

PUCRS

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

RAFAEL BORGES DUCZINSKI

**NOVOS MATERIAIS SÓLIDO PARA SEPARAÇÃO DE CO₂: LÍQUIDOS IÔNICOS
SUPPORTADOS EM SÍLICA MESOPOROSA E MICROCÁPSULAS DE POLÍMERO ACRÍLICO**

Porto Alegre

2022

PÓS-GRADUAÇÃO - *STRICTO SENSU*



Pontifícia Universidade Católica
do Rio Grande do Sul



**NOVOS MATERIAIS SÓLIDOS PARA SEPARAÇÃO DE CO₂:
LÍQUIDOS IÔNICOS SUPTADOS EM SÍLICA MESOPOROSA E
MICROCÁPSULAS DE POLÍMERO ACRÍLICO**

RAFAEL BORGES DUCZINSKI

BACHAREL EM QUÍMICA

MESTRE EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

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

Porto Alegre

AGOSTO, 2022



**NOVOS MATERIAIS SÓLIDOS PARA SEPARAÇÃO DE CO₂ :
LÍQUIDOS IÔNICOS SUPORTADOS EM SÍLICA MESOPOROSA E
MICROCÁPSULAS DE POLÍMERO ACRÍLICO**

RAFAEL BORGES DUCZINSKI

BACHAREL EM QUÍMICA

MESTRE EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

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

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

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

**Porto Alegre
AGOSTO, 2022**

Ficha Catalográfica

D843n Duczinski, Rafael Borges

Novos materiais sólidos para separação de CO₂ : Líquidos iônicos suportados em sílica mesoporosa e microcápsulas de polímero acrílico / Rafael Borges Duczinski. – 2022.

120.

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

Orientadora: Profa. Dra. Sandra Mara Oliveira Einloft.

1. Líquido iônico. 2. microcápsulas. 3. Imobilização. 4. Captura de CO₂. 5. adsorção de CO₂. I. Einloft, Sandra Mara Oliveira. II. Título.

Elaborada pelo Sistema de Geração Automática de Ficha Catalográfica da PUCRS com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Bibliotecária responsável: Clarissa Jesinska Selbach CRB-10/2051



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

Novos materiais sólidos para separação de CO₂: Líquidos iônicos suportados em sílica mesoporosa e microcápsulas de polímero acrílico

CANDIDATO: RAFAEL BORGES DUCZINSKI

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

DRA. SANDRA MARA OLIVEIRA EINLOFT - ORIENTADORA

BANCA EXAMINADORA

DRA. SONIA MARIA CABRAL DE MENEZES - CENTRO DE PESQUISAS DA PETROBRAS - PETRÓLEO BRASILEIRO S/A

DRA. FRANCIELE LONGARAY BERNARD - ESCOLA POLITÉCNICA - PUCRS

DRA. ELEANI MARIA DA COSTA - PGETEMA - PUCRS

PUCRS

Campus Central
Av. Itaipanga, 5581 - Prédio 32 - Sala 507 - CEP: 90619-900
Telefone: (51) 3353.4059 - Fax: (51) 3320.3625
E-mail: engenharia.pg.materiais@pucrs.br
www.pucrs.br/politecnica

*Cuidado para não chamar de
inteligentes apenas aqueles que
pensam como você.*

(Ugo Ojetti)

DEDICATÓRIA

Dedico esse trabalho a minha mãe, Nazir da Silva Borges e a minha irmã, Camila B. Duczinski por seu apoio incondicional durante minha trajetória acadêmica em todos os momentos da minha vida. Amo vocês!

AGRADECIMENTOS

Primeiro, agradeço a Profa. Dra. Sandra Einloft pela oportunidade de desenvolver este trabalho sob sua supervisão e orientação. Sou muito grato e devo boa parte de minha evolução profissional a esta orientadora que não mede esforços em ajudar seus alunos a se desenvolverem pessoal e profissionalmente.

Continuando, agradeço a Profa. Dra. Franciele L. Bernard por suas sugestões e conselhos que foram fundamentais para a realização deste trabalho e na minha evolução profissional.

Aos técnicos de laboratório e almoxarifado do curso de química e aos colegas de grupo de pesquisa, por sua ajuda e seu alto astral.

Agradeço a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES pelo recurso investido em minha bolsa de doutorado. A Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul pela excelente infraestrutura de pesquisa e programa de pós-graduação - (PGETEMA).

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA	7
AGRADECIMENTOS.....	8
SUMÁRIO	9
LISTA DE FIGURAS	11
LISTA DE TABELAS.....	12
LISTA DE QUADROS	ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.
LISTA DE SÍMBOLOS.....	13
RESUMO.....	14
ABSTRACT.....	15
1. INTRODUÇÃO	16
2. OBJETIVOS	19
2.1. Objetivos Específicos	19
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	20
3.1. Tecnologias e materiais para mitigação de CO₂ de origem fóssil	20
3.1.1. Tecnologias de captura de CO ₂	21
3.1.1.1. Pré-combustão.....	22
3.1.1.2. Pós combustão	23
3.1.1.3. Oxicombustão	24
3.1.2. Métodos de separação para captura de CO ₂	25
3.1.2.1. Absorção	25
3.1.2.2. Adsorção	26
3.1.3. Aminas utilizadas em captura de CO ₂	27
3.1.4. Líquidos iônicos (LIs) na captura de CO ₂	29
3.2. Líquidos iônicos imobilizados quimicamente para captura de CO₂.....	33
3.2.1. Suportes utilizados para imobilização e propriedades texturais.....	34
3.2.1.1. Carbono ativado.....	35
3.2.1.2. Zeólitas	35
3.2.1.3. Alumina	35
3.2.1.4. Sólidos cristalinos porosos – MOFs.....	36

	10
3.2.1.5. Sílicas	36
3.2.1.6. Propriedades texturais	37
3.2.2. Imobilização química de LIs em sílicas	39
3.3. Microencapsulamento de líquidos iônicos: propriedades, técnicas de encapsulamento e captura de CO₂	40
3.3.1. Propriedades.....	41
3.3.1.1. Morfologia	41
3.3.1.2. Tamanho de partícula	43
3.3.1.3. Propriedades mecânicas.....	44
3.3.2. Métodos de encapsulamento de LIs para captura de CO ₂	44
3.3.2.1. Polimerização em suspensão	45
3.3.2.2. Polimerização interfacial	46
3.3.2.3. Modelagem (Templating)	47
3.3.2.4. Inversão de fase	47
3.3.3. Capacidade de sorção de CO ₂	48
3.3.3.1. Absorção química	48
3.3.3.2. Absorção física	51
4. MATERIAIS E MÉTODOS	55
4.1. Síntese e imobilização química de LIs em sílica	55
4.2. Encapsulamento de LIs com parede de polímero acrílico.....	55
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	56
5.1. Líquidos iônicos imobilizados quimicamente em sílica mesoporosa.	56
5.2. Encapsulamento de LIs em polímero acrílico.....	68
5.3. Análise geral entre imobilização química e encapsulamento de LIs	102
6. CONCLUSÃO	105
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	107

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Representação do acúmulo de gases causadores do efeito estufa na atmosfera. Adaptado da literatura [22].	21
Figura 2. Processos de separação de CO ₂ em tecnologias de produção de energia usando combustíveis fósseis [26].	22
Figura 3. Exemplo de processo com unidade de captura de CO ₂ por pós-combustão [32].	24
Figura 4. Modelo de sistema de captura de CO ₂ via oxidação [34].	25
Figura 5. Processo de absorção química para separação de CO ₂ [37,38].	26
Figura 6. Estruturas das principais aminas utilizadas em absorção química de CO ₂	28
Figura 7. Estruturas de alguns dos principais cátions e ânions utilizados para síntese de LIs.	29
Figura 8. Espaço livre em função da força de coesão do LIs e CO ₂ [46].	31
Figura 9. Estruturas de alguns ânions heterocíclicos apróticos [53].	32
Figura 10. Fenômenos de fisissorção – adsorção e absorção.	37
Figura 11. Tipos de isotermas de adsorção de N ₂	39
Figura 12. Estrutura de um silano (a) e possíveis ligações entre grupos funcionais (b).	40
Figura 13. Possíveis morfologias em materiais encapsulados	42
Figura 14. Dados de capacidade de absorção de CO ₂ (a, c) e cinética de captura para LIs encapsulados da literatura (b,d) [123].	54

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Propriedades gerais de LIs [37].....	30
Tabela 2. Propriedades texturais de alguns dos principais adsorventes sólidos encontrados na literatura.....	39
Tabela 3. Tamanho de cápsulas produzidas por diferentes metodologias.....	43
Tabela 4. Processos de encapsulamento de LIs para fins de captura de CO ₂ encontrados da literatura atualmente.....	45
Tabela 5. LIs encapsulados para absorção química com CO ₂	49
Tabela 6. Dados da literatura de solubilidade de CO ₂ em LIs encapsulados [78]. ...	53

LISTA DE SÍMBOLOS

A	Área	m ²
ΔH	Entalpia de reação	kJ mol ⁻¹
S	Área superficial específica	m ² g ⁻¹
D _p	Diâmetro de poro	nm
V _p	Volume de poro	cm ³ g ⁻¹
λ	Comprimento de onda	nm
NOAA	<i>National Oceanic and Atmospheric Administration</i>	--
LIs	Líquido iônico	--
ppm	partes por milhão	--
CCS	<i>Carbon capture and storage</i>	--
NO _x	Oxidos de nitrogênio	--
SO _x	Óxidos de enxofre	--
MEA	Monoetanolamina	--
DEA	Dietanolamina	--
MDEA	Metildietanolamina	--
AHA	<i>Aprotic heterocyclic anion</i>	--
TSA	<i>Temperature swing adsorption</i>	--
VSA	<i>Vacuum swing adsorption</i>	--
PSA	<i>Pressure swing adsorption</i>	--
MOF	Metal organic framework	--
BET	Brunauer Emmett and Teller	--

RESUMO

DUCZINSKI, Rafael. **Novos materiais sólidos para separação de CO₂: líquidos iônicos suportados em sílica mesoporosa e microcápsulas de polímero acrílico.** Porto Alegre. 2020. Tese. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL.

O aumento das emissões antropogênicas de dióxido de carbono (CO₂) é um dos principais problemas enfrentados pela sociedade nas últimas décadas. O CO₂ é o principal responsável pelo aquecimento global e sua concentração atmosférica tem aumentado periodicamente desde o período pré-industrial. A tecnologia de armazenamento e captura de carbono (CCS) é uma importante estratégia na mitigação das emissões de CO₂ e redução do aquecimento global, também conhecido como efeito estufa. As três principais metodologias para captura em CCS são divididas em pré-combustão, oxicomustão e pós-combustão. O uso de soluções aquosas de aminas é a tecnologia com maior nível de maturidade na área da pós-combustão. Entretanto, vários problemas estão relacionados ao uso das soluções aquosas de aminas como corrosão de equipamentos, degradação das aminas e elevado consumo de energia durante a regeneração de solvente.

Líquidos iônicos suportados e líquidos iônicos encapsulados são materiais com grande potencial para aplicações de captura de CO₂. A utilização desses materiais evita os problemas relatados nos processos que utilizam soluções de amina, além de aumentar a cinética e a capacidade de sorção de CO₂ em comparação aos LIs puros.

Neste trabalho, LIs imobilizados em sílica mesoporosa comercial e LIs encapsulados foram sintetizados e sua capacidade de sorção de CO₂ e seletividade avaliados. Os materiais obtidos foram caracterizados por TGA, DSC, BET, RMN, TEM, FTIR, MEV e célula de decaimento de pressão. Os melhores resultados de captura seletiva de CO₂ foram obtidos nos materiais produzidos com baixa concentrações de LIs imobilizado ou encapsulado. A sorção de CO₂ e seletividade CO₂/N₂ dos adsorventes sintetizados foram superiores quando comparados com os materiais de partida sem LIs.

Palavras-Chaves: sorção de CO₂, imobilização química de LIs, encapsulamento de LIs.

ABSTRACT

DUCZINSKI, Rafael. **New solid materials for CO₂ separation: ionic liquids immobilized in mesoporous silica and acrylic polymer microcapsules.** Porto Alegre. 2020. PhD Thesis. Graduation Program in Materials Engineering and Technology, PONTIFICAL CATHOLIC UNIVERSITY OF RIO GRANDE DO SUL.

