.4 MPa. Initially, each sample (0.6-1.0 g) was oven dried at 70°C for at least 2h. The sample was introduced into the sample compartment and CO₂ pressurized into the gas compartment. When the system reaches the desired temperature, the gas compartment is opened and CO₂ contacts the sample for the required time to achieve thermodynamic equilibrium. The amount of CO₂ adsorbed by the samples was calculated as described in literature (Bernard et al., 2017). The solid adsorption kinetics were evaluated by measuring the adsorbed amount over time. Recycle tests were performed by repeating the sorption/desorption cycles ten times at 0.4 MPa with desorption carried out after each cycle by heating the sample in an oven at 65°C. The kinetics assays for pure ionic liquids were performed in a constant volume equilibrium cell with sapphire windows and the calculations performed by the isochoric saturation method (Jacquemin et al., 2006). The kinetics tests were performed under the same conditions as for the solids under constant stirring at 500 rpm.

2.5. CO₂/CH₄ Separation – Selectivity Tests

Selectivity tests were performed using the same method described for CO₂ adsorption tests. The introduced gas into the gas compartment was a binary mixture of CO₂/CH₄ (35 mol % of CO₂ and CH₄ balance). Experiments were performed at 25°C and equilibrium pressure of 2 MPa. The efficiency of the carbon dioxide separation was evaluated by CO₂ selectivity over CH₄ and calculated from the mole

fractions in the gas phase (Y_i) and in the adsorbed phase (X_i), as shown in equation 1:

$$S = \frac{X_{CO_2}/Y_{CO_2}}{X_{CH_4}/Y_{CH_4}} \quad (1)$$

The adsorbed molar fractions phase were calculated as described in detail by Azimi and Mirzaei (2016), referred to the non-adsorbed phase data obtained by gas chromatography using a thermal conductivity detector (GC-2014ATFSPL Shimadzu).

2.6. Samples Characterization

The porous sample nature was investigated by N_2 adsorption-desorption technique and specific surface area was calculated using Brunauer – Emmett-Teller method (BET). Morphology was evaluated by scanning electron microscopy with field emission (SEM-FEG) using FEI Inspect F50 in the secondary electron mode (SE). Chemical composition was evaluated by energy dispersion X-ray spectrometry (EDS). For this purpose, samples were covered with a thin layer of gold. X-ray diffraction pattern (XRD) was recorded on Shimadzu XRD-700 equipment using $Cu K\alpha$ radiation, voltage of 40 kV, 30 mA (1,5418 Å) ranging from 2 to 70° with scanning speed of 4°/min. Samples thermal stability and the immobilized ionic liquid actual content were evaluated by TGA/DTG (TA Instruments SDT-Q600), under nitrogen atmosphere within the range from 25 to 800°C and heating rate of 20°C/min. All analyses were conducted in triplicate. The IL loading in silica support (denoted as IL%) was calculated from the TGA curve using the following equation(2):

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

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

3. Results and Discussion

3.1. Textural Properties

Table 1 presents the specific surface area and pore size values of the pure and immobilized supports with the respective ionic liquids. SBA presented the largest specific surface area (762 m²/g), pore volume (1.62 cm³/g) and pore radius (7.20 nm) when compared to SIL (S= 246 m²/g, Vp= 0.32 cm³/g and Rp=3.88 nm).

Table 1. Structural properties of supports and ionic liquid supported.

Sample	S_{BET} (m ² /g)	V_p (cm ³ /g)	R_p (nm)
SIL	246	0.32	3.88
SIL-Cl	164	0.23	3.88
SIL-OAc	165	0.25	3.11
SBA	762	1.62	7.20
SBA-Cl	491	0.79	5.07
SBA-OAc	399	0.76	5.07

ILs immobilization resulted in specific surface area and pore volume values reduction up to 50% for SBA samples. These results evidenced that the porous materials surface was covered with IL. Yet, pores were probably filled, as already reported (Aquino et al., 2015; Arellano et al., 2016; Nkinahamira et al., 2017; Safiah et al., 2014). For SIL samples a small reduction was observed. Fig. 2 shows pore distribution evidencing that after ILs immobilization the SBA samples decreased pore radius suggesting the IL immobilization occurred in SBA channels (Zou et al., 2010). Unlike the SBA, SIL samples showed similar pore radius distribution after IL immobilization. This behavior evidences the influence of textural properties of supports in IL organization after immobilization process.

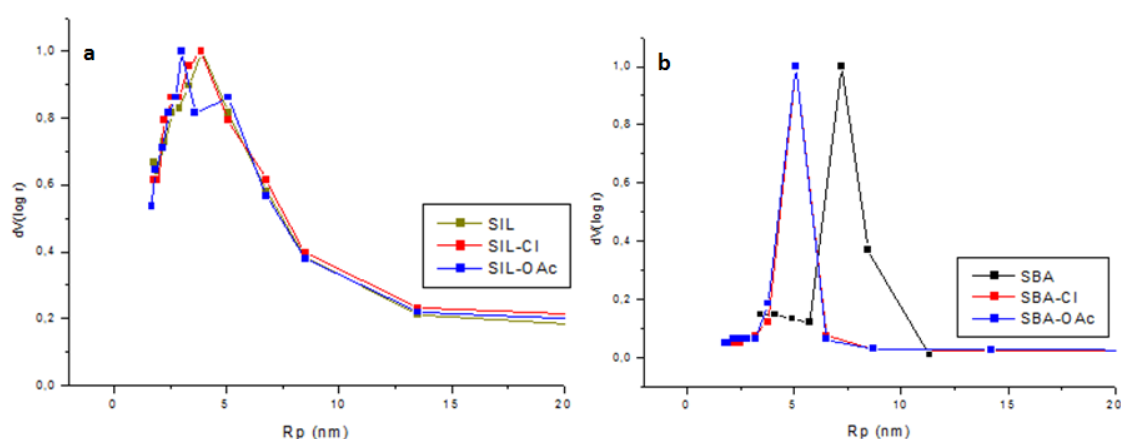


Fig. 2. Pore distribution of (a) SIL and immobilized ILs (b) SBA and immobilized ILs

3.2. Thermogravimetric Analysis

IL immobilized amount in the supports was estimated by TGA (Fig. 3: Fig. 3a corresponding to SIL and ILs immobilized in SIL, Fig. 3b corresponds to SBA and ILs immobilized in SBA and Fig. 3c the pure ionic liquids). The mass loss observed up to 150°C corresponds to water loss. The mass loss of supports without IL and the T_{onset} of pure ILs were evaluated in order to understand the immobilized ILs behavior ($T_{\text{onset}}[\text{bmim}][\text{Cl}] = 272^\circ\text{C}$; $T_{\text{onset}}[\text{bmim}][\text{OAc}] = 242^\circ\text{C}$). The mass loss for SIL was 1.85% and for SBA-15 1.37%, meaning that the support materials are thermally stable in the evaluated range. Mass loss of immobilized ILs SIL-Cl, SIL-OAc, SBA-Cl and SBA-OAc represented 10.15%, 8.75, 9.91%, and 11.2%, respectively, meaning that the actual amount of immobilized IL was 8.30% (± 0.07), 6.90% (± 0.20), 8.54% (± 0.96) and 9.83% (± 0.17), respectively. Experimental results are close to immobilized IL theoretical values (10%) evidencing that the wet method is efficient.

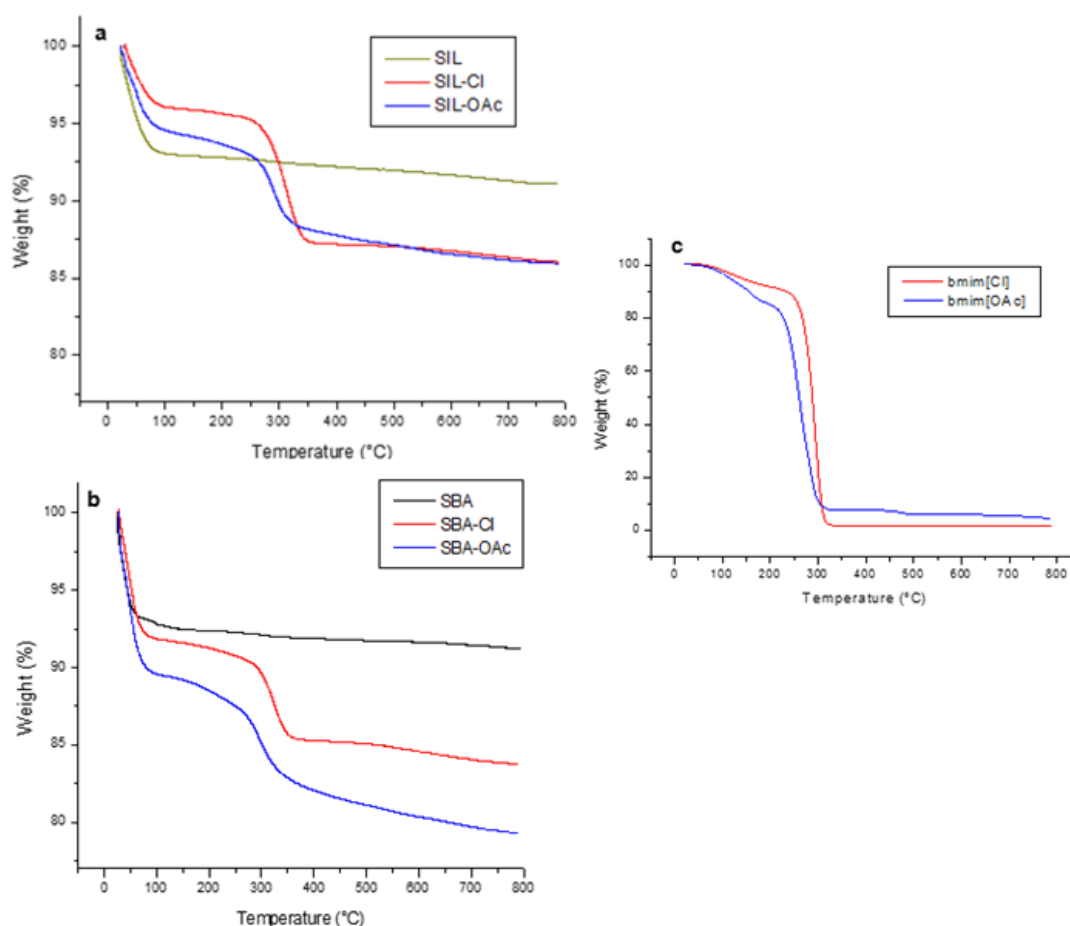


Fig. 3. Thermogravimetric analysis of: (a) SIL and immobilized ILs (b) SBA and immobilized ILs and (c) pure ILs.