The increase in anthropogenic carbon dioxide emissions is one of the major problems faced by society during the last decades. CO₂ is the main responsible for global warming and its atmospheric concentration has steadily increased since the pre-industrial age. Carbon capture and storage (CCS) technology is considered an important strategy to mitigate CO₂ emissions and decrease global warming. Pre-combustion, oxyfuel combustion and post-combustion are three major capture approaches in CCS. Chemical absorption using aqueous amine solutions is the most mature process in post-combustion. However, there are several drawbacks in using aqueous amines solutions such as equipment corrosion, amine degradation and high energy consumption during solvent regeneration.

Supported ionic liquids and encapsulated ionic liquids are promising materials to CO₂ capture. The utilization of these materials can avoid well known problems of using aqueous amine solutions, increasing CO₂ kinetics and sorption capacity when compared to ILs.

In this work, IL grafted in commercial mesoporous silica and encapsulated IL were synthesized and CO₂ sorption capacity and selectivity of these materials were evaluated. The obtained materials will be characterized by TGA, DSC, BET, NMR, TEM, FTIR, MEV and decay pressure cell. The better CO₂ selectivity capture results were obtained for the materials produced with low supported or encapsulated ionic liquid amounts. CO₂ sorption and CO₂/N₂ selectivity of synthesized adsorbents were superior when compared to the starting materials without ILs.

Keywords: CO₂ sorption, IL grafting, IL encapsulation.

1. INTRODUÇÃO

O aumento das emissões antropogênicas de gases responsáveis pelo efeito estufa, em especial o dióxido de carbono (CO_2), que representa ~73% das emissões, é um dentre os vários problemas gerados pela crescente demanda mundial por energia e combustíveis fósseis [1]. Atualmente a concentração de CO_2 na atmosfera já alcança níveis de 418,9 ppm (valor referente a Julho de 2022), segundo a divisão de monitoramento climático americana *National Oceanic and Atmospheric Administration – NOAA*. Um aumento de aproximadamente 50% quando comparado com a era pré-industrial. Várias pesquisas reportam a necessidade da contenção do aumento da concentração de CO_2 atmosférico para que seja possível conter o aumento da temperatura do planeta [2]. Devido a esse cenário a comunidade científica mundial têm buscado ao longo das últimas décadas o desenvolvimento de novos materiais e tecnologias capazes de capturar o CO_2 em sua fonte de origem, ou seja, no uso de combustíveis fósseis e seus derivados [3,4].

A captura de CO_2 pode ser realizada utilizando tecnologias de pré-combustão, pós-combustão e oxcombustão [3,5]. Cada processo considera a pressão parcial de CO_2 presente na corrente gasosa e a presença de outros gases como N_2 e CH_4 , por exemplo [3]. Industrialmente a pós-combustão destaca-se entre as demais em virtude de seu desenvolvimento e aplicações em escala industrial utilizando, principalmente, soluções aquosas de aminas para absorção química de CO_2 [6]. Entretanto, o uso de soluções aquosas de aminas causa a corrosão de equipamento, degradação do próprio solvente em função da temperatura utilizada no processo, além de elevar o custo energético do processo, entre outros [5]. Um dos principais candidatos reportados na literatura para substituir o uso de aminas são os líquidos iônicos (LIs), que possuem elevada estabilidade térmica, afinidade pelo CO_2 , baixa volatilidade e corrosividade muito inferior ao das aminas [7].

O uso de LIs para captura de CO₂ é extensamente reportado na literatura por seu grande potencial de aplicação, contudo o custo para sua produção é alto e sua viscosidade elevada diminui sua taxa de absorção de CO₂ tornando difícil sua aplicação em larga escala [5]. A versatilidade estrutural para a síntese de LIs torna possível o desenvolvimento de estruturas para aplicações específicas em função das condições de processo [8]. Alternativas para viabilizar o uso de LIs e superar os problemas relacionados a sua viscosidade e custo elevado têm sido avaliados na literatura, como por exemplo, a utilização de imobilização química de LIs funcionalizados e o encapsulamento de LIs [7,9–12].

Os benefícios da imobilização química de LIs em suportes sólidos como as sílicas e do encapsulamento de LIs estão diretamente ligados ao aumento na interface de contato entre gás/LIs [7,11]. A imobilização química cria uma camada seletiva de LIs que recobre a área superficial disponível nos poros do suporte que permite apenas a adsorção de CO₂ e evitando a adsorção de gases indesejados como N₂ e CH₄, por exemplo [7]. A razão ideal LIs/suporte varia com as características texturais do suporte e a estrutura do LIs quimicamente suportado, porém alguns trabalhos na literatura indicam que menores concentrações de LIs têm melhores seletividade e capacidade de sorção [10]. O encapsulamento de LIs com parede de capsula permeável ao CO₂ é uma alternativa em potencial para aumentar a área de contato entre CO₂/LIs [11]. A variedade de métodos para a produção de cápsulas permite o encapsulamento de LIs em maiores concentrações sem as limitações observadas nos LIs suportados. O tamanho das cápsulas pode ser otimizado e elevar ainda mais a área de contato entre a corrente de gás que contém o CO₂ e LIs [12].

A presente proposta de tese tem por objetivo o desenvolvimento de novas estratégias de obtenção de adsorventes sólidos contendo LIs para aplicações em captura seletiva de CO₂. Duas abordagens serão utilizadas: suportar quimicamente LIs em suporte de sílica mesoporosa comercial e encapsular LIs com polímero acrílico. LIs com cátion imidazólio e cadeia lateral modificada foram avaliados em diferentes concentrações para a determinação da relação ideal com o suporte. O desenvolvimento de um método para encapsulamento de LIs em etapa única

utilizando a técnica de polimerização em suspensão com polímero fotoreativo e diferentes concentrações de LIs foi avaliado.

Os LIs escolhidos para imobilização química com variação de ramificação e nas concentrações selecionadas não foram encontrados na literatura previamente e por essa razão foram escolhidos para a realização do trabalho. Dados de LIs encapsulados e sua avaliação para captura seletiva de CO₂ em cápsulas de polímero acrílico não foram encontradas na literatura. Os dados inéditos produzidos com a presente tese podem ser utilizados como referência para a produção de futuras tecnologias ou pesquisas no campo de LIs aplicados para captura de gases exaustos contendo CO₂.

2. OBJETIVOS

Este trabalho tem por objetivo a síntese de LIs suportados quimicamente, em sílica comercial, e de LIs encapsulados, com parede polimérica, e a avaliação de suas capacidades de sorção de CO₂ e seletividade CO₂/N₂.

2.1. Objetivos Específicos

- Avaliar o efeito da ramificação da cadeia lateral do cátion nos LIs imobilizados com ânion cloreto ([Cl⁻]) em relação a sua capacidade de sorção de CO₂ e seletividade CO₂/N₂;

- Definir a concentração (%) ideal de LIs a ser imobilizado no suporte para obtenção de melhores capacidade de sorção de CO₂ e seletividade CO₂/N₂ em relação ao suporte puro.

- Encapsular diferentes LIs utilizando a técnica de polimerização em suspensão com cura realizada por radiação ultravioleta;

- Avaliação do efeito da concentração de LIs encapsulado sobre sorção de CO₂ e seletividade de CO₂/N₂.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Tecnologias e materiais para mitigação de CO₂ de origem fóssil

O dióxido de carbono (CO₂) é uma molécula geometricamente apolar que facilmente polariza-se criando dipolos instantâneos [13,14]. Essa pequena molécula com diâmetro cinético de cerca de 3,3 Å e características ácidas é um dos principais gases liberados durante a queima de combustíveis fósseis [15–17]. Nas últimas décadas, com o desenvolvimento da sociedade, a demanda por energia oriunda da queima de combustíveis fósseis (carvão e derivados de petróleo, por exemplo) vem crescendo, e conseqüentemente o aumento antropogênico das emissões de gases exaustos, como o CO₂ [18]. O acúmulo de CO₂ na atmosfera garante a manutenção do efeito estufa que é o responsável pela manutenção da temperatura na terra, entretanto o excesso de CO₂ na atmosfera intensifica o efeito estufa além do necessário causando o aquecimento global [19]. A Figura 1 ilustra a dinâmica do fenômeno do aquecimento global, o aumento da concentração de CO₂, metano (CH₄) e óxido nítrico (N₂O) impedem a saída de grande parte da radiação solar refletida pela crosta terrestre [19]. Além do CO₂, o CH₄ é o segundo gás que mais contribui para o aumento do aquecimento global, seguido, em terceiro lugar, pelas emissões de N₂O resultante de atividades como a criação de bovinos, aterros sanitários e atividades agrícolas [20]. O aquecimento global é resultado do aumento da concentração de CO₂ atmosférico desde períodos pré-industriais até os dias de hoje onde registra-se a concentração de ~ 415 ppm de CO₂, representando um aumento de quase 50% [10,12,21]. O aumento do aquecimento global e a crescente demanda por combustíveis fósseis causada principalmente pela atividade industrial gerou a necessidade do desenvolvimento de tecnologias capazes de mitigar as emissões atmosféricas de CO₂. A seguir serão abordados os principais conceitos e tecnologias utilizadas para remoção de CO₂ de fontes emissoras, bem como os principais materiais utilizados atualmente.

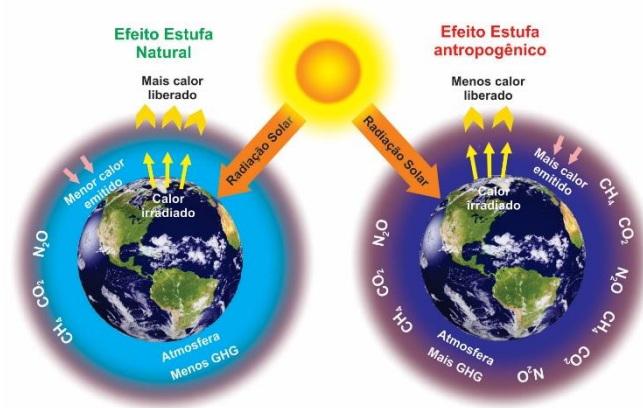


Figura 1. Representação do acúmulo de gases causadores do efeito estufa na atmosfera. Adaptado da literatura [22].

3.1.1. Tecnologias de captura de CO_2 .

As tecnologias para captura são uma importante ferramenta para mitigar as emissões de CO_2 em plantas industriais onde grandes volumes de CO_2 são gerados. Na literatura vários estudos demonstram esta importância através de dados que convergem para um cenário ambiental extremamente crítico, caso nenhuma medida seja tomada em relação a diminuição das emissões de CO_2 [1,2]. Por exemplo, *Liang Et al.* estima que até 2100 a concentração de CO_2 atmosférico pode alcançar patamares da ordem de 935 ppm, caso o cenário das emissões permaneça inalterado [23].

Uma das possibilidades para a mitigação das emissões de CO_2 são a tecnologia de captura e armazenamento de carbono (CCS – *carbono capture and storage*) que envolve separação, transporte e armazenamento de CO_2 . Processos de separação, principal foco deste trabalho, podem ser empregados em sistemas que utilizam combustíveis fósseis para produção de energia. A escolha do tipo de tecnologias de separação (pré-combustão, pós-combustão e oxicomustão) irá depender da quantidade (%) de CO_2 a ser removida do processo. [11,24]. A Figura 2 mostra um esquema com estas tecnologias. Em cada caso, a composição da corrente gasosa varia. Os processos de pré-combustão e pós-combustão operam em correntes de gases com concentração de CO_2 entre 15-50% e 5-15%, respectivamente,

enquanto na oxidação correntes de elevada pureza de CO_2 (~95%) são geradas e destinadas a compressão, armazenamento ou utilização [11,25]. Nos próximos parágrafos cada processo de separação será explorado com mais detalhes.