3.3. Morphological Analysis and Chemical Composition

Fig. 4 presents the micrograph images of SIL (a) and SBA (d) supports and the ILs immobilized in these supports (SIL-Cl (b); SIL-OAc (c); SBA-Cl (e); SBA-OAc (f)) as well as their respective EDS spectra indicated by the corresponding letter and subscript 1.

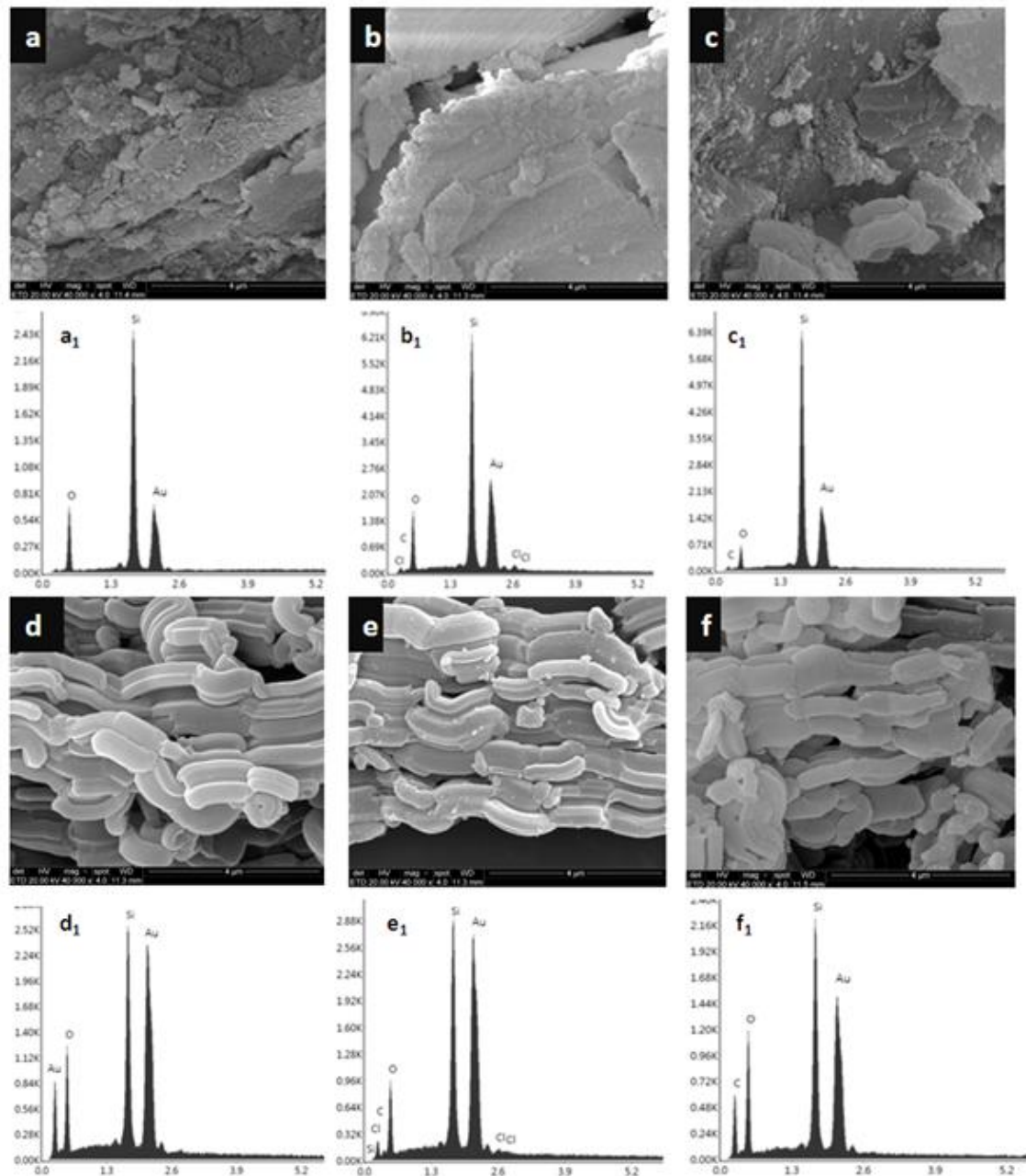


Fig. 4. Field emission scanning electron micrographs: (a) SIL; (b) SIL-Cl; (c) SIL-OAc; (d) SBA; (e) SBA-Cl; (f) SBA-OAc and EDS: (a₁) SIL; (b₁) SIL-Cl; (c₁) SIL-OAc; (d₁) SBA; (e₁) SBA-Cl; (f₁) SBA-OAc .

Silica extracted from rice husk (SIL) micrographs (Fig. 4a) exhibited spherical/semi-spherical particle agglomerates in certain regions (Jung et al., 2013; Sankar et al., 2016). This behavior is also observed in samples with immobilized IL (Fig. 4b and 4c). Commercial silica SBA micrographs (Fig. 4d) evidenced the existence of macrostructures similar to grains with a pore length of 1339 μm (Cheng et al., 2018; Kalita and Kumar, 2011; Sawant et al., 2005). After ILs immobilization samples SBA-Cl (Fig. 4e) and SBA-OAc (Fig. 4f) showed a similar particle morphology with pore length close to the support (1331 μm and 1344 μm , respectively). The similar behavior presented before and after ILs immobilization in both supports reflects stabilized support macroscopic structure (Kalita and Kumar, 2011). EDS analysis was used to confirm the ILs immobilization by the presence of the chemical compounds corresponding to each sample (support and ILs) (Cheng et al., 2018). The presence of gold in all spectra corresponds to the metallization required to perform the analysis. For supports as shown in Fig. 4a₁ and 4d₁ only silicon and oxygen, characteristic of silica, were observed. For samples immobilized with bmim [Cl] the additional presence of chlorine and carbon, characteristic of this IL, was observed (Fig. 4b₁ and 4e₁). For samples immobilized with bmim [OAc] (Fig. 4c₁ and 4f₁) only carbon was observed besides oxygen and silicon. These results evidenced that the ILs were successfully immobilized on the support materials.

3.4. XRD Analysis

XRD sample patterns are shown in Fig. 5 (5a shows the SIL samples and 5b SBA samples). The supports are completely amorphous as indicated by the diffractograms and the appearance of a slight peak at $2\theta \approx 22^\circ$, typical of amorphous silica (Bakar et al., 2016; Barros et al., 2013). After ILs immobilization, materials showed XRD patterns similar to the supports indicating that the support structure was preserved (Xie et al., 2015).

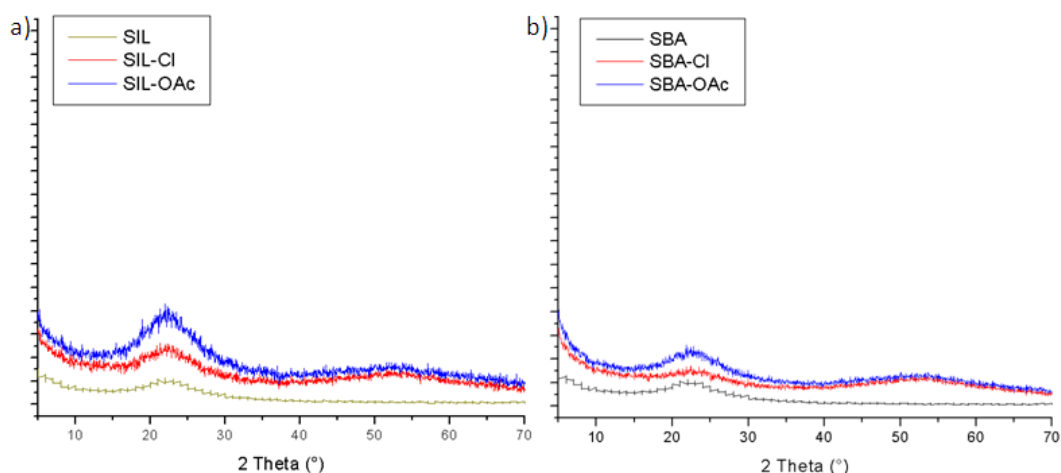


Fig. 5. XRD sample patterns. 5a: SIL, SIL-Cl and SIL-OAc samples and 5b: SBA, SBA-Cl and SBA-OAc.