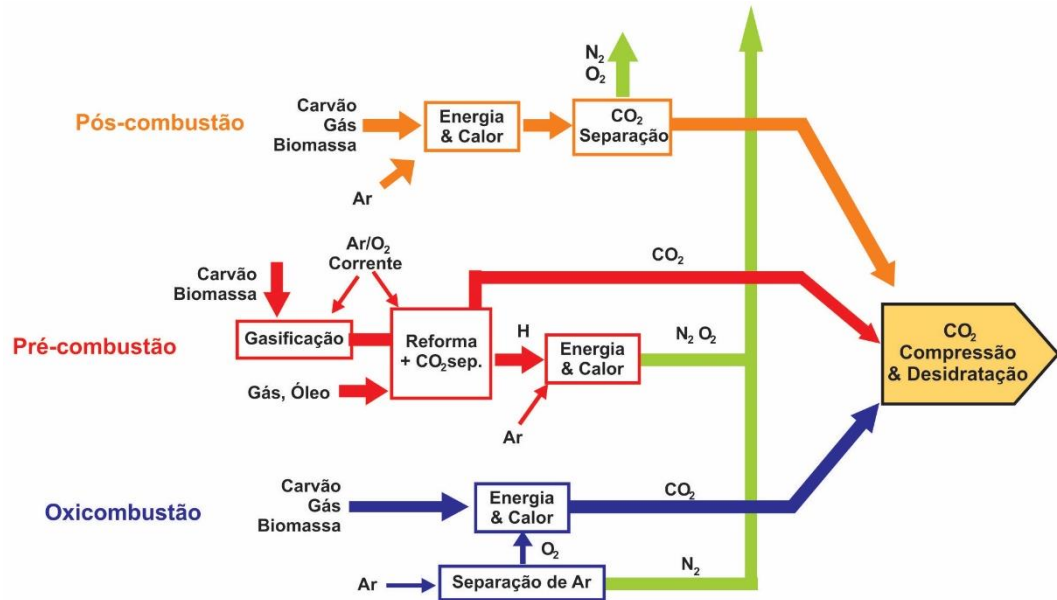
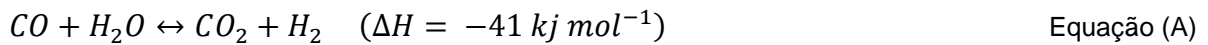


Figura 2. Processos de separação de CO_2 em tecnologias de produção de energia usando combustíveis fósseis [26].

3.1.1.1. Pré-combustão

O processo de pré-combustão se baseia na remoção do CO_2 presente no combustível fóssil (carvão, gás natural ou biomassa) antes de que sua combustão ocorra de fato. A fonte fóssil é gaseificada ou parcialmente oxidada e convertida a uma mistura de monóxido de carbono (CO) e hidrogênio (H_2) denominada de gás de síntese (*syngas* – *synthesis gas*) [27]. O gás de síntese, após formado, segue para passar pelo processo de reação com água onde o CO gerado é convertido a CO_2 e H_2 , conforme mostrado pela equação A [28]. O H_2 produzido durante o processo é utilizado como fonte de energia e o CO_2 em elevada concentração (15-50%) é capturado [28]. O processo de pré-combustão é bem conhecido pela indústria, porém ele possui custo elevado, o que dificulta sua utilização em plantas de produção de energia, por exemplo. Em princípio o processo de pré-combustão é o mesmo quando se utiliza carvão, óleo ou gás natural, porém o uso de carvão ou óleo requer algumas

etapas extras de purificação da corrente gasosa devido à presença de cinzas e compostos de enxofre [28,29].



Os processos de separação de CO₂ utilizados em pré-combustão são absorção, adsorção, membranas e separação criogênica [27]. A absorção física é uma tecnologia bem consolidada nesta área por sua eficiência na remoção do CO₂, presente em elevadas pressões parciais no processo. O desenvolvimento de novos solventes e suas blends exercem grande papel na redução de custos de modo que estes devem possuir características como elevada capacidade de absorção, seletividade, fácil dessorção, estabilidade térmica e química entre outros [30].

3.1.1.2. Pós combustão

O processo de pós-combustão captura o CO₂ na corrente de gases produzida após a queima total do combustível fóssil [31]. A planta de captura geralmente é antecedida por uma unidade de purificação para a remoção de contaminantes sólidos e gases tóxicos como NO_x e SO_x [24]. A Figura 3, mostra um diagrama de uma planta de geração de energia equipada com uma unidade de captura de CO₂ no modelo de pós-combustão. As condições de pressão e temperatura do efluente gasoso, que contém o CO₂ a ser removido, geralmente são da ordem de 1 atm e 50 – 150 °C, respectivamente [21,29]. Fontes estacionárias de emissão de CO₂ queimam grandes quantidades de combustíveis (carvão e gás natural, por exemplo), diretamente com o ar, para obtenção de energia. Entretanto, a queima de combustíveis fósseis pode gerar vários outros tipos de impurezas e outros componentes gasosos indesejáveis. Por exemplo, na queima do carvão além do CO₂, N₂, O₂ e H₂O outros contaminantes como SO_x, NO_x, HCl, HF e metais também são liberados [24].

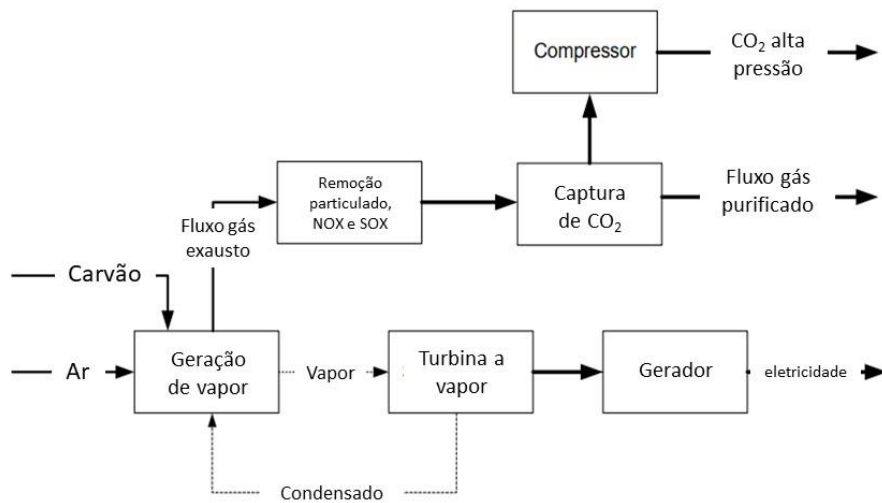


Figura 3. Exemplo de processo com unidade de captura de CO₂ por pós-combustão [32].

A captura de CO₂ realizada por processos de pós-combustão destaca-se entre as demais (pré-combustão e oxícombustão) devido ao grau de maturidade e experiência da indústria com esse processo. Entretanto questões relacionadas ao “pênalti” energético dos processos atuais, que em grande parte utilizam absorção por aminas, ainda é uma barreira a superar [33]. Por exemplo, a captura de 1 ton de CO₂ utilizando absorção com aminas requer cerca de 3,0 a 3,6 GJ de energia térmica. Os principais processos de separação utilizados na pós-combustão operam com absorção de CO₂ através de solventes químicos devido a sua eficiência e seletividade [21,33].

3.1.1.3. Oxícombustão

O princípio de funcionamento da oxícombustão ocorre a partir da queima do combustível, com pressão e temperatura controlada, em uma atmosfera oxidante composta por oxigênio (O₂) de elevada pureza, em ausência de N₂ [34]. Este processo possui vários exemplos de aplicação na literatura, especialmente em setores relacionados a geração de energia, com sistemas de captura de CO₂ integrados [35]. A Figura 4, ilustra um processo de captura de CO₂ por oxícombustão [34]. Inicialmente o combustível é queimado, em uma atmosfera isenta de N₂, contendo apenas o O₂ fornecido a partir de uma unidade de separação atmosférica resultando em uma

corrente gasosa contendo apenas CO_2 e vapor de água. A corrente com CO_2 e vapor são separadas posteriormente através da condensação do vapor e desidratação da humidade residual da corrente do CO_2 , que então é enviado para compressão.

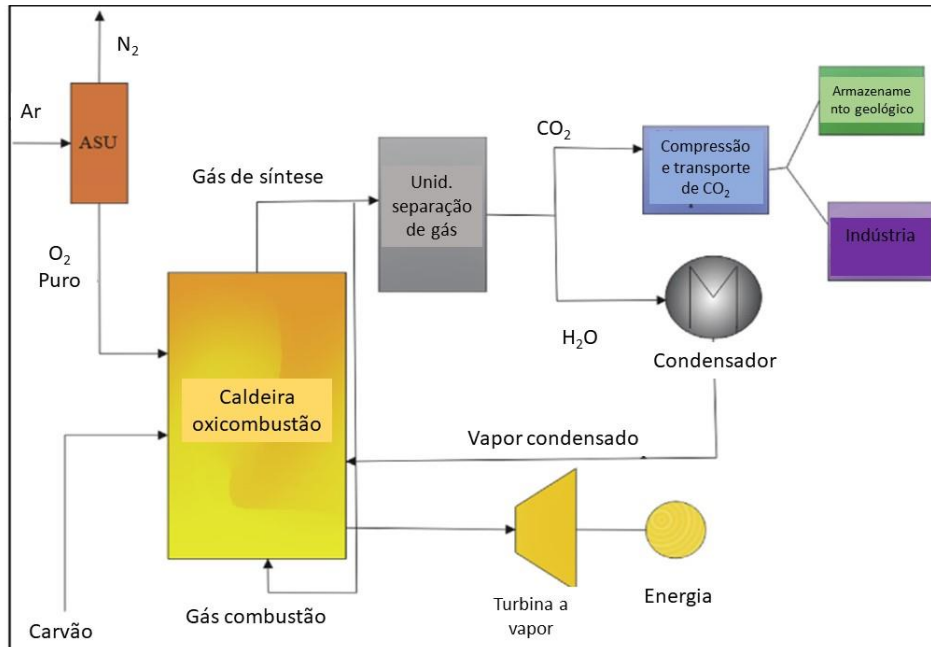


Figura 4. Modelo de sistema de captura de CO_2 via oxidação [34].

3.1.2. Métodos de separação para captura de CO_2

3.1.2.1. Absorção

A absorção realiza-se em uma interface gás-líquido, onde o CO_2 interage química ou fisicamente com o solvente [22]. A absorção química é o resultado da reação que ocorre entre o CO_2 e solvente de separação, formando um terceiro produto, que posteriormente é recuperado [22,36]. Durante a recuperação do solvente, o CO_2 capturado é convertido novamente a forma gasosa para compressão e o solvente de separação é regenerado para ser reutilizado novamente no processo [37]. A taxa de absorção de CO_2 pelo solvente é um dos principais fatores para viabilizar o processo de absorção química, pois elevadas taxas reduzem custos e viabilizam a operação em escala industrial [37]. A Figura 5 mostra o exemplo de uma planta de separação de CO_2 por absorção química. A planta é formada por duas

colunas onde ocorrem a absorção por meio da reação do CO₂ com o solvente e a regeneração do solvente após a captura.

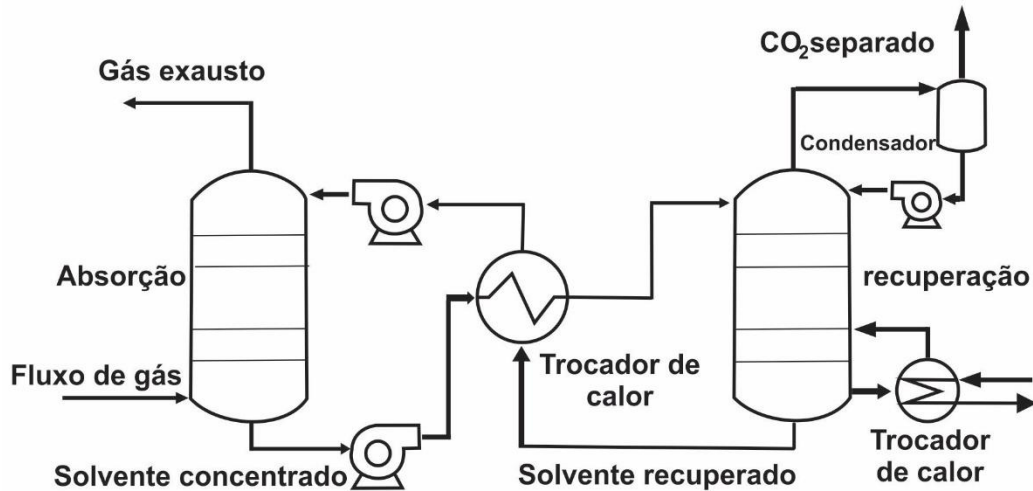


Figura 5. Processo de absorção química para separação de CO₂ [37,38].

A absorção física também ocorre na interface gás-líquido entre o CO₂ e o solvente de captura, entretanto neste caso o CO₂ interage através de interações intermoleculares de Van der Waals [34]. A absorção física do CO₂ no solvente é beneficiada em condições de operação com baixas temperaturas e elevadas pressões parciais de CO₂ na corrente, pois o processo segue o princípio da Lei de Henry [22,34]. Na área de pós-combustão a separação de CO₂ através da absorção química é predominante entre outros processos listados na literatura, como adsorção, membranas e criogenia e em escala industrial [37].

3.1.2.2. Adsorção

A adsorção é um processo decorrente da interação entre o CO₂ com a superfície de um sólido capaz de fixá-lo. Nesse processo o gás a ser capturado é chamado de adsorvato e a superfície onde ele irá se fixar de adsorvente. O processo de separação do CO₂ pode ocorrer por fisissorção, quando ocorre apenas interações físicas entre adsorvato-adsorvente, ou pode ser realizada por quimissorção, quando há reação química para a fixação do CO₂ na forma de um composto secundário [14,22]. A adsorção do CO₂ depende do grau de afinidade existente entre

adsorvato/adsorvente e características do adsorvente como área superficial, tamanho de poro, volume de poro e polaridade superficial, que influenciam diretamente na seletividade ao CO₂ em relação a outros gases como N₂, CO e CH₄ [22]. A etapa de dessorção do CO₂, após a saturação do adsorvente é realizada invertendo as condições de pressão e/ou temperatura do processo. Processos com adsorção são preferencialmente indicados em projetos de captura que operam com elevadas pressões parciais de CO₂ [27].

3.1.3. Aminas utilizadas em captura de CO₂

O uso de aminas para captura seletiva de CO₂ é a tecnologia com maior nível de consolidação na indústria devido a sua elevada reatividade com o CO₂ e baixo custo [39]. As aminas mais avaliadas e reportadas na literatura para fins de captura de CO₂ são a monoetanolamina (MEA), dietanolamina (DEA) e metildietanolamina (MDEA), Figura 6 [39,40]. O método de separação, onde as aminas são mais utilizadas, é aquele realizado por absorção química, já discutido anteriormente (Ver Figura 5). As aminas geralmente são utilizadas em soluções aquosas (~30%) principalmente em processo de pós-combustão [39,41–43]. Sabe-se que aminas primárias e secundárias como a MEA e DEA têm maior reatividade com o CO₂ em comparação a aminas terciárias como a MDEA [40]. Aminas primárias e/ou secundárias reagem com o CO₂ em uma razão molar de 2:1 (amina: CO₂), inicialmente um *zwitterion* (reação 1) é formado seguido pela transferência de um próton a uma segunda molécula de amina para a formação de um carbamato (reação 2) [39,40,44]. A presença de água no meio reacional, em condições de pressão e temperatura elevadas, hidrolisa o carbamato convertendo a bicarbonato e amina (reação 3), neste caso a amina liberada pode novamente iniciar o processo e reagir novamente com uma nova molécula de CO₂ [39,40,44]. Aminas terciárias reagem diretamente com o CO₂ na razão molar 1:1 (amina: CO₂) em presença de água formando bicarbonatos (reação 4).

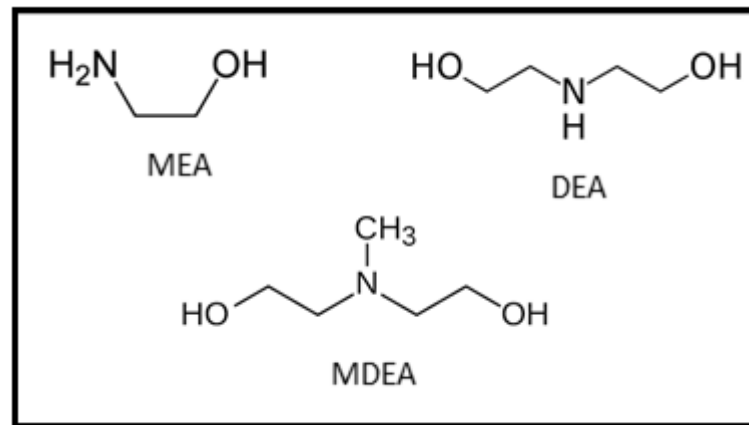
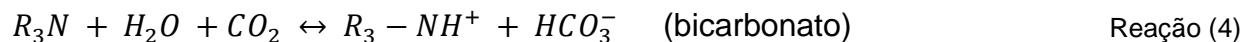
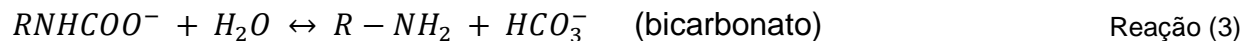


Figura 6. Estruturas das principais aminas utilizadas em absorção química de CO₂.



O uso em larga escala de processos de absorção de aminas, principalmente em pós-combustão, ainda enfrenta vários desafios relacionados a tecnologia e custos. Atualmente, a integração de unidades de captura de CO₂ com aminas em plantas industriais pode significar um aumento de custo na ordem de 25 a 40% [44]. O problema com custos, que dificultam o uso comercial de processos de captura por absorção com aminas, está ligado ao consumo de energia necessário para a recuperação da solução de amina utilizada na coluna de absorção de CO₂ [43]. O consumo de energia para a recuperação das aminas no processo varia de 3,2 a 4,0 GJ / ton CO₂ e alguns trabalhos na literatura discutem que o consumo ideal, que tornaria acessível comercialmente, deveria ser da ordem de 0,2 GJ / ton CO₂ [43,45]. Outros fatores como corrosão de equipamento e degradação de soluções aquosas de aminas também tornam difícil o uso comercial em larga escala [40,45].

3.1.4. Líquidos iônicos (LIs) na captura de CO₂

A necessidade de novos materiais que demandem menos energia e despesas com manutenção de equipamento na captura de CO₂ tornou os líquidos iônicos um dos principais candidatos para aplicações de captura [46]. Os LIs são uma classe de materiais líquidos com ponto de fusão geralmente abaixo de 100 °C formados por estruturas iônico-covalentes compostas por um cátion orgânico e um ânion, que pode ser orgânico ou inorgânico [47]. A Figura 7 mostra algumas das principais estruturas de cátions e ânions utilizados na síntese de LIs.

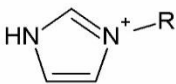
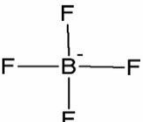
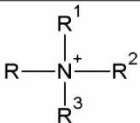
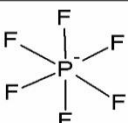
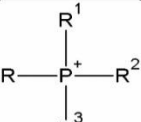
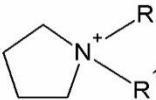
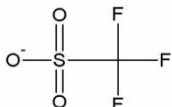
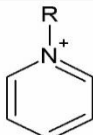
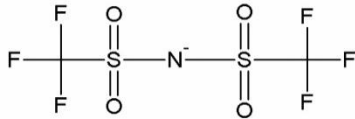
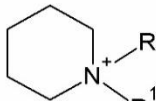
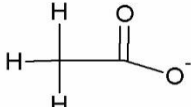
Cátions	Ânions
 <p>Imidazol</p>	 <p>Tetrafluorborato</p>
 <p>Tetraalquilamônio</p>	 <p>Hexafluorofosfato</p>
 <p>Tetraalquilfosfônio</p>	<p>Cl⁻</p> <p>Cloreto</p>
 <p>Pirrolidinium</p>	 <p>Trifluorometano-sulfato</p>
 <p>Pyridinium</p>	 <p>Bis(trifluorometilsulfonil)imide</p>
 <p>Piperidinium</p>	 <p>Acetato</p>

Figura 7. Estruturas de alguns dos principais cátions e ânions utilizados para síntese de LIs.

A versatilidade estrutural é uma reconhecida característica dos LIs e isso torna possível a síntese de diversas estruturas para aplicações específicas [46]. Os LIs também são conhecidos por sua estabilidade térmica, baixa volatilidade, baixa toxicidade, e por não serem inflamáveis, conforme exemplificado na Tabela 1 que resume algumas das principais propriedades dos LIs [37].

Tabela 1. Propriedades gerais de LIs [37]

Propriedade	Características gerais
Sais iônicos	Cátions e ânions de diferentes tamanhos
Temperatura de congelamento	< 100 °C
Temperatura de vaporização	> 200 °C
Estabilidade térmica	alta
Viscosidade	< 100 cP
Constante dielétrica	< 30
Polaridade	moderada
Condutividade específica	< 10 mS / cm
Pressão de vapor	desprezível
Solvência	forte
Caráter catalítico	Excelente para reações orgânicas

As principais técnicas para a síntese de LIs são as reações de metátese com sais de haleto, neutralização ácido-base com ácidos de Brønsted ou via alquilação direta do cátion. A reação de metátese é uma das principais rotas de síntese utilizada, uma etapa de troca aniônica geralmente é utilizada para a adição de diferentes ânions na estrutura dos LIs [48]. As modificações nas propriedades físico-químicas dos LIs dependem diretamente do tipo de cátion e do ânion utilizados na síntese que resultará em mudanças nas forças dispersivas, ligações de hidrogênio, cadeias laterais, hidrofobicidade e massa molar, por exemplo [49]. A presença de prótons disponíveis no cátion dos LIs e sua disponibilidade para formação de ligações de hidrogênio pode

classificar os LIs como próticos ou apróticos [50]. LIs próticos são formados por intensas ligações de hidrogênio ao contrário do que ocorre em LIs apróticos onde as ligações de hidrogênio são extremamente fracas ou inexistentes [50].

As interações que permitem a captura de CO_2 em LIs podem ser de natureza química ou física, em função da ocorrência ou não de reação química entre o gás e os LIs [51]. Quando a absorção do CO_2 ocorre fisicamente prevalecem as interações intermoleculares do tipo Van Der Waals entre os íons presentes nos LIs e o CO_2 [46]. Outros fatores que também alteram a solubilidade física do CO_2 em LIs relacionam-se com força de interação entre o cátion e o ânion dos LIs, tamanho da cadeia alquílica do cátion e basicidade do ânion [37,46]. A força de interação entre os íons dos LIs e a extensão de sua estrutura ocasionam o aumento de espaço livre para as moléculas de CO_2 se alocarem. A Figura 8 ilustra, com base na literatura [46], como interações fortes e fracas entre cátion e ânion alteram o espaço livre e modificam a solubilidade do CO_2 . A basicidade do ânion, associada ao caráter ácido do CO_2 , causam interações ácido-base de Lewis mais intensas resultando no aumento da solubilidade do CO_2 em LIs com ânions de elevada basicidade, em alguns casos [37,46].

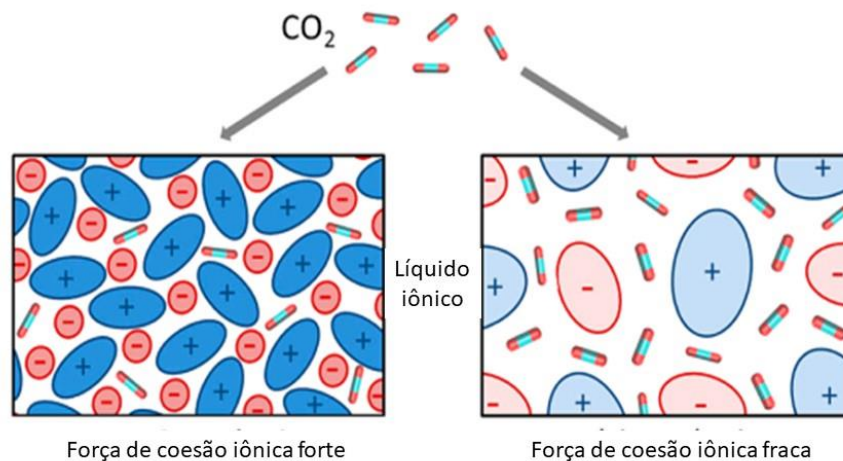


Figura 8. Espaço livre em função da força de coesão do LIs e CO_2 [46].

A absorção química de CO_2 por LIs, diferentemente do discutido acima, requer a presença de grupos funcionais capazes de reagir quimicamente com a molécula de

CO₂, tais grupos podem estar tanto na estrutura do cátion como no ânion [51]. Grupos amino funcionalizados em LIs são um dos principais exemplos avaliados na literatura para absorção química de CO₂, razões molares de captura 1:1 (mol CO₂ / mol LI) podem ser alcançadas [46,52]. Entretanto, LIs funcionalizados com grupos amino sofrem com o aumento de sua viscosidade após a reação com o CO₂ e por esse motivo alternativas aos grupos amino foram buscados para sanar esse problema [53]. Os LIs com ânions heterocíclicos apróticos (*aprotic heterocyclic anion – AHA*) são uma das alternativas avaliadas na literatura para a funcionalização de LIs, devido à ausência de prótons no ânion, que dificulta a formação de ligações de hidrogênio com o CO₂, conseqüentemente evitando o aumento de viscosidade. Alguns exemplos de ânions heterocíclicos apróticos estão descritos na Figura 9 [53].

Estrutura	Abreviação	Nome
	[Inda] ⁻	Indazolida
	[Bnlm] ⁻	Benzimidazolida
	[6-BrBnlm] ⁻	6-brono-benzimidazolida
	[2-SCH ₃ Bnlm] ⁻	2-metiltio-benzimidazolida
	[2-CN ⁻ Pyr] ⁻	2-ciano-pirrolidínio
	[3-CF ₃ Pyra] ⁻	3-trifluorometil-pirazolida
	[3-CH ₃ -5-CF ₃ Pyra] ⁻	3-metil-5-trifluorometil-pirazolida
	[3-Triaz] ⁻	1,2,3-triazolida
	[4-Triaz] ⁻	1,2,4-triazolida

Figura 9. Estruturas de alguns ânions heterocíclicos apróticos [53].