3.5. CO₂ Sorption Tests

Fig. 6 shows sorption values for supports as well as for ILs supported in both SIL and SBA. Sorption tests were performed at 25°C and 0.4 MPa of equilibrium pressure. It is possible to observe that the silica supports (SIL and SBA) have a high CO₂ sorption capacity (73.8 mg CO₂/g and 125.8 mg CO₂/g, respectively). Sorption values are lower after IL immobilization due to IL surface recovering, decreasing specific surface area and pore volume after immobilization (Duczinski et al., 2018; Ren et al., 2012). Comparing the two supports, one can see that the commercial silica SBA shows greater sorption capacities. This behavior is probably associated to larger specific surface area and pore volume when compared to SIL sample (Zhu et al., 2014) as presented in Table 1. The drawback of this support is the high cost thus discouraging its use. Fig. 7 presents IL loading versus CO₂ sorption capacity. In SBA-15 support the [bmim][Cl] loading amount was similar to [bmim][OAc] whereas in SIL the [bmim][Cl] loading amount was superior than [bmim][OAc]. It can be seen from Fig. 7 that highest CO₂ adsorption results were obtained for [bmim][OAc] in both SIL and SBA. These results suggest that the nature of anion has a large effect on gas solubility as reported in literature (Anthony et al., 2005). The anion [OAc]⁻ confers a greater sorption capacity on the immobilized samples (SIL-OAc 54.8 mgCO₂/g, SBA-OAc 105.2 mgCO₂/g) when compared to [Cl]⁻ (SIL-Cl 47.2 mg CO₂/g, SBA-Cl 98.9 mgCO₂/g). IL [bmim][OAc] presents a higher CO₂ sorption capacity when compared to [bmim][Cl] as reported by Yim et al. (2018). This result is related to chemical

absorption capacity of CO₂ by the IL [bmim][OAc]. In this case CO₂ reacts with the imidazolium ring cation forming carboxylate thus increasing CO₂ absorption capacity (Chen et al., 2011; Moya et al., 2016; Zareiekordshouli et al., 2018; Ziobrowski et al., 2016).

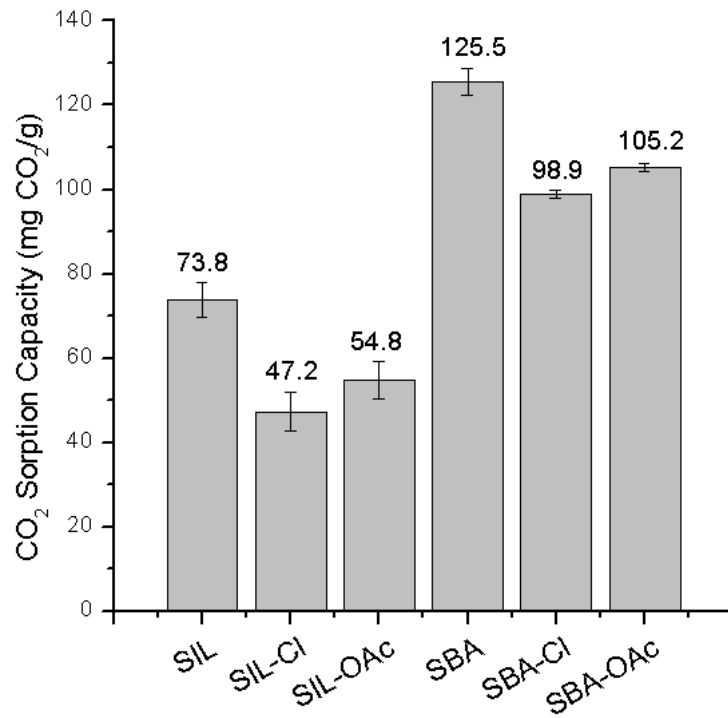


Fig. 6. CO₂ sorption capacity of silica supports with and without immobilized ionic liquids.

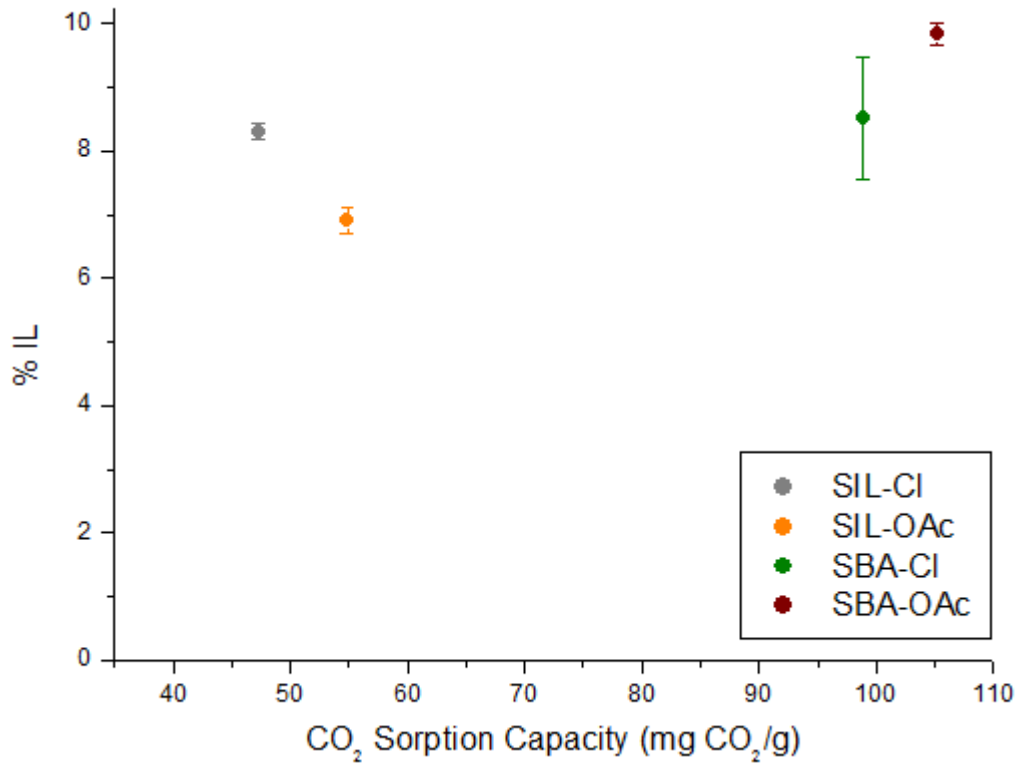


Fig. 7. IL loading amount versus CO₂ sorption capacity.

Table 2 presents a comparison among literature results for CO₂ sorption capacity and results obtained in this work. As we can see the result obtained with SIL- extracted from rice husk is similar to commercial zeolites and superior when compared to synthesized MCM-48 and commercial MCM-41 in similar pressure and temperature conditions. These results demonstrated that the IL immobilization in silica support obtained from agriculture waste appears as an alternative option for CO₂ separation process.

Table 2. Comparison of different CO₂ sorbents

Adsorbent	Support Material	%Theoretical Load	CO ₂ Sorption capacity (mg/g)	P (MPa)	T (°C)	Reference
MCM-48-35PEHA-15DEA	MCM-48	50	25.52	0.4	25	(Anbia et al., 2012)
ILBF ₄ M50	MCM-41	50	20.00	0.4	25	(Aquino et

						al., 2015)
ILPF₆M50	MCM-41	50	44.00	0.4	25	(Aquino et al., 2015)
ILTf₂NM50	MCM-41	50	20.00	0.4	25	(Aquino et al., 2015)
bmimAc@ZIF-10	Zeolite (ZIF8)	10	49.94	0.4	30	(Mohamedali et al., 2018)
emimAc@ZIF-10	Zeolite (ZIF8)	10	47.96	0.4	30	(Mohamedali et al., 2018)
SIL-Cl	SIL	10	47.20	0.4	25	(This work)

3.6. Kinetics tests

Regarding the kinetic behavior, Fig. 8 shows a comparison of the CO₂ sorption time at 25°C and 0.4 MPa for solid supports as well as for the ILs immobilized in the supports (Fig. 8a). Fig. 8 (8b) also includes CO₂ sorption kinetics of the two ILs [bmim][OAc] and [bmim][Cl] and represents a function of q/q_e vs t , where q corresponds to the quantity of CO₂ absorbed at time t ; q_e , the amount of CO₂ corresponding to saturation; and t , the time required to saturate. Table 3 summarizes the values corresponding to $t_{0.9}$, ie, the time at which 90% of the CO₂ sorption capacity is reached.

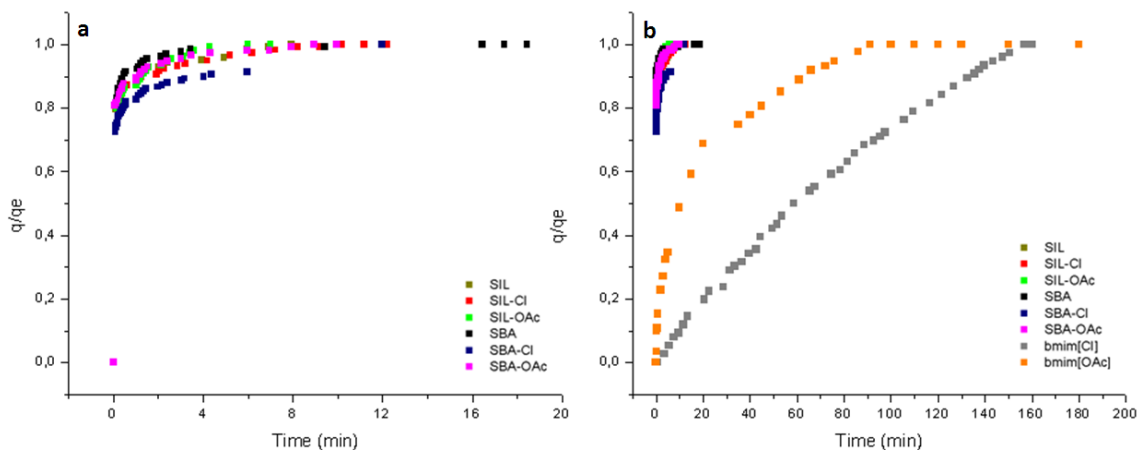


Fig. 8. Sorption time of: (a) Supports and immobilized ILs (b) Supports, immobilized and pure ILs.