3.2. Líquidos iônicos imobilizados quimicamente para captura de CO₂

Apesar da elevada estabilidade térmica, afinidade e seletividade em relação ao CO₂ dos líquidos iônicos, estes possuem elevada viscosidade e custo de produção dificultando sua aplicação em escala comercial [37]. O desenvolvimento de adsorventes sólidos para capturar CO₂ é uma alternativa de baixo custo que pode contornar alguns dos problemas associados ao uso do LI em plantas de captura comerciais [54]. Vários tipos de adsorventes sólidos para separação de CO₂ (sílicas, zeólitas, sólidos cristalinos porosos (MOFs), argilas, sólidos base carbono e etc) surgiram na literatura durante os últimos anos [55], entretanto problemas com perda de solubilidade de CO₂ (temperaturas acima de 30°C), baixa seletividade, intolerância a impurezas e humidade são alguns dos problemas encontrados na utilização dos adsorventes puros [54,56]. O uso combinado de LIs suportados física ou quimicamente em adsorventes sólidos têm grande potencial, pois a porosidade do adsorvente permite que uma pequena quantidade de LI se distribua por maiores áreas, aumentando sua superfície de contato com o CO₂ [54]. Além disso, a presença de LI no suporte aumenta sua resistência frente a humidade e melhora sua seletividade em relação ao CO₂ atuando de forma sinérgica com o suporte sólido [6]. A imobilização de LIs pode ser feita utilizando técnicas de imobilização física, onde o LI é impregnado no suporte, ficando fixado no mesmo por meio de forças intermoleculares ou por imobilização química que liga covalentemente o LI ao suporte através de grupos funcionais disponíveis para a ancoragem do LI [54]. O método físico de imobilização é relativamente simples e barato em comparação ao método químico, entretanto esse método é sensível ao fato de não haver controle sobre a quantidade de LIs que preenche os poros do suporte, causando seu bloqueio, por excesso de LIs [57]. O método químico por sua vez imobiliza pequenas quantidade de LIs sem bloqueio das cavidades porosas reduzindo problemas com lixiviação de LIs do suporte [57]. Encontrar o equilíbrio correto entre tipo de LIs, % imobilizado e desempenho em captura seletiva de CO₂ é uma tarefa complexa e que demanda o conhecimento de propriedades tanto dos LIs funcionalizados como também dos adsorventes sólidos utilizados. Na próxima sessão uma revisão sobre as perspectivas destes materiais será descrita em vista da sua importância.

3.2.1. Suportes utilizados para imobilização e propriedades texturais

O avanço no desenvolvimento de adsorventes sólidos para captura de CO₂ é motivado pelo grande potencial de aplicação que essa classe de material possui, principalmente para o suporte de estruturas como os LIs [21]. Um suporte sólido ideal deve possuir algumas características específicas para que sua utilização seja possível, como descrito a seguir. Capacidade de adsorção de CO₂: altas capacidades de adsorção são imprescindíveis para um suporte, pois essa característica indica a quantidade mássica de adsorvente necessária e contribui para o dimensionamento de equipamentos; Seletividade ao CO₂: define a capacidade de separação de CO₂ em presença de outros gases além de impactar nos custos do processo (transporte, por exemplo), seletividades elevadas são desejadas; Cinética de adsorção/dessorção: é desejável que a velocidade de captura do CO₂ pelo adsorvente seja a mais rápida possível, pois a cinética comanda o tempo necessário entre ciclos de adsorção e tem impacto na quantidade de suporte necessária; Estabilidade química: é importante que o adsorvente possua resistência a humidade e a ambientes oxidativos devido a presença de contaminantes como SO_x e NO_x; Capacidade de regeneração: é a energia gasta no processo de dessorção do CO₂, que deve ser a menor possível, para otimizar o processo tornando-o mais barato [21,58].

As características dos adsorventes sólidos puros e com LIs imobilizado podem ser avaliadas por diferentes ciclos de adsorção, são eles: adsorção por variação de temperatura – TSA (*temperature swing adsorption* – TSA), adsorção por variação de vácuo – VSA (*vacuum swing adsorption* – VSA) e adsorção por variação de pressão – PSA (*pressure swing adsorption* – PSA) [59]. A variação na temperatura entre os ciclos de adsorção/dessorção de CO₂ em processos TSA é realizada por um gás não absorvível pelo suporte em uso, entretanto pode haver a diluição do CO₂ capturado [60]. Os processos VSA e PSA são análogos, pois em ambos ocorrem variações de pressão entre os ciclos de adsorção/dessorção com o diferencial que a pressão de operação no processo VSA não ultrapassa a atmosférica e no processo PSA pressões acima da atmosférica são utilizadas [59].

3.2.1.1. Carbono ativado

Carbono ativado pode ser obtido a partir de várias fontes orgânicas como casca de arroz, biomassa, bagaço, fibras vegetais entre outros [58]. A versatilidade de fontes torna os precursores utilizados na síntese de adsorventes base carbono ativado baratos e abundantes, além do fato que suas propriedades texturais poderem ser controladas, sua seletividade em relação ao CO_2 ser elevada, possuírem caráter hidrofóbico e estabilidade térmica a elevadas temperaturas [55]. A ativação dos precursores, para obtenção do carbono ativado, pode ser realizada fisicamente ou através de tratamentos químicos [55]. Diferentes tipos de suporte de carbono ativado podem ser sintetizados em função da rota de síntese escolhida, como por exemplo: carbono mesoporoso, fibras de carbono, grafeno, peneira molecular base carbono, nanotubos de carbono entre outras [21,55].

3.2.1.2. Zeólitas

Zeólitas são materiais cristalinos porosos de elevada área superficial, que podem ser naturais ou sintetizados em laboratório geralmente pelo aquecimento de soluções aquosas de alumina e sílica com hidróxido de sódio [55]. A porosidade de uma zeólita varia em função da razão Si/Al de sua estrutura e pela presença de cátions das famílias alcalinos ou alcalinos terrosos em sua composição [56]. A possibilidade de utilizar vários tipos de cátion e razões Si/Al permite a síntese de uma vasta gama de estruturas microporosas com tamanho de poro que variam entre 0,1 a 2,0 nm [21]. A disponibilidade de fontes de silício e alumínio, sua afinidade pelo CO_2 e a versatilidade estrutural das zeólitas são alguns dos fatores responsáveis pelo aumento do número de trabalhos onde a captura seletiva de CO_2 é avaliada a partir do uso de zeólitas [55]. A resistência a umidade é um dos principais obstáculos para o uso das zeólitas em aplicações comerciais de captura, devido aos danos causados em sua estrutura na presença de correntes de gases com umidade. Entretanto, a imobilização de Lis e aminas, por exemplo, podem aumentar a resistência das zeólitas perante a umidade [56].

3.2.1.3. Alumina

A alumina ou óxido de alumínio, como também é chamada, pode ser encontrada facilmente no mundo todo, sendo conhecida principalmente por suas propriedades refratárias [55]. Bauxita, gipsita e boemita são os principais minerais de onde se pode extrair hidróxido de alumínio para a produção da alumina [55]. Outra característica positiva da alumina está relacionada a sua resistência estrutural a correntes de vapor, que chega a ser superior à das sílicas [61]. Geralmente os adsorventes de alumina possuem elevadas área superficial, volume de poros e cristalinidade além de sua versatilidade estrutural que permite a modificação de sua basicidade permitindo maior afinidade por gases ácidos como o CO₂.

3.2.1.4. Sólidos cristalinos porosos – MOFs

Os adsorventes sólidos de tipo MOFs (*Metal Organic Frameworks*) são estruturas cristalinas porosas formadas por íons metálicos ligados por espaçadores orgânicos [21,55]. Sua aplicação em adsorção de gases é bastante avaliada na literatura devido a sua estabilidade térmica, tamanho de poro ajustáveis, elevada porosidade, funcionalidade química ajustável, entre outros [56]. MOFs podem ter seu tamanho de poro e propriedades de superfícies ajustáveis para que a adsorção de CO₂ ocorra preferencialmente na presença de outros gases, vários trabalhos na literatura têm utilizado MOFs em aplicação de captura de CO₂. A exposição a umidade pode hidrolisar as ligações oxigênio-metal presentes na estrutura dos MOFs tornando-as amorfas e conseqüentemente causar a redução de sua afinidade pelo CO₂ [56]. A imobilização de aminas e LIs pode aumentar a resistência dos MOF à presença de umidade e potencializar sua capacidade de captura e seletividade pelo CO₂ [56].

3.2.1.5. Sílicas

As sílicas, como adsorventes sólidos para captura de CO₂, são descritas em elevado número de trabalhos na literatura com foco em aspectos relacionados a metodologias de síntese, imobilização de estruturas orgânicas (LIs, aminas por exemplo) e avaliação da capacidade de sorção seletiva de CO₂ [56]. O grande interesse no uso de sílicas em aplicações de adsorção de gases como o CO₂ é fundamentado em suas propriedades texturais de tamanho e volume de poro e área superficial [56]. Além de suas propriedades texturais, o uso de sílicas, também é

movida pela grande disponibilidade deste adsorvente, que pode ser encontrado abundantemente em fontes naturais, ou ainda pode ser facilmente sintetizado [55]. As propriedades das sílicas podem ser modificadas com ajustes nos procedimentos de síntese, resultando em diferentes áreas superficiais, volume e tamanho de poro conforme sua aplicação final [62]. Uma das principais modificações realizadas é a síntese de sílicas mesoporosas, como por exemplo as MCM-41 e SBA-15 que possuem estrutura regular permitindo a funcionalização de sua superfície com estruturas como as aminas e os LIs [62].

3.2.1.6. Propriedades texturais

Propriedades texturais de um adsorvente sólido são características relacionadas a área superficial, tamanho de poro e volume de poro [63]. A área superficial específica – S ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$) é geralmente expressa em função da massa do suporte e sua determinação é realizada utilizando o modelo matemático de Brunauer, Emmett and Teller – BET [64]. O modelo de BET utiliza o fenômeno de fisissorção que ocorre entre um gás (geralmente N_2) chamado de adsorvato e uma superfície sólida denominada de adsorvente [65]. A Figura 10 ilustra a relação entre adsorvato e adsorvente nos casos em que ocorre apenas adsorção e absorção, entretanto ambos os fenômenos podem ocorrer com níveis de predominância diferentes e para estes casos em que é difícil definir a intensidade de cada fenômeno o termo sorção é utilizado [65].

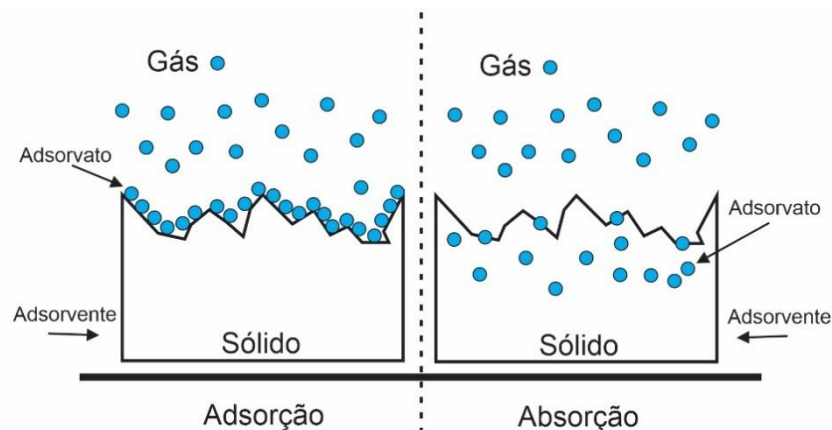


Figura 10. Fenômenos de fisissorção – adsorção e absorção.

O adsorvente pode ser classificado de acordo com o tamanho dos poros presentes em sua estrutura. Neste caso 3 classificações são utilizadas:

- Macroporos : poros com diâmetro acima de 50 nm
- Mesoporos: poros do diâmetro entre 2 e 50 nm
- Microporos: poros com diâmetro até 2 nm.

Além do tamanho de poro também são utilizadas as isotermas de adsorção de N_2 que fornecem maiores características sobre o suporte. A IUPAC classifica os principais tipos de isotermas de N_2 em uma escala de I a VI de acordo com as propriedades apresentadas pelo material sólido, conforme visto na Figura 11. A isoterma tipo IV é característica de adsorventes sólidos mesoporosos onde após a formação de mono e multicamadas de N_2 ocorre a condensação do gás utilizado durante o teste. O comportamento de adsorção em materiais mesoporosos é determinado pelas interações entre adsorvato-adsorvente. As sínteses e modificações de adsorventes sólidos tem por objetivo obter novos adsorventes com isotermas de N_2 do tipo 4 [65]. A Tabela 2, mostra alguns exemplos de propriedades texturais de alguns dos principais adsorventes sólidos utilizados na literatura.

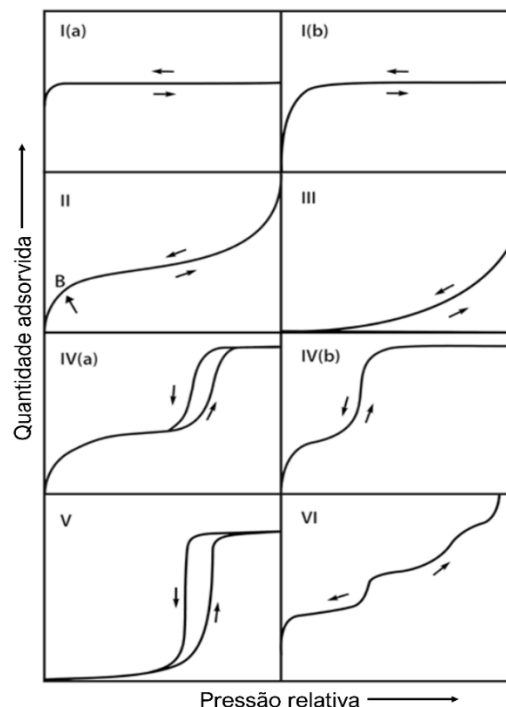


Figura 11. Tipos de isotermas de adsorção de N₂.

Tabela 2. Propriedades texturais de alguns dos principais adsorventes sólidos encontrados na literatura.

Adsorvente	^a S _{BET} (m ² g ⁻¹)	^b D _p (nm)	^c V _p (cm ³ g ⁻¹)	Ref.
Sílica SBA-15	725	5,2	0,94	[63]
Sílica MCM-41	1735	2,6	1,12	[63]
Sílica SBA-15	950	6,6	1,31	[55]
Sílica MCM-41	1229	2,7	1,15	[55]
Carbano ativado	1300	1,5 – 2,2	0,6 – 0,8	[21]
Carbano ativado comercial	545	3,5	0,48	[54]
Alumina O-Al ₂ O ₃	226	16,3	0,97	[61]
Alumina	250	14	1,20	[66]
Zeólita 13X	615	1,1	0,34	[54]
Zeólita 13X	536	-	0,27	[67]
Zeólita LiX	560	-	0,30	[67]

^a Área superficial BET;

^b Diâmetro de poro – BJH adsorção;

^c Volume de poro – BJH adsorção

3.2.2. Imobilização química de LIs em sílicas

A imobilização química de líquidos iônicos em adsorventes sólidos, como sílicas, é largamente reportada na literatura com variantes como suportes com diferentes morfologias e estruturas de LIs diversas [57]. A preparação ou ativação do suporte para que haja o aumento do número de grupos funcionais hidroxila em sua superfície, bem como a funcionalização da estrutura dos LIs com grupos silanos são etapas essenciais no processo de imobilização. O número de grupos hidroxila disponíveis em sílicas sintéticas está associado ao processo de síntese e a temperatura utilizada durante a etapa de calcinação, onde a remoção dos orientadores

de estrutura da sílica ocorre [68]. Entretanto, o uso de temperaturas elevadas e longos períodos de calcinação podem causar a desidroxilação da sílica e reduzir o número de grupos funcionais em sua superfície [68]. Os silanos utilizados na funcionalização da estrutura dos LIs podem possuir até 3 grupos funcionais, ligados ao átomo de silício, disponíveis para reação com o suporte. Sua reatividade aumenta na seguinte ordem etoxi < metoxi < clorosilano, Figura 12A [69]. A presença de água no meio reacional pode causar a auto condensação do silano e dificultar sua imobilização na sílica. Na literatura a maioria dos autores utilizam solventes anidros como o tolueno seco para a imobilização de LIs em sílica [70–72]. A reação entre o LI funcionalizado e o suporte, em meio anidro, ocorre com a condensação dos grupos funcionais do silano e sílica, entretanto o número de grupos funcionais ligado a sílica pode variar em razão da ocorrência de reações laterais no silano, Figura 12B [7,72,73].

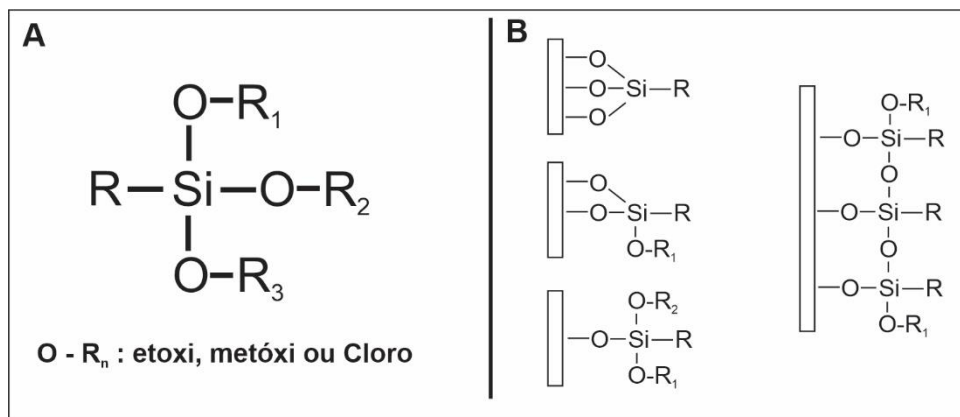


Figura 12. Estrutura de um silano (a) e possíveis ligações entre grupos funcionais (b).

3.3. Microencapsulamento de líquidos iônicos: propriedades, técnicas de encapsulamento e captura de CO₂

O encapsulamento de materiais é uma técnica consolidada e utilizada em vários ramos da indústria [74,75], a exemplo temos as indústrias de cosméticos, alimentícia e farmacêutica que possuem vários produtos que utilizam micro ou nanocápsulas [76,77]. O encapsulamento de materiais é altamente benéfico por algumas razões como: proteção do material do núcleo contra degradação, possibilidade de liberação controlada do núcleo (quando desejada), facilitar o

manuseio do material do núcleo em escalas maiores, etc [77,78]. Durante os últimos anos um forte movimento nas áreas de pesquisa em captura e separação de CO₂ ganhou força em direção ao desenvolvimento de micro ou nanocápsulas contendo LIs. O encapsulamento de líquidos iônicos para aplicações de captura e separação de CO₂ surgiu como uma alternativa à imobilização física/química de LIs em suportes mesoporosos sólidos [12,79]. Suportes mesoporosos possuem uma limitação em relação a quantidade de LIs possível de ser imobilizada física ou quimicamente sem que isso afete propriedades como difusividade, capacidade de sorção e seletividade [79,80]. A quantidade de LIs presente no suporte para casos de captura de CO₂, via reação química, pode ser influenciada pelas propriedades texturais do suporte como área superficial e tamanho de partícula [4]. O encapsulamento de LIs também pode ser benéfico para processos físicos de captura, uma vez que o menor tamanho das cápsulas aumenta exponencialmente a área de contato entre LI e CO₂ e assim potencializa a absorção física do mesmo pelo LI [4,81]. Várias técnicas de encapsulamento podem ser encontradas na literatura e na indústria, mesmo assim, ainda hoje novas metodologias continuam a ser desenvolvidas, como por exemplo, o uso de microflúidos para encapsulamento[18,82,83]. Entretanto, muitas variáveis estão envolvidas na produção de LIs encapsulados e encontrar a combinação sinérgica ideal é uma tarefa que exige muito esforço técnico – científico. Propriedades como morfologia, tamanho de partícula, desempenho mecânico e o método de síntese relacionado a produção de cápsulas contendo LIs foram revisados com base em resultados encontrados na literatura atual.

3.3.1. **Propriedades**

3.3.1.1. Morfologia

Microcápsulas são materiais formados por técnicas de microencapsulamento onde um material sólido, líquido ou gasoso chamado de núcleo ou recheio é protegido externamente por um segundo material que forma uma parede ou cobertura sobre o núcleo [74,84–86]. As literaturas em inglês utilizam os termos core e shell para fazer menção aos termos núcleo e parede utilizados aqui, respectivamente [74,84]. O conteúdo do núcleo pode existir nos estados líquido, sólido ou gasoso, entretanto a parede da cápsula geralmente é sólida para garantir a sua integridade [87]. A

morfologia da parede pode variar em diferentes aspectos como espessura, porosidade e permeabilidade dependendo do método de encapsulamento utilizado durante sua síntese [84,87]. A interação entre o núcleo e parede resultam em cápsulas com morfologias diferentes, podendo ser classificadas de acordo com a dispersão do material do núcleo, conforme pode ser visto na Figura 13 [88]. A morfologia mononuclear, como o nome sugere, é o tipo de arranjo onde o material do núcleo está 100% homogêneo e concentrado no centro da cápsula com o material da parede ao seu redor, entretanto em casos de multi-parede, camadas extras podem ser formadas, alterando a espessura da cobertura ou sua composição, de acordo com a técnica de encapsulamento utilizada [89]. Outras duas morfologias, como a polinuclear e matriz também são possíveis, no primeiro caso, vários núcleos isolados com o material do recheio são separados entre si pelo mesmo material da parede da cápsula, enquanto no modelo de matriz o conteúdo do núcleo fica disperso uniformemente em meio ao material de cobertura [89,90]. *Ekanem et. al.* sintetizaram cápsulas com morfologia polinuclear utilizando microfluídos com núcleos aquosos e parede formada por polímero biodegradável em um sistema do tipo água/óleo/água, reportando eficiência de encapsulamento acima de 90% para o fármaco Eudragit [91]. *Vericella et. al.* utilizando microfluídos, produziram cápsulas mononucleares com soluções de carbonatos de potássio e sódio no núcleo e parede feita a partir de um silicone fotocurável, o objetivo era capturar CO₂ por meio de quimissorção resultante entre a reação dos carbonatos com o CO₂ gás [92].

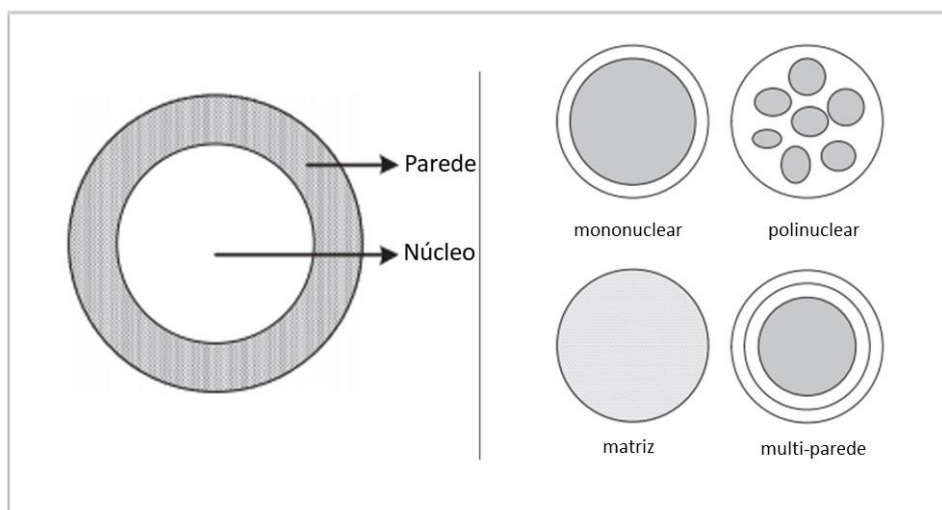


Figura 13. Possíveis morfologias em materiais encapsulados

3.3.1.2. Tamanho de partícula

Cápsulas podem ser obtidas em diferentes tamanhos, sendo diretamente influenciado por parâmetros de processo como por exemplo agitação, presença de emulsificantes, temperatura, vazão e frequência, utilizados durante sua produção [87]. O tamanho e distribuição de tamanho de cápsulas e sua morfologia tem influência nas propriedades mecânicas do material encapsulado final [93]. O tipo de processo (químico, físico ou físico-químico) utilizado na síntese de cápsulas também influencia o tamanho dos materiais obtidos. Neste caso, cápsulas com tamanho acima de 1000 μm são chamadas de macrocápsulas, entre 1 e 1000 μm de microcápsulas e abaixo da faixa de 1 μm estão as nanocápsulas [84,94]. A maioria dos processos encontrados na literatura mostram a produção de cápsulas geralmente entre as escalas micro e nano. Materiais encapsulados de dimensões micro e nano chamam a atenção devido a algumas vantagens como área superficial e versatilidade de aplicação [84,95]. O tamanho das cápsulas pode ser determinado via espalhamento dinâmico de luz (DLS), que analisa a dimensão e distribuição de tamanho das mesmas a partir de uma suspensão. Outro método usado é a microscopia eletrônica de varredura onde é possível obter imagens das cápsulas produzidas, porém somente uma fração da amostra pode ser analisada sem a possibilidade de obtenção de distribuição de tamanho [93]. Na Tabela 3 são mostrados os diâmetros de cápsulas obtidas em diferentes processos, onde é possível verificar o amplo intervalo de tamanho possíveis para cápsulas em função da técnica utilizada.