Table 3. Time at which 90% of the CO₂ sorption capacity is reached.

Sample	$t_{0.9}$ (min)
SIL	1.3
SIL-Cl	1.9
SIL-OAc	1.2
SBA	0.5
SBA-Cl	4.0
SBA-OAc	1.1
bmim[Cl]	135
bmim[OAc]	65

Ionic liquids physical immobilization drastically improves CO₂ sorption kinetics as compared with ILs. The time to reach 90% of the sorption capacity has dropped from approximately 2 hours to a maximum of 5 minutes. This behavior is associated with ILs high viscosity difficulting mass transfer. When ILs are immobilized in a solid support an increase of gas-liquid contact area is reached, improving kinetic to supported materials as previously reported (Aboudi and Vafaezadeh, 2015; Moya et al., 2016; Safiah et al., 2014; Yang and Wang, 2015). The same behavior was evidenced for 1-Butyl-methylimidazolium acetate encapsulated in a solid material. The encapsulation increased the CO₂ sorption rate from 20h ([bmim][OAc]) to less than 20 min at 1 bar and 303 K (Moya et al., 2016).

3.7. CO₂/CH₄ selectivity

As depicted in Fig. 9 CO₂/CH₄ separation selectivity is improved with ILs immobilization when compared to SIL and SBA supports. ILs shows more affinity for CO₂ when compared to other gases such as CH₄ and N₂ (Anthony et al., 2005). Acidic hydrogen from imidazolium ring exhibit affinity to CO₂ and does not exhibit any affinity to CH₄ thus improving selectivity (Duczinski et al., 2018). Yet, ILs polar nature, mainly associated with the imidazolium cation, improves selectivity (Hojniak et al., 2014; Salehi and Anbia, 2017). The best selectivity results were obtained for supports immobilized with the IL bmim[Cl] and values increased for SIL-Cl by 1.37 times and for SBA-Cl 1.51 times when compared with their respective supports. Although similar results have been obtained with commercial silica SBA-Cl (3.29 ±

0.39) and SIL-Cl (3.03 ± 0.12), it is important to remember that SBA is a high cost material. The chloride overperforms acetate in CO_2/CH_4 because it is relatively small (as compared to acetate) and strongly interacts with imidazolium cation leaving support binding sites available for CO_2 (Aquino et al., 2015). The good result obtained with SIL-Cl must be highlighted once imidazolium chloride is a precursor for acetate ILs (Aquino et al., 2015; Duczinski et al., 2018).

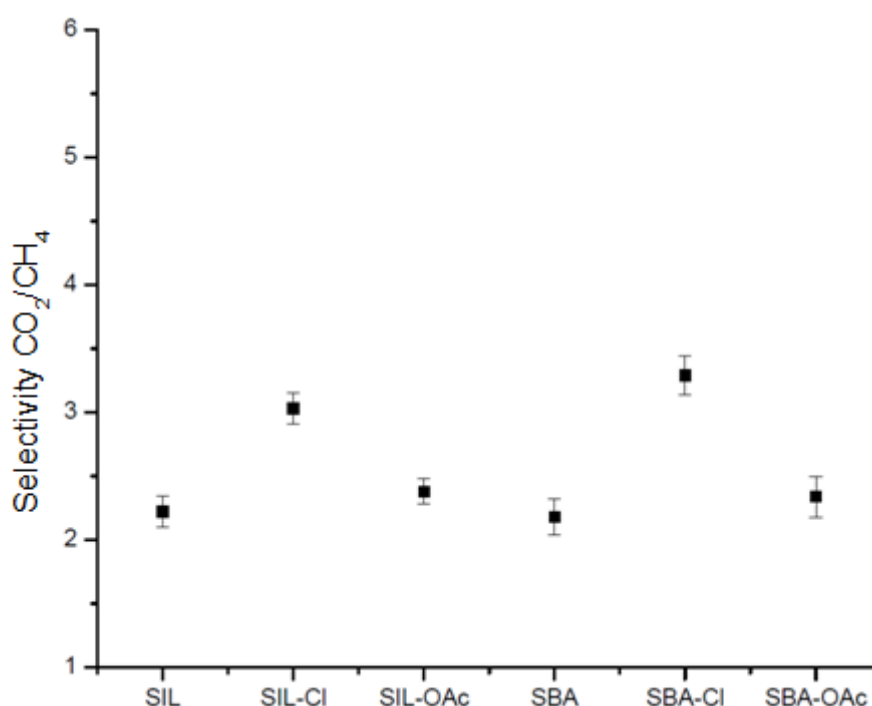


Fig. 9. Silica supports selectivity with and without immobilized ionic liquids.

3.8. Recycle tests

In order to verify sample stability after successive sorption/desorption cycles, recycle tests were performed in the most interesting sample in relation to CO_2 sorption capacity and, mainly, selectivity and cost. In this sense, sorption/desorption tests were performed in the SIL-Cl sample and the results presented in Fig. 10. After 10 sorption/desorption cycles, the sorption capacity obtained was $44.84 \text{ mg CO}_2/\text{g} \pm 2.8$ thus confirming its stability and reuse.

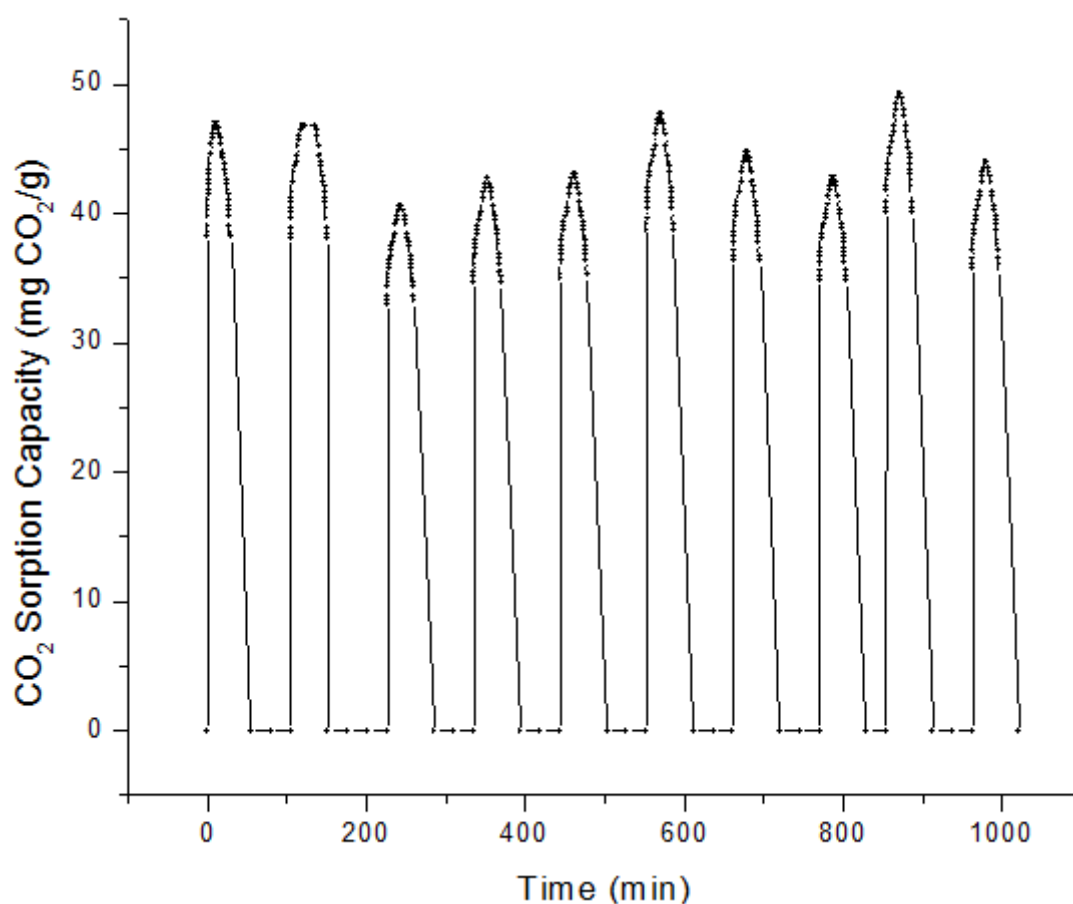


Fig. 10. Recycle test applied to the sample SIL-Cl. Conditions: 25°C and 0.4 MPa.

4. Conclusions

Two ionic liquids with [bmim] cation were synthesized and immobilized on commercial silica and low-cost silica supports extracted from rice husk. ILs were immobilized on the supports by physical wet impregnation method. The sorbents retained the partial pore characteristics (due to specific surface area and pore volume reduction) directly influencing their sorption capacity. Although CO₂ sorption capacity decreases, CO₂ removal efficiency in the CO₂/CH₄ mixture (evaluated by the selectivity) improves considerably for samples with immobilized ILs, evidencing the influence of the IL and CO₂ affinity. Supported ILs showed fast sorption kinetics when compared to pure ILs. The results evidenced that IL physical immobilization represents an alternative to separation processes, being SIL-Cl the most interesting combination of support and ionic liquid since high selectivity and low-cost are essential parameters for the development of new materials for natural gas purification.

5. Acknowledgments

The authors would like to thank Cooperativa Arrozreira Extremo Sul Ltda for donating rice husk. Sandra Einloft thanks CNPq for research scholarship. This study was financed in part by the Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Finance Code 001.

6. References

- Aboudi, J., Vafaezadeh, M., 2015. Efficient and reversible CO₂ capture by amine functionalized-silica gel confined task-specific ionic liquid system. *J. Adv. Res.* 6, 571–577. <https://doi.org/10.1016/j.jare.2014.02.001>
- Almantariotis, D., Pensado, A.S., Gunaratne, H.Q.N., Hardacre, C., Pádua, A.A.H., Coxam, J.Y., Costa Gomes, M.F., 2017. Influence of fluorination on the solubilities of carbon dioxide, ethane, and nitrogen in 1-n-fluoro-alkyl-3-methylimidazolium bis(n-fluoroalkylsulfonyl)amide ionic liquids. *J. Phys. Chem. A* 121, 426–436. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b10301>
- Anbia, M., Hoseini, V., Mandegarzad, S., 2012. Synthesis and characterization of nanocomposite MCM-48-PEHA-DEA and its application as CO₂ adsorbent. *Korean J. Chem. Eng.* 29, 1776–1781. <https://doi.org/10.1007/s11814-012-0090-4>
- Anthony, J.L., Anderson, J.L., Maginn, E.J., Brennecke, J.F., 2005. Anion Effects on Gas Solubility in Ionic Liquids: The Journal of Physical Chemistry B. *J. Phys. Chem. B* 109, 6366–6374. <https://doi.org/10.1021/jp046404l>
- Anthony, J.L., Maginn, E.J., Brennecke, J.F., 2002. Solubilities and thermodynamic properties of gases in the ionic liquid 1-n-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate. *J. Phys. Chem. B* 106, 7315–7320. <https://doi.org/10.1021/jp020631a>
- Aquino, A.S., Bernard, F.L., Borges, J. V., Mafra, L., Vecchia, F.D., Vieira, M.O., Ligabue, R., Seferin, M., Chaban, V. V., Cabrita, E.J., Einloft, S., 2015. Rationalizing the role of the anion in CO₂ capture and conversion using imidazolium-based ionic liquid modified mesoporous silica. *RSC Adv.* 5, 64220–64227. <https://doi.org/10.1039/c5ra07561k>
- Arellano, I.H., Madani, S.H., Huang, J., Pendleton, P., 2016. Carbon dioxide adsorption by zinc-functionalized ionic liquid impregnated into bio-templated mesoporous silica beads. *Chem. Eng. J.* 283, 692–702. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.08.006>
- Azimi, A., Mirzaei, M., 2016. Experimental evaluation and thermodynamic modeling of hydrate selectivity in separation of CO₂ and CH₄. *Chem. Eng. Res. Des.* 111, 262–268. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2016.05.005>

- Bakar, R.A., Yahya, R., Gan, S.N., 2016. Production of High Purity Amorphous Silica from Rice Husk. *Procedia Chem.* 19, 189–195. <https://doi.org/10.1016/j.proche.2016.03.092>
- Bara, J.E., Carlisle, T.K., Gabriel, C.J., Finotello, A., Gin, D.L., Noble, R.D., Camper, D., 2009. Guide to CO Separations in Imidazolium-Based Room-Temperature Ionic Liquids Guide to CO₂ Separations in Imidazolium-Based Room-Temperature Ionic Liquids. *Ind.* 2739–2751. <https://doi.org/10.1021/ie8016237>
- Barros, S.D.T., Coelho, A. V., Lachter, E.R., San Gil, R.A.S., Dahmouche, K., Pais da Silva, M.I., Souza, A.L.F., 2013. Esterification of lauric acid with butanol over mesoporous materials. *Renew. Energy* 50, 585–589. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2012.06.059>
- Bernard, F.L., Polesso, B.B., Cobalchini, F.W., Chaban, V. V., Do Nascimento, J.F., Dalla Vecchia, F., Einloft, S., 2017. Hybrid Alkoxysilane-Functionalized Urethane-Imide-Based Poly(ionic liquids) as a New Platform for Carbon Dioxide Capture. *Energy and Fuels* 31, 9840–9849. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b02027>
- Bhagiyalakshmi, M., Yun, L.J., Anuradha, R., Jang, H.T., 2010. Utilization of rice husk ash as silica source for the synthesis of mesoporous silicas and their application to CO₂ adsorption through TREN/TEPA grafting. *J. Hazard. Mater.* 175, 928–938. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.10.097>
- Campos, A.F., da Silva, N.F., Pereira, M.G., Vasconcelos Freitas, M.A., 2017. A review of Brazilian natural gas industry: Challenges and strategies. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 75, 1207–1216. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.11.104>
- Chen, Y., Han, J., Wang, T., Mu, T., 2011. Determination of absorption rate and capacity of CO₂ in ionic liquids at atmospheric pressure by thermogravimetric analysis. *Energy and Fuels* 25, 5810–5815. <https://doi.org/10.1021/ef201519g>
- Cheng, J., Li, Y., Hu, L., Liu, J., Zhou, J., Cen, K., 2018. CO₂ absorption and diffusion in ionic liquid [P66614][Triz] modified molecular sieves SBA-15 with various pore lengths. *Fuel Process. Technol.* 172, 216–224. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2017.12.022>
- Duczinski, R., Bernard, F., Rojas, M., Duarte, E., Chaban, V., Vecchia, F.D., Menezes, S., Einloft, S., 2018. Waste derived MCMRH- supported IL for CO₂ /CH₄ separation. *J. Nat. Gas Sci. Eng.* 54, 54–64. <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2018.03.028>
- Guillet-Nicolas, R., Bérubé, F., Thommes, M., Janicke, M.T., Kleitz, F., 2017. Selectively tuned pore condensation and hysteresis behavior in mesoporous SBA-15 silica: Correlating material synthesis to advanced gas adsorption analysis. *J. Phys. Chem. C* 121, 24505–24526. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b06745>
- Haber, J., Block, J.H., Delmon, B., 1995. Manual of methods and procedures for catalyst characterization (Technical Report). *Pure Appl. Chem.* 67, 1257–1306. <https://doi.org/10.1351/pac199567081257>

- Hafeez, S., Fan, X., Hussain, A., Martín, C.F., 2015. ScienceDirect CO₂ adsorption using TiO₂ composite polymeric membranes : A kinetic study. *J. Environ. Sci.* 35, 163–171. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2015.04.019>
- Hasib-ur-Rahman, M., Siaj, M., Larachi, F., 2010. Ionic liquids for CO₂ capture- Development and progress. *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* 49, 313–322. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2010.03.008>
- Hojniak, S.D., Silverwood, I.P., Khan, A.L., Vankelecom, I.F.J., Dehaen, W., Kazarian, S.G., Binnemans, K., 2014. Highly selective separation of carbon dioxide from nitrogen and methane by nitrile/glycol-difunctionalized ionic liquids in supported ionic liquid membranes (SILMs). *J. Phys. Chem. B* 118, 7440–7449. <https://doi.org/10.1021/jp503259b>
- IPCC, 2014. Summary for Policymakers, Climate Change 2014: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324>
- Jacquemin, J., Costa Gomes, M.F., Husson, P., Majer, V., 2006. 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. *J. Chem. Thermodyn.* 38, 490–502. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2005.07.002>
- Jahandar Lashaki, M., Sayari, A., 2018. CO₂ capture using triamine-grafted SBA-15: The impact of the support pore structure. *Chem. Eng. J.* 334, 1260–1269. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.10.103>
- Jahandar Lashaki, M., Ziaei-Azad, H., Sayari, A., 2017. Insights into the Hydrothermal Stability of Triamine-Functionalized SBA-15 Silica for CO₂ Adsorption. *ChemSusChem* 10, 4037–4045. <https://doi.org/10.1002/cssc.201701439>
- Jain, N., Kumar, A., Chauhan, S., Chauhan, S.M.S., 2005. Chemical and biochemical transformations in ionic liquids. *Tetrahedron* 61, 1015–1060. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2004.10.070>
- Jang, H.T., Park, Y.K., Ko, Y.S., Lee, J.Y., Margandan, B., 2009. Highly siliceous MCM-48 from rice husk ash for CO₂ adsorption. *Int. J. Greenh. Gas Control* 3, 545–549. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2009.02.008>
- Jung, D.S., Ryou, M.-H., Sung, Y.J., Park, S.B., Choi, J.W., 2013. Recycling rice husks for high-capacity lithium battery anodes. *Proc. Natl. Acad. Sci.* 110, 12229–12234. <https://doi.org/10.1073/pnas.1305025110>
- Kalita, P., Kumar, R., 2011. Immobilization of 1,5,7-triazabicyclo [4.4.0] dec-5-ene over mesoporous materials: An efficient catalyst for Michael-addition reactions under solvent-free condition. *Appl. Catal. A Gen.* 397, 250–258. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2011.03.010>
- Kang, G., Chan, Z.P., Saleh, S.B.M., Cao, Y., 2017. Removal of high concentration