Tabela 3. Tamanho de cápsulas produzidas por diferentes metodologias.

Processo	Tamanho partícula (μm)	Referência
Polimerização em emulsão	0,05 - 1000	[84,90,96]
Polimerização em suspensão	0,5 - 4000	[90,96]
Polimerização interfacial	0,5 - 2000	[84,90,96]
Coacervação	1 - 5000	[84,90,96,97]
Spray-drying	5 - 5000	[87,90,96,97]

Sol-gel	0,2 - 20	[90,97]
Evaporação de solvente	5 - 5000	[84,87]
Suspensão em ar	35 - 5000	[84,87]

3.3.1.3. Propriedades mecânicas

Materiais encapsulados possuem propriedades mecânicas de natureza elástica e/ou plástica, assim como qualquer outro tipo de material [93,98]. A deformação elástica é totalmente reversível após a remoção da força aplicada sobre um material, enquanto uma deformação plástica é permanente mesmo após a remoção da força aplicada [98]. O tipo de deformação mecânica que a cápsula sofre é avaliada de acordo com as alterações da parede da cápsula durante o intervalo da sollicitação mecânica, como por exemplo o cisalhamento ou a compressão [74,99]. A composição química, tamanho da cápsula e especialmente a espessura de parede são fatores relacionados com a resistência mecânica do material encapsulado, variando de acordo com o tipo de cobertura do núcleo [93,100]. O conhecimento das propriedades mecânicas de materiais encapsulados é uma informação essencial para avaliar seu potencial de aplicação, pois torna possível a predição de condições necessárias para sua aplicação em processos de grande escala. A literatura divide a metodologia de caracterização mecânica de nano, micro ou macrocápsulas em técnicas de *bulk* e de micromanipulação [74,93,98,99]. Métodos de *bulk* avaliam sollicitações mecânicas realizadas em grandes quantidades de cápsulas e o resultado é considerado a média das respostas individuais de cada cápsula ao esforço sofrido e a aquisição de dados geralmente é simplificada e rápida. A micromanipulação envolve técnicas sofisticadas como microscopia de força atômica (AFM – *Atomic Force Microscopy*) e carecem de tempos de aquisição de dados maiores, pois as cápsulas são avaliadas individualmente com maior detalhamento de suas características mecânicas.

3.3.2. Métodos de encapsulamento de LIs para captura de CO₂

As metodologias para a produção de materiais encapsulados encontradas na literatura atual são divididas, genericamente, em três processos distintos: químico, físico e físico-químico [90,96,101]. Entretanto, o encapsulamento de LIs ainda é pouco explorado e os trabalhos encontrados na literatura no contexto da captura de CO₂ utilizam somente métodos químicos ou físico-químicos para a síntese de cápsulas com LIs. O número de trabalhos, relativamente pequeno, encontrado na literatura mostra o caráter inovador e o grande potencial a ser explorado para LIs encapsulados no sequestro de carbono. A Tabela 4, mostra o levantamento feito sobre as técnicas de encapsulamento encontradas. Os métodos químicos para a síntese de cápsulas podem ser feitos via polimerizações interfaciais, suspensão e emulsão se diferenciando pela maneira de como a parede da cápsula é formada [90,102,103]. Métodos físico-químicos podem ou não envolver reações químicas em alguma etapa do processo de encapsulamento do LI, modelagem e extração de solvente são exemplos desse tipo de método, conforme mostrado na literatura [104,105].

Tabela 4. Processos de encapsulamento de LIs para fins de captura de CO₂ encontrados da literatura atualmente.

Processo	Técnica	Artigos aplicados para captura de CO ₂
Químico	Polimerização interfacial	Ref.: [106]
	Polimerização em suspensão	Ref.: [11,18,81,92,107,108]
Físico-químico	modelagem	Ref.: [109–113]
	Inversão de fase	Ref.: [105]

3.3.2.1. Polimerização em suspensão

A polimerização em suspensão é caracterizada pela insolubilidade dos componentes da parede e núcleo da cápsula na fase contínua do sistema [81,90]. A diferença de solubilidade torna cada gota dispersa em um *bulk* que contém todo o material necessário para a formação da cápsula. O material do bulk quando disperso na fase contínua do sistema forma uma suspensão de pequenas gotas que podem

ser estabilizadas por agitação vigorosa e adição de estabilizantes [82,108]. A síntese do polímero da parede pode ser iniciada espontaneamente ou através de estímulos externos como temperatura e radiação [82,108]. Na polimerização em suspensão os iniciadores de reação estão dissolvidos no material do *bulk*, e exatamente isso difere essa técnica da polimerização em emulsão onde o agente iniciador de reação fica dissolvido na fase contínua do sistema [90,102]. O encapsulamento de LIs utilizando o princípio da polimerização em suspensão, também chamado por alguns autores de dupla emulsão, tem sido descrito na literatura utilizando dispositivos para microfluídos [18,108]. *Stolaroff et al.* encapsularam com sucesso o LI NDIL0231, via dupla emulsão, utilizando uma combinação de monômeros acrílicos com um ativador UV. As cápsulas obtidas mostraram cinética de absorção de CO₂ superior àquela registrada pelo LI não encapsulado [107]. *Song et al.* utilizou a técnica de dupla emulsão para encapsular líquidos iônicos apróticos, com ânion heterocíclico e parede de polidimetilsiloxano, para captura de CO₂ por absorção química, obtendo um aumento da cinética de absorção e dessorção, mantendo a capacidade de captura próxima a dos LIs puros [11].

3.3.2.2. Polimerização interfacial

A polimerização interfacial ocorre em um sistema bifásico formado por monômeros lipofílicos e hidrofílicos dissolvidos em uma fase óleo (O) e em uma fase aquosa (W) respectivamente [90,114]. O sistema formado pelos monômeros pode ser acrescido de um terceiro elemento, o agente emulsificante, que é utilizado para melhorar a estabilidade da emulsão formada do tipo óleo-em-água (*oil-in-water*) [84]. Fatores como estabilidade da emulsão, agitação utilizada e as propriedades estruturais do polímero formado durante a polimerização, na interface entre as fases O/W alteram a espessura da parede das cápsulas obtidas [84,90]. *Huang et al.* encapsulou os líquidos iônicos Bis(trifluorometilsulfonil)imida de 1-etil-3-metilimidazólio, ([Emim][Tf₂N]) e Bis(trifluorometilsulfonil)imida de 1-hexil-3-metilimidazólio, ([Hmim][Tf₂N]) via polimerização interfacial utilizando óxido de grafeno como agente surfactante em emulsão para obtenção de uma parede de poliuréia [106]. Ainda são poucos os trabalhos aplicados a captura de CO₂ que utilizam essa técnica, ela é utilizada na literatura geralmente para o encapsulamento de materiais de autocura (*self-healing materials*) que são utilizados como material de reforço em

estruturas de materiais [115,116]. O controle do tamanho de partícula das cápsulas pode ser influenciado pela concentração do agente surfactante utilizado. No caso, uma razão direta entre quantidade de surfactante e tamanho de cápsula pode ser sugerida, onde o aumento do surfactante contribui para formação de microcápsula com menor diâmetro [116,117].

3.3.2.3. Modelagem (Templating)

O método de modelagem para encapsulamento de líquidos iônicos é realizado em duas etapas, ocorrendo inicialmente a síntese de um “molde” e a inserção de uma fonte de carbono que fará parte da cápsula ao final do processo [104,110]. O “molde” é sintetizado a partir de precursores como o TEOS (ortosilicato de tetraetileno) e cloreto de alumínio formando esferas com núcleo formado por uma estrutura de aluminosilicatos com parede mesoporosa [78]. *J. Palomar et al.* em seus trabalhos, utiliza resina de fenol-formaldeído como fonte de carbono para recobrir as esferas do molde, utilizando processos de calcinação, obtendo cápsulas de carbono. Em seguida, o material aluminosilicato do núcleo é removido por lavagens com ácidos inorgânicos fortes como o ácido fluorídrico, restando apenas as cápsulas ocas com parede mesoporosa de carbono [110,112]. O encapsulamento do LI nesse tipo de cápsula é realizado por impregnação com a solubilização do LI em solventes voláteis, como acetona, que são gotejados sobre as cápsulas diversas vezes. A interação entre o material a base de carbono da cápsula e o LI é reportado na literatura como alternativa para garantir o encapsulamento de até 80% de LI [113].

3.3.2.4. Inversão de fase

Cápsulas podem ser produzidas utilizando propriedades, como diferença de solubilidade de um polímero em relação aos solventes envolvidos no processo de encapsulamento via inversão de fase, que também pode ser chamada de separação de fase [105,118]. O princípio da técnica é baseado no ajuste de três variáveis do processo: polímero, solvente e meio coagulante, onde o polímero deve ser solúvel no solvente, mas insolúvel no meio coagulante para que ocorra a inversão de fases [119]. O uso do método de *inversão de fase* para encapsular LIs destinados a captura de CO₂ foi utilizada pela primeira vez por *Kaviani et al.* com os LIs

Bis(trifluorometilsulfonil)imida de 1-etil-3-metilimidazólio (emim[Tf₂N]) e Bis(trifluorometilsulfonil)imida de 1-hexil-3-metilimidazólio, ([hmim][Tf₂N]) para encapsulamento e como parede o polímero poli(fluoreto de vinilideno-co-hexafluoropropileno) [105]. As cápsulas foram formadas rapidamente após o gotejamento da solução contendo o polímero e o LI em uma solução coagulante formada por água e isopropanol resultando em cápsulas com tamanho no intervalo de 1 a 2 mm.

3.3.3. Capacidade de sorção de CO₂

3.3.3.1. Absorção química

A capacidade de absorção química de CO₂ por LIs vem sendo extensamente explorada na literatura durante os últimos anos, principalmente por sua seletividade em relação ao CO₂ em misturas gasosas [112]. A modificação da estrutura do LI pode elevar sua capacidade de absorção química em até 1 mol de LIs para 1 mol de CO₂, superando processos convencionais de aminas, onde são necessários 2 mols de amina para a captura de 1 mol de CO₂ [11,109,120]. Além disso, o *design* da estrutura molecular do LI pode reduzir a entalpia da reação de absorção e dessorção do CO₂ [11,121]. Entretanto, problemas relacionados com elevada viscosidade, baixa capacidade de difusão de CO₂ e dificuldades na remoção do CO₂ capturado também tem sido reportado como alguns dos desafios a serem superados [81,109]. Na literatura, os trabalhos de encapsulamento de LIs capazes de reagir com o CO₂ ganham cada vez mais espaço, com foco em viabilizar sua utilização, e explorar as vantagens ligadas ao aumento de área superficial gerado pelo encapsulamento.

A capacidade de absorção química de CO₂ para alguns casos de LIs encapsulados foram detalhados na Tabela 5, onde são mostradas as diferentes condições de pressão parcial de CO₂ e suas respectivas temperaturas de absorção. Além dos diferentes LIs utilizados é possível verificar a variedade de materiais utilizados como parede com o objetivo de determinar a melhor sinergia entre núcleo e parede das cápsulas. Para fins de comparação todos os resultados de capacidade de captura foram expressos em mg CO₂ capturado por grama de LI encapsulado (mg CO₂. g⁻¹).

Tabela 5. LIs encapsulados para absorção química com CO₂.