- CO₂ from natural gas using high pressure membrane contactors. *Int. J. Greenh. Gas Control* 60, 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2017.03.003>
- Karadas, F., Atilhan, M., Aparicio, S., 2010. Review on the use of ionic liquids (ILs) as alternative fluids for CO₂ capture and natural gas sweetening. *Energy and Fuels* 24, 5817–5828. <https://doi.org/10.1021/ef1011337>
- Kiefer, J., Obert, K., Bösmann, A., Seeger, T., Wasserscheid, P., Leipertz, A., 2008. Quantitative analysis of alpha-D-glucose in an ionic liquid by using infrared spectroscopy. *ChemPhysChem* 9, 1317–1322. <https://doi.org/10.1002/cphc.200800170>
- Klefer, H., Roth, D., Eckle, I., Schrage, C., Böhringer, B., Haumann, M., Wasserscheid, P., 2014. Kontinuierliche gasreinigung mit SILP-materialien. *Chemie-Ingenieur-Technik* 86, 92–96. <https://doi.org/10.1002/cite.201300077>
- Koros, W.J., Paul, D.R., 1976. Design considerations for measurement of gas sorption in polymers by pressure decay. *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* 14, 1903–1907. <https://doi.org/10.1002/pol.1976.180141014>
- Kothandaraman, A., Nord, L., Bolland, O., Herzog, H.J., McRae, G.J., 2009. Comparison of solvents for post-combustion capture of CO₂ by chemical absorption. *Energy Procedia* 1, 1373–1380. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2009.01.180>
- Liu, F., Li, L., Yu, S., Lv, Z., Ge, X., 2011. Methanolysis of polycarbonate catalysed by ionic liquid [Bmim][Ac]. *J. Hazard. Mater.* 189, 249–254. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.02.032>
- Mäki-Arvela, P., Mikkola, J.P., Virtanen, P., Karhu, H., Salmi, T., Murzin, D.Y., 2006. Supported ionic liquid catalyst (SILCA) in the hydrogenation of citral. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 162, 87–94. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(06\)80894-3](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(06)80894-3)
- Mehnert, C.P., Mozeleski, J., Cook, R.A., 2002. Supported ionic liquid catalysis investigated for hydrogenation reactions The concept of supported ionic liquid catalysis (silc) has phase and enabled the usage of fixed-bed technology ; the. *Chem. Commun.* 3010–3011.
- Mizuta, R., Murata, A., Ishii, M., Shiogama, H., Hibino, K., Mori, N., Arakawa, O., Imada, Y., Yoshida, K., Aoyagi, T., Kawase, H., Mori, M., Okada, Y., Shimura, T., Nagatomo, T., Ikeda, M., Endo, H., Nosaka, M., Arai, M., Takahashi, C., Tanaka, K., Takemi, T., Tachikawa, Y., Temur, K., Kamae, Y., Watanabe, M., Sasaki, H., Kitoh, A., Takayabu, I., Nakakita, E., Kimoto, M., 2017. Over 5,000 years of ensemble future climate simulations by 60-km global and 20-km regional atmospheric models. *Bull. Am. Meteorol. Soc.* 98, 1383–1398. <https://doi.org/10.1175/BAMS-D-16-0099.1>
- Mohamedali, M., Ibrahim, H., Henni, A., 2018. Incorporation of acetate-based ionic liquids into a zeolitic imidazolate framework (ZIF-8) as efficient sorbents for carbon dioxide capture. *Chem. Eng. J.* 334, 817–828. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.10.104>

- Moya, C., Alonso-Morales, N., Gilarranz, M.A., Rodriguez, J.J., Palomar, J., 2016. Encapsulated Ionic Liquids for CO₂ Capture: Using 1-Butyl-methylimidazolium Acetate for Quick and Reversible CO₂ Chemical Absorption. *ChemPhysChem* 17, 3891–3899. <https://doi.org/10.1002/cphc.201600977>
- Nanda, S., Reddy, S.N., Mitra, S.K., Kozinski, J.A., 2016. The progressive routes for carbon capture and sequestration. *Energy Sci. Eng.* 4, 99–122. <https://doi.org/10.1002/ese3.117>
- Nkinahamira, F., Su, T., Xie, Y., Ma, G., Wang, H., Li, J., 2017. High pressure adsorption of CO₂ on MCM-41 grafted with quaternary ammonium ionic liquids. *Chem. Eng. J.* 326, 831–838. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.05.173>
- Pino, L., Italiano, C., Vita, A., Fabiano, C., Recupero, V., 2016. Sorbents with high efficiency for CO₂ capture based on amines-supported carbon for biogas upgrading. *J. Environ. Sci. (China)* 48, 138–150. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2016.01.029>
- Pongstabodee, S., Pornaroontham, P., Pintuyothin, N., Pootrakulchote, N., Thouchprasitchai, N., 2016. CO₂ capture performance of bi-functional activated bleaching earth modified with basic-alcoholic solution and functionalization with monoethanolamine: isotherms, kinetics and thermodynamics. *J. Environ. Sci. (China)* 48, 126–137. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2015.09.028>
- Ren, J., Wu, L., Li, B.-G., 2012. Preparation and CO₂ Sorption/Desorption of *N*-(3-Aminopropyl)Aminoethyl Tributylphosphonium Amino Acid Salt Ionic Liquids Supported into Porous Silica Particles. *Ind. Eng. Chem. Res.* 51, 7901–7909. <https://doi.org/10.1021/ie2028415>
- Safiah, M.N., Azmi, B.M., Normawati, M.Y., 2014. CO₂ Capture Using Silica and Molecular Sieve Impregnated with [hmim][Tf₂N]. *Int. J. Chem. Eng. Appl.* 5, 342–346. <https://doi.org/10.7763/IJCEA.2014.V5.406>
- Salehi, S., Anbia, M., 2017. High CO₂ Adsorption Capacity and CO₂/CH₄ Selectivity by Nanocomposites of MOF-199. *Energy & Fuels* 31, 5376–5384. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b03347>
- Sankar, S., Sharma, S.K., Kaur, N., Lee, B., Kim, D.Y., Lee, S., Jung, H., 2016. Biogenerated silica nanoparticles synthesized from sticky, red, and brown rice husk ashes by a chemical method. *Ceram. Int.* 42, 4875–4885. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.11.172>
- Sawant, D.P., Vinu, A., Jacob, N.E., Lefebvre, F., Halligudi, S.B., 2005. Formation of nanosized zirconia-supported 12-tungstophosphoric acid in mesoporous silica SBA-15: A stable and versatile solid acid catalyst for benzylation of phenol. *J. Catal.* 235, 341–352. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2005.08.010>
- Sayari, A., Belmabkhout, Y., Serna-Guerrero, R., 2011. Flue gas treatment via CO₂ adsorption. *Chem. Eng. J.* 171, 760–774. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.02.007>
- Selvakannan, P.R., Mantri, K., Tardio, J., Bhargava, S.K., 2013. High surface area

- Au-SBA-15 and Au-MCM-41 materials synthesis: Tryptophan amino acid mediated confinement of gold nanostructures within the mesoporous silica pore walls. *J. Colloid Interface Sci.* 394, 475–484.
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2012.12.008>
- Song, C., Liu, Q., Ji, N., Deng, S., Zhao, J., Kitamura, Y., 2017. Natural gas purification by heat pump assisted MEA absorption process. *Appl. Energy* 204, 353–361. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2017.07.052>
- Thouchprasitchai, N., Pintuyothin, N., Pongstabodee, S., 2017. ScienceDirect Optimization of CO₂ adsorption capacity and cyclical adsorption / desorption on tetraethylenepentamine-supported surface-modified hydrotalcite. *J. Environ. Sci.* 65, 293–305. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2017.02.015>
- Ünveren, E.E., Monkul, B.Ö., Sariođlan, Ş., Karademir, N., Alper, E., 2017. Solid amine sorbents for CO₂ capture by chemical adsorption: A review 3, 37–50. <https://doi.org/10.1016/j.petlm.2016.11.001>
- Vilarrasa-Garcia, E., Moya, E.M.O., Cecilia, J.A., Cavalcante, C.L., Jiménez-Jiménez, J., Azevedo, D.C.S., Rodríguez-Castellón, E., 2015. CO₂ adsorption on amine modified mesoporous silicas: Effect of the progressive disorder of the honeycomb arrangement. *Microporous Mesoporous Mater.* 209, 172–183. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2014.08.032>
- Welton, T., 1999. Room-Temperature Ionic Liquids. Solvents for Synthesis and Catalysis. *Chem. Rev.* 99, 2071–2084. <https://doi.org/10.1021/cr980032t>
- Xie, W., Hu, L., Yang, X., 2015. Basic Ionic Liquid Supported on Mesoporous SBA-15 Silica as an Efficient Heterogeneous Catalyst for Biodiesel Production. *Ind. Eng. Chem. Res.* 54, 1505–1512. <https://doi.org/10.1021/ie5045007>
- Yang, N., Wang, R., 2015. Molecular sieve supported ionic liquids as efficient adsorbent for CO₂ capture. *J. Serbian Chem. Soc.* 80, 265–275. <https://doi.org/10.2298/JSC220214103Y>
- Yim, J.H., Ha, S.J., Lim, J.S., 2018. Measurement and correlation of CO₂ solubility in 1-butyl-3-methylimidazolium ([BMIM]) cation-based ionic liquids: [BMIM][Ac], [BMIM][Cl], [BMIM][MeSO₄]. *J. Supercrit. Fluids* 138, 73–81. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2018.04.004>
- Zareiekordshouli, F., Lashanizadehgan, A., Darvishi, P., 2018. Study on the use of an imidazolium-based acetate ionic liquid for CO₂ capture from flue gas in absorber/stripper packed columns: Experimental and modeling. *Int. J. Greenh. Gas Control* 70, 178–192. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2018.02.002>
- Zhu, J., He, B., Huang, J., Li, C., Ren, T., 2018. Effect of immobilization methods and the pore structure on CO₂ separation performance in silica-supported ionic liquids. *Microporous Mesoporous Mater.* 260, 190–200. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2017.10.035>
- Zhu, J., Xin, F., Huang, J., Dong, X., Liu, H., 2014. Adsorption and diffusivity of CO₂ in phosphonium ionic liquid modified silica. *Chem. Eng. J.* 246, 79–87.

<https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.02.057>

Ziobrowski, Z., Krupiczka, R., Rotkegel, A., 2016. Carbon dioxide absorption in a packed column using imidazolium based ionic liquids and MEA solution. *Int. J. Greenh. Gas Control* 47, 8–16. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2016.01.018>

Zou, B., Hu, Y., Yu, D., Xia, J., Tang, S., Liu, W., Huang, H., 2010. Immobilization of porcine pancreatic lipase onto ionic liquid modified mesoporous silica SBA-15. *Biochem. Eng. J.* 53, 150–153. <https://doi.org/10.1016/j.bej.2010.09.005>

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Dois líquidos iônicos (bmim[Cl] e bmim[OAc]) foram sintetizados e tiveram sua estrutura confirmada através de FT-IV e RMN. Sílica de baixo custo foi extraída através da casca de arroz e teve sua estrutura avaliada através de FT-IV.

As imobilizações dos líquidos iônicos em suporte comercial (SBA-15) e sílica da casca de arroz foram realizadas através do método de ponto úmido e a quantidade real de líquido iônico imobilizado foi avaliada através de TGA. Os resultados mostraram que este método é eficiente, uma vez que os percentuais de LI real imobilizado foram próximos ao valor teórico de 10%.

Cada suporte puro e imobilizado com os LIs foi caracterizado através de técnicas de BET, MEV-FEG, EDS, DRX e também tiveram sua capacidade de sorção de CO₂, cinética de sorção e seletividade (CO₂/CH₄) avaliada. As caracterizações permitiram verificar que os adsorventes retêm as características de poros parciais (devido a diminuição de área superficial e volume de poros) que influencia diretamente na sua capacidade de sorção de CO₂. Apesar da sorção diminuir, a eficiência de remoção do CO₂ na mistura CO₂/CH₄ (avaliada pela seletividade) dos suportes imobilizados melhora consideravelmente, evidenciando a influência da afinidade do LI pelo CO₂. Os materiais suportados com líquidos iônicos também apresentaram cinética de adsorção rápida quando comparados com os Lis puros. Os resultados mostraram que este tipo de imobilização representa uma alternativa para os processos de separação, sendo SIL-Cl a combinação mais interessante de suporte e líquido iônico, uma vez que estabilidade, alta seletividade e baixo custo são parâmetros essenciais para o desenvolvimento de novos materiais para purificação do gás natural.

6 REFERÊNCIAS

ABANG, S. et al. **Development of carbon dioxide adsorbent from rice husk char.** IOP Conference Series: Earth and Environmental Science, v. 36, n. 1, 2016.

ALFAIA, R. G. de S. M. **Membranas de matriz mista nanoestruturadas para transporte facilitado de CO₂.** 2015. 117p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, COPPE, UFRJ, Rio de Janeiro, 2015.

ALMANTARIOTIS, D. et al. **Influence of fluorination on the solubilities of carbon dioxide, ethane, and nitrogen in 1-n-fluoro-alkyl-3-methylimidazolium bis(n-fluoroalkylsulfonyl)amide ionic liquids.** Journal of Physical Chemistry A, v. 121, n. 2, p. 426–436, 2017.

ANTHONY, J. 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.

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.

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, I. H. et al. **Carbon dioxide adsorption by zinc-functionalized ionic liquid impregnated into bio-templated mesoporous silica beads.** Chemical Engineering Journal, v. 283, p. 692–702, 2016.

ÁVILA, S. G. de. **Síntese, caracterização e modificação de superfícies de sílicas mesoporosas ordenadas para captura de CO₂.** 251 f. 2015. Tese (Doutorado em Química). Instituto de Química, Departamento de Química Fundamental, USP, São Paulo, 2015.

BARA, J. E. et al. **Guide to CO Separations in Imidazolium-Based Room-Temperature Ionic Liquids** **Guide to CO₂ Separations in Imidazolium-Based Room-Temperature Ionic Liquids.** Industrial &, p. 2739–2751, 2009.

BEN-MANSOUR, R. et al. **Carbon capture by physical adsorption: Materials,**

experimental investigations and numerical modeling and simulations - A review. *Applied Energy*, v. 161, p. 225–255, 2016.

BERNARD, F. L. **Adição do Líquido Iônico [BMIM][BF₄] em Soluções Aquosas de Aminas: Influência Sobre a Corrosão do Aço Carbono em Alta Pressão e Capacidade de Absorção de CO₂.** 2014. 100 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química e Tecnologia de Materiais, PUCRS, Porto Alegre, 2014.

BHAGIYALAKSHMI, M. et al. **Utilization of rice husk ash as silica source for the synthesis of mesoporous silicas and their application to CO₂ adsorption through TREN/TEPA grafting.** *Journal of Hazardous Materials*, v. 175, n. 1–3, p. 928–938, 2010.

BLANCHARD, L. A.; HANCU, D. **Green processing using ionic liquids and CO₂.** *Nature*, v. 399, n. May, p. 28–29, 1999.

CAMPOS, A. F. et al. **A review of Brazilian natural gas industry: Challenges and strategies.** *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 75, n. November 2016, p. 1207–1216, 2017.

CHEN, W. et al. **The Potential of Soil Carbon Dioxide, Methane and Nitrous Oxide Exchanges of Differently Grazed Semiarid Steppes: Based on Soil Core Experiment.** *Fresenius Environmental Bulletin*, v. 26, n. 4, p. 2571–2581, 2017.

CHEN, Y. et al. **Determination of absorption rate and capacity of CO₂ in ionic liquids at atmospheric pressure by thermogravimetric analysis.** *Energy and Fuels*, v. 25, n. 12, p. 5810–5815, 2011.

CHENG, X. et al. **An optofluidic planar microreactor for photocatalytic reduction of CO₂ in alkaline environment.** *Energy*, v. 120, p. 276–282, 2017.

CHOI, S.; DRESE, J. H.; JONES, C. W. **Adsorbent materials for carbon dioxide capture from large anthropogenic point sources.** *ChemSusChem*, v. 2, n. 9, p. 796–854, 2009.

CONTI, J. B. **Considerações sobre as mudanças climáticas globais.** *Geography Department, University of Sao Paulo*, v. 16, n. 0, p. 70–75, 2005.

C2ES. **Historical Global CO₂ Emissions.** Disponível em: <<https://www.c2es.org/facts-figures/international-emissions/historical>>. Acesso em 06 de Maio de 2017.

D'ALESSANDRO, D. M.; SMIT, B.; LONG, J. R. **Carbon dioxide capture: Prospects for new materials.** *Angewandte Chemie - International Edition*, v. 49, n. 35, p. 6058–6082, 2010.

DUCZINSKI, R. et al. **Waste derived MCMRH-supported IL for CO₂ /CH₄ separation.** *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, v. 54, n. March, p. 54–64, 2018.

EY. Ernst & Young. **Desenvolvimento do gás natural no Brasil.** 2014.

GOLDEMBERG, J. et al. **Oil and natural gas prospects in South America: Can the petroleum industry pave the way for renewables in Brazil?** *Energy Policy*, v. 64, p. 58–70, 2014.

GUILLET-NICOLAS, R. et al. **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*, v. 121, n. 39, p. 24505–24526, 2017.

HABER, J.; BLOCK, J. H.; DELMON, B. **Manual of methods and procedures for catalyst characterization (Technical Report).** *Pure and Applied Chemistry*, v. 67, n. 8–9, p. 1257–1306, 1995.

HASIB-UR-RAHMAN, M.; SIAJ, M.; LARACHI, F. **Ionic liquids for CO₂ capture- Development and progress.** *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, v. 49, n. 4, p. 313–322, 2010.

HIREMATH, V. 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.

HORN, J.; ZBACNIK, R. **Environmental Manager Post-Combustion Carbon Capture Technologies.** *Chemical Engineering*, v. 111, n. March, 2015.

IBP. **Evolução das reservas provadas e produção de petróleo e gás natural no Brasil.** Disponível em: <<https://www.ibp.org.br/observatorio-do-setor/evolucao-das-reservas-provadas-e-producao-de-petroleo-e-gas-natural-no-brasil/>>. Acesso em 10 de Maio de 2018.

INTERGOVERNMENTAL PANEL ON CLIMATE CHANGE (IPCC). **Climate Change**

2014–Impacts, Adaptation and Vulnerability: Regional Aspects. Cambridge University Press, 2014.

ISHIDA, T. **The Dynamical Properties on Ionic Liquids: Insights from Molecular Dynamics Study.** Ionic Liquids - New Aspects for the Future, p. 3–30, 2013.

JAHANDAR LASHAKI, M.; ZIAEI-AZAD, H.; SAYARI, A. **Insights into the Hydrothermal Stability of Triamine-Functionalized SBA-15 Silica for CO₂ Adsorption.** ChemSusChem, v. 10, n. 20, p. 4037–4045, 2017.

JAHANDAR LASHAKI, M.; SAYARI, A. **CO₂ capture using triamine-grafted SBA-15: The impact of the support pore structure.** Chemical Engineering Journal, v. 334, n. August 2017, p. 1260–1269, 2018.

KADAM, R.; PANWAR, N. L. **Recent advancement in biogas enrichment and its applications.** Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 73, n. June, p. 892–903, 2017.

KANG, G. et al. **Removal of high concentration CO₂ from natural gas using high pressure membrane contactors.** International Journal of Greenhouse Gas Control, v. 60, p. 1–9, 2017.

KARADAS, F.; ATILHAN, M.; APARICIO, S. **Review on the use of ionic liquids (ILs) as alternative fluids for CO₂ capture and natural gas sweetening.** Energy and Fuels, v. 24, n. 11, p. 5817–5828, 2010.

KIM, S.; LEE, Y. M. **Thermally rearranged (TR) polymer membranes with nanoengineered cavities tuned for CO₂ separation.** Nanotechnology for Sustainable Development, First Edition, p. 265–276, 2014.

KLEFER, H. et al. **Kontinuierliche gasreinigung mit SILP-materialien.** Chemie-Ingenieur-Technik, v. 86, n. 1–2, p. 92–96, 2014.

KOTHANDARAMAN, A. et al. **Comparison of solvents for post-combustion capture of CO₂ by chemical absorption.** Energy Procedia, v. 1, n. 1, p. 1373–1380, 2009.

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.

LAKHI, K. S. et al. **Mesoporous Cu-SBA-15 with highly ordered porous structure and its excellent CO₂ adsorption capacity.** *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 267, n. March, p. 134–141, 2018.

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

LEUNG, D. Y. C.; CARAMANNA, G.; MAROTO-VALER, M. M. **An overview of current status of carbon dioxide capture and storage technologies.** *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 39, p. 426–443, 2014.

LI, H. et al. **Immobilized functional ionic liquids: Efficient, green, and reusable catalysts.** *RSC Advances*, v. 2, n. 33, p. 12525–12551, 2012.

LI, X. et al. **Effect of SO₂ on CO₂ Absorption in Flue Gas by Ionic Liquid 1-Ethyl-3-methylimidazolium Acetate.** *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 54, n. 34, p. 8569–8578, 2015.

MÄKI-ARVELA, P. et al. **Supported ionic liquid catalyst (SILCA) in the hydrogenation of citral.** *Studies in Surface Science and Catalysis*, v. 162, p. 87–94, 2006.

MARTÍN, C. F. et al. **Wet impregnation of a commercial low cost silica using DETA for a fast post-combustion CO₂ capture process.** *Applied Energy*, v. 183, p. 1705–1721, 2016.

MEHNERT, C. P.; MOZELESKI, J.; COOK, R. A. **Supported ionic liquid catalysis investigated for hydrogenation reactions:** The concept of supported ionic liquid catalysis (silc) has phase and enabled the usage of fixed-bed technology. *Chem. Commun.*, p. 3010–3011, 2002.

MIRZAEI, M. et al. **Experimental study on CO₂ sorption capacity of the neat and porous silica supported ionic liquids and the effect of water content of flue gas.** *Journal of Molecular Liquids*, v. 232, n. 3, p. 462–470, 2017.

MIZUTA, R. et al. **Over 5,000 years of ensemble future climate simulations by 60-km global and 20-km regional atmospheric models.** *Bulletin of the American Meteorological Society*, v. 98, n. 7, p. 1383–1398, 2017.

MOHAMEDALI, Mohanned; 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.

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.

MULDOON, M. J. et al. **Improving carbon dioxide solubility in ionic liquids.** *Journal of Physical Chemistry B*, v. 111, n. 30, p. 9001–9009, 2007.

NANDA, S. et al. **The progressive routes for carbon capture and sequestration.** *Energy Science and Engineering*, v. 4, n. 2, p. 99–122, 2016.

NASA. **NASA News & Feature Releases.** Disponível em: <<https://www.giss.nasa.gov/research/news/20170118/>>. Acesso em 06 de Maio de 2017.

NKINAHAMIRA, F. 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.

POWER PLANT CCS. **Physical adsorption.** Disponível em: <http://www.powerplantccs.com/ccs/cap/fut/sns/phy_ads.html>. Acesso em 06 Maio de 2018.

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

RAMOS, A. M. **Influência das mudanças climáticas devido ao efeito estufa na drenagem urbana de uma grande cidade.** 2010. 160 f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil). Centro de Tecnologia e Geociências, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, UFPE, Recife, 2010.

REN, J.; WU, L.; LI, B. G. **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.

SAFIAH, M. N.; AZMI, B. M.; NORMAWATI, M. Y. **CO₂ Capture Using Silica and Molecular Sieve Impregnated with [hmim][Tf₂N].** *International Journal of Chemical Engineering and Applications*, v. 5, n. 4, p. 342–346, 2014.

SAMANTA, A. et al. **Post-combustion CO₂ capture using solid sorbents: A review.** *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 51, n. 4, p. 1438–1463, 2012.

SAYARI, A.; BELMABKHOUT, Y.; SERNA-GUERRERO, R. **Flue gas treatment via CO₂ adsorption.** *Chemical Engineering Journal*, v. 171, n. 3, p. 760–774, 2011.

SELVAKANNAN, P. R. et al. **High surface area Au-SBA-15 and Au-MCM-41 materials synthesis:** Tryptophan amino acid mediated confinement of gold nanostructures within the mesoporous silica pore walls. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 394, n. 1, p. 475–484, 2013.

SHAFIE, S. N. A.; MAN, Z.; IDRIS, A. **Development of polycarbonate-silica matrix membrane for CO₂/CH₄ separation.** *AIP Conference Proceedings*, v. 1891, 2017.

SHAH, S. N. et al. **Evaluation of thermophysical properties of imidazolium-based phenolate ionic liquids.** *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 54, n. 14, p. 3697–3705, 2015.

SILVA, Tatiana de Oliveira Magalhães da. **Caracterização e avaliação de novos líquidos iônicos e poli (líquidos iônicos) para uso em captura de CO₂.** 2012. 147 f. Porto Alegre. Tese (Doutorado em Engenharia e Tecnologia de Materiais). Programa de Pós-Graduação de Engenharia e Tecnologia de Materiais, PUCRS, Porto Alegre, 2012.

SILVA, F. W. M. da. **Estudos de adsorção de CO₂ na estrutura metalorgânica Cu-BTC impregnada com líquidos iônicos por técnicas experimentais e de simulação molecular.** 2014. 133 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, UFC, Fortaleza, 2014.

SILVA, S. C. G. dos S. **Síntese de materiais compósitos micro-mesoporosos visando a captura de CO₂.** 2015. 165 f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais). Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, UFS, São Cristóvão, 2015.

SONG, C. et al. **Natural gas purification by heat pump assisted MEA absorption process.** *Applied Energy*, v. 204, p. 353–361, 2017.

SONGOLZADEH, M.; RAVANCHI, M. T.; SOLEIMANI, M. **Carbon Dioxide Capture and Storage-A General Review on Adsorbents.** v. 6, n. 10, p. 900–907, 2012.

TOMÉ, L. C.; MARRUCHO, I. M. **Ionic liquid-based materials: a platform to design engineered CO₂ separation membranes.** Chem. Soc. Rev., v. 45, n. 10, p. 2785–2824, 2016.

ÜNVEREN, E. E. et al. **Solid amine sorbents for CO₂ capture by chemical adsorption: A review.** v. 3, n. 1, p. 37–50, 2017.

VILARRASA-GARCÍA, E. et al. **CO₂ adsorption on amine modified mesoporous silicas: Effect of the progressive disorder of the honeycomb arrangement.** Microporous and Mesoporous Materials, v. 209, p. 172–183, 2015a.

VILARRASA-GARCÍA, E. et al. **CO₂/CH₄ adsorption separation process using pore expanded mesoporous silicas functionalized by APTES grafting.** Adsorption, v. 21, n. 8, p. 565–575, 2015b.

VITILLO, J. G.; SMIT, B.; GAGLIARDI, L. **Introduction: Carbon Capture and Separation.** Chemical Reviews, v. 117, n. 14, p. 9521–9523, 2017.

WANG, Y. et al. **A Review of Post-combustion CO₂ Capture Technologies from Coal-fired Power Plants.** Energy Procedia, v. 114, n. November 2016, p. 650–665, 2017.

YAN, X.; KOMARNENI, S.; YAN, Z. **CO₂ adsorption on Santa Barbara Amorphous-15 (SBA-15) and amine-modified Santa Barbara Amorphous-15 (SBA-15) with and without controlled microporosity.** Journal of Colloid and Interface Science, v. 390, n. 1, p. 217–224, 2013.

YOKOZEKI, A. et al. **Physical and chemical absorptions of carbon dioxide in room-temperature ionic liquids.** The journal of physical chemistry, v. 112, n. 51, p. 16654–63, 2008.

YUAN, Z.; EDEN, M. R.; GANI, R. **Toward the Development and Deployment of Large-Scale Carbon Dioxide Capture and Conversion Processes.** Industrial and Engineering Chemistry Research, v. 55, n. 12, p. 3383–3419, 2016.

ZHOU, Y. et al. **Covalently immobilized ionic liquids on single layer nanosheets for heterogeneous catalysis applications.** Dalton Transactions, v. 46, n. 38, p. 13126–13134, 2017.

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, J. 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, n. September 2017, p. 190–200, 2018.



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