Material		Técnica	P (bar)	Sorção (mg CO ₂ g ⁻¹)	Ref.
Núcleo	Parede				
[P ₂₂₂₂][Bnlm]	Thiolene-Q (silicone)	Dupla emulsão (Cura-UV)	0,1	66 <small>/(25°C)</small>	[81]
[P ₂₂₂₈][2CNPyr]				60 <small>/(40°C)</small>	
				49 <small>/(60°C)</small>	
				110 <small>/(25°C)</small>	
				88 <small>/(40°C)</small>	
				79 <small>/(60°C)</small>	
[P ₂₂₂₂][Bnlm]	Polidimetilsiloxano (PDMS)		1,0	150 <small>/(60°C)</small>	[11]
[P ₂₂₂₈][2CNPyr]				133 <small>/(80°C)</small>	
				122 <small>/(22°C)</small>	
				110 <small>/(30°C)</small>	
			5	100 <small>/(40°C)</small>	
				90 <small>/(50°C)</small>	
[bmim][acetato]			10	130 <small>/(30°C)</small>	[104]
				120 <small>/(40°C)</small>	
				110 <small>/(50°C)</small>	
			20	170 <small>/(30°C)</small>	
				150 <small>/(40°C)</small>	
				130 <small>/(50°C)</small>	
				60 <small>/(30°C)</small>	
			5	49 <small>/(45°C)</small>	
				39 <small>/(60°C)</small>	
[bmim][GLY] (aa - glicina)			10	78 <small>/(30°C)</small>	
				64 <small>/(45°C)</small>	
				51 <small>/(60°C)</small>	
			20	111 <small>/(30°C)</small>	
				92 <small>/(45°C)</small>	
				74 <small>/(60°C)</small>	
	Carbono mesoporoso	Modelagem		47 <small>/(30°C)</small>	
			5	38 <small>/(45°C)</small>	
				34 <small>/(60°C)</small>	
[bmim][PRO] (aa – prolina)			10	64 <small>/(30°C)</small>	[110]
				50 <small>/(45°C)</small>	
				45 <small>/(60°C)</small>	
			20	90 <small>/(30°C)</small>	
				71 <small>/(45°C)</small>	
				62 <small>/(60°C)</small>	
				36 <small>/(30°C)</small>	
			5	27 <small>/(45°C)</small>	
				18 <small>/(60°C)</small>	
[bmim][MET] (aa - metionina)			10	52 <small>/(30°C)</small>	
				38 <small>/(45°C)</small>	
				29 <small>/(60°C)</small>	
			20	76 <small>/(30°C)</small>	
				59 <small>/(45°C)</small>	
				46 <small>/(60°C)</small>	
				76 <small>/(25°C)</small>	
			3	73 <small>/(40°C)</small>	[113]
				65 <small>/(60°C)</small>	
[P ₆₆₆₁₄][2CNPyr]	Carbono mesoporoso	Modelagem		84 <small>/(25°C)</small>	
			6	76 <small>/(40°C)</small>	
				72 <small>/(60°C)</small>	

	111 /(25°C)
15	99 /(40°C)
	88 /(60°C)

Os dados da literatura, conforme visto na Tabela 5, mostram alguns resultados de absorção química de CO₂ utilizando o LI [P₂₂₂₈][2CNPyr] e o “*phase change*” LI [P₂₂₂₂][Bnlm] [11,81]. A técnica de dupla emulsão foi utilizada na síntese das microcápsulas utilizando silicone (Thiolene-Q) e PDMS como parede da cápsula. Os valores de absorção obtidos têm resultados promissores, principalmente pela baixa pressão de CO₂ (0,1 bar) utilizada [81], o efeito do aumento de temperatura diminui a quantidade de CO₂ absorvido, porém esse efeito é menos intenso para o LI [P₂₂₂₈][2CNPyr]. Conforme reportado pelos autores [81], os valores de CO₂ absorvido pelo LI [P₂₂₂₈][2CNPyr] (110 mg CO₂ g⁻¹) e pelo “*phase change*” LI [P₂₂₂₂][Bnlm] (66 mg CO₂ g⁻¹) ainda não superam valores obtidos com aminas encapsuladas (348,8 mg CO₂ g⁻¹), entretanto a capacidade de reciclo, cinética e capacidade de absorção de CO₂ torna possível o uso dos LIs como opção às aminas. A absorção química de CO₂ em uma pressão de equilíbrio maior (1 bar) reportadas [11], (ver Tabela 5), tem capacidade de captura que se aproxima da razão 1 mol CO₂:1 mol LI. A parede de PDMS utilizado no encapsulamento é estável nas condições de pressões e temperatura mais altas (80°C), entretanto para o LI [P₂₂₂₂][Bnlm] o valor de absorção de CO₂ sofre uma queda de ~11% em comparação ao valor observado a 60°C.

Cápsulas com paredes compostas por carbono mesoporoso, produzidas pela técnica de modelagem, são uma alternativa para o encapsulamento de LIs com capacidade de reagir quimicamente com a molécula de CO₂ [104,110,113]. Os trabalhos mencionados (ver Tabela 5) avaliaram cátions base imidazólio com os ânions [CH₃COO⁻], [GLY⁻], [PRO⁻], [MET⁻] e o cátion fosfônio combinado com o ânion [2CNPyr]. O LI [bmim][CH₃COO⁻] possui resultados de absorção de CO₂ similares as soluções de MEA, porém problemas com a capacidade de regeneração do LI puro dificultam sua utilização [104]. Entretanto, testes de absorção e reciclo com o [bmim][CH₃COO⁻] encapsulado não mostraram os mesmos problemas relacionados a transferência de massa. A cinética do processo de captura do LI encapsulado é superior ao do LI puro, indicando o potencial da aplicação das microcápsulas. Ânions amino ácidos são outra alternativa interessante para a aplicação em captura por seu

baixo custo, disponibilidade e baixa toxicidade, conforme descrito na literatura [110]. Sua aplicação na forma de microcápsulas pode evitar problemas com aumento de viscosidade após a reação com o CO₂. Os resultados de captura de CO₂ (Tabela 5) mostram a ordem de afinidade dos ânions aminoácidos pelo CO₂ na seguinte ordem [GLY⁻] > [PRO⁻] > [MET⁻] e melhores valores de captura na pressão de 20 bar (30°C) iguais a 111, 90 e 76 (mg CO₂ g⁻¹), respectivamente. O LI [P₆₆₆₁₄][2CN₂Pyrr], também foi encapsulado com parede de carbono mesoporoso. O cátion fosfônio fornece estabilidade térmica e química ao LI encapsulado além de possuir afinidade pelo CO₂, tornando-se interessante para aplicação em captura (Tabela 5) [113]. A capacidade de sorção de CO₂ dos LIs encapsulados em parede de carbono mesoporoso nas condições avaliadas de ~ 6 bar e ~30 °C (Tabela 5), indicam o melhor desempenho dos LIs [bmim][acetato] e [P₆₆₆₁₄][2CN₂Pyrr] em comparação aos LIs que contêm ânions aminoácidos.

A Tabela 5, evidência que a capacidade de captura, por absorção química de CO₂ dos LIs, apresenta uma tendência inversamente proporcional ao aumento da temperatura. A temperatura próxima a 30°C, independente da pressão de equilíbrio testada, têm melhores resultados de captura e isso pode ser observado em todas as referências avaliadas. O aumento da temperatura não é termodinamicamente favorável à reação de absorção de CO₂, pois o equilíbrio químico da reação entre LIs e CO₂ se desloca para os reagentes com o incremento de temperatura [110,113].

3.3.3.2. Absorção física

Líquidos iônicos podem capturar CO₂ sem a necessidade de uma reação química entre LIs e CO₂, neste caso a sorção ocorre apenas por ação de forças de Van der Waals, conforme discutido na seção 3.1.4. A entalpia de absorção física do CO₂, registrada na maioria dos LIs, são inferiores em relação a entalpia observada em processos que utilizam aminas, como a monoetanolamina, por exemplo [105,122]. O consumo de energia de uma planta de captura pode ser reduzido quando menos energia é necessária para a etapa de regeneração do solvente usado na captura. Nesse cenário, o encapsulamento de LIs que absorvem CO₂ fisicamente surge como uma alternativa para processos de captura. Alguns trabalhos com LIs que absorvem CO₂ fisicamente podem ser encontrados na literatura [78,105,112,123], entretanto, o

número de trabalhos ainda não é expressivo devido ao seu recente surgimento no campo da pesquisa.

A permeabilidade da cobertura das cápsulas que contêm LIs para captura física de CO₂ é fundamental, pois a difusão do gás, através da parede externa da cápsula, garante o contato entre o CO₂ e o LI [105]. A transferência de massa facilitada pela permeabilidade da parede da cápsula contribui na redução de energia necessária, nos processos de adsorção e dessorção, sendo a porosidade da parede uma propriedade essencial da cápsula quando aplicado a captura de CO₂ [123]. Alguns resultados de LIs encapsulados para captura física do CO₂ serão detalhados a seguir, como fonte de atualização em relação aos resultados alcançados na literatura até o momento atual.

Os LIs [emim][Tf₂N] e [hmim][Tf₂N], que absorvem CO₂ fisicamente, foram encapsulados com uma parede polimérica hidrofóbica [105]. A capacidade de absorção de CO₂ das cápsulas foram avaliadas a aproximadamente 23°C entre as pressões de equilíbrio de CO₂ de 5 e 25 bar. Foi reportado que o LI [hmim][Tf₂N] encapsulado possui maior capacidade de sorção (132 mg CO₂ g⁻¹, 25 bar) comparado às cápsulas com o [emim][Tf₂N] (105 mg CO₂ g⁻¹, 25 bar). O efeito positivo do encapsulamento também pôde ser observado na comparação entre valores de absorção dos LIs não encapsulados e encapsulados. Os resultados mostraram o aumento na capacidade de captura de CO₂ após o encapsulamento em 54% e 41% para os LIs [emim][Tf₂N] e [hmim][Tf₂N], respectivamente.

Os LIs dicianamida de 1-butil-3-metilimidazol ([bmim][DCN]), tricianometanida de 1-butil-3-metilimidazol ([bmim][TCM]), tricianometanida de 1-etil-3-metilimidazol ([emim][TCM]) e octilsulfato de 1-butil-3-metilimidazol ([bmim][OcSO₄]) foram encapsulados por impregnação física em cápsulas formadas por carbono mesoporoso [78]. Os testes de absorção física de CO₂ realizados nas pressões de 1, 3 e 6 bar foram avaliados no intervalo de 28 °C a 58 °C. A Tabela 6, extraída do trabalho citado, mostra o efeito do tipo de ânion e temperatura na capacidade de captura do CO₂ nos LIs encapsulados. Os resultados evidenciaram que as cápsulas contendo o LI [emim][TCM] possuem maior capacidade de absorção de CO₂ e tal resultado foi corroborado pela medida do coeficiente de difusão entre as cápsulas ([emim][TCM] >

[bmim][TCM] > [bmim][DCN] > [bmim][OcSO₄] [78]. Os valores de difusão e absorção física de CO₂ estão associados com a viscosidade de cada LI, sendo que menores viscosidades facilitam a difusão de CO₂ através da cápsula e conseqüentemente elevam os resultados de absorção [78].

Tabela 6. Dados da literatura de solubilidade de CO₂ em LIs encapsulados [78].

T (°C)	LIs	Solubilidade		
		(mg g ⁻¹)		
		1 bar	3 bar	6 bar
28,5	[Emim][TCM]	3,8	11,1	22,2
	[Bmim][TCM]	3,7	10,5	21,4
	[Bmim][DCM]	3,1	8,9	18,0
	[Bmim][OcSO ₄]	3,1	8,1	15,1
43,5	[Emim][TCM]	3,1	7,9	16,0
	[Bmim][TCM]	2,9	7,9	16,0
	[Bmim][DCN]	2,4	6,7	13,5
58,5	[Emim][TCM]	2,3	6,1	11,5
	[Bmim][TCM]	2,3	6,1	12,3
	[Bmim][DCN]	1,9	5,2	10,4

O uso de óxido de grafeno (*graphene oxide* - GO) adicionado a parede da cápsula dos LIs encapsulados [emim][Tf₂N] e [hmim][Tf₂N] foram avaliados para captura física de CO₂ [123]. A presença de GO na parede das cápsulas aumentou sua permeabilidade em relação ao CO₂. A capacidade de absorção para ambos os LIs é similar ao valor obtido pelo LI puro conforme pode ser visto na Figura 15, entretanto um aumento significativo na cinética de absorção é observado para as cápsulas em relação aos LIs puros. Os testes de absorção foram realizados a ~ 20°C entre 0 e 1,4 bar, as cápsulas contendo o LI [hmim][Tf₂N] tiveram resultados cinéticos superiores em relação as cápsulas contendo [emim][Tf₂N], o resultado é associado a melhor sinergia entre a presença de óxido de grafeno com a estrutura do LI [emim][Tf₂N]. Os

resultados avaliados mostraram o potencial de aplicação dos LIs encapsulados em sistemas de captura de coluna empacotada, eliminando os problemas usuais que impedem a aplicação de LIs puros para esse tipo de aplicação [123].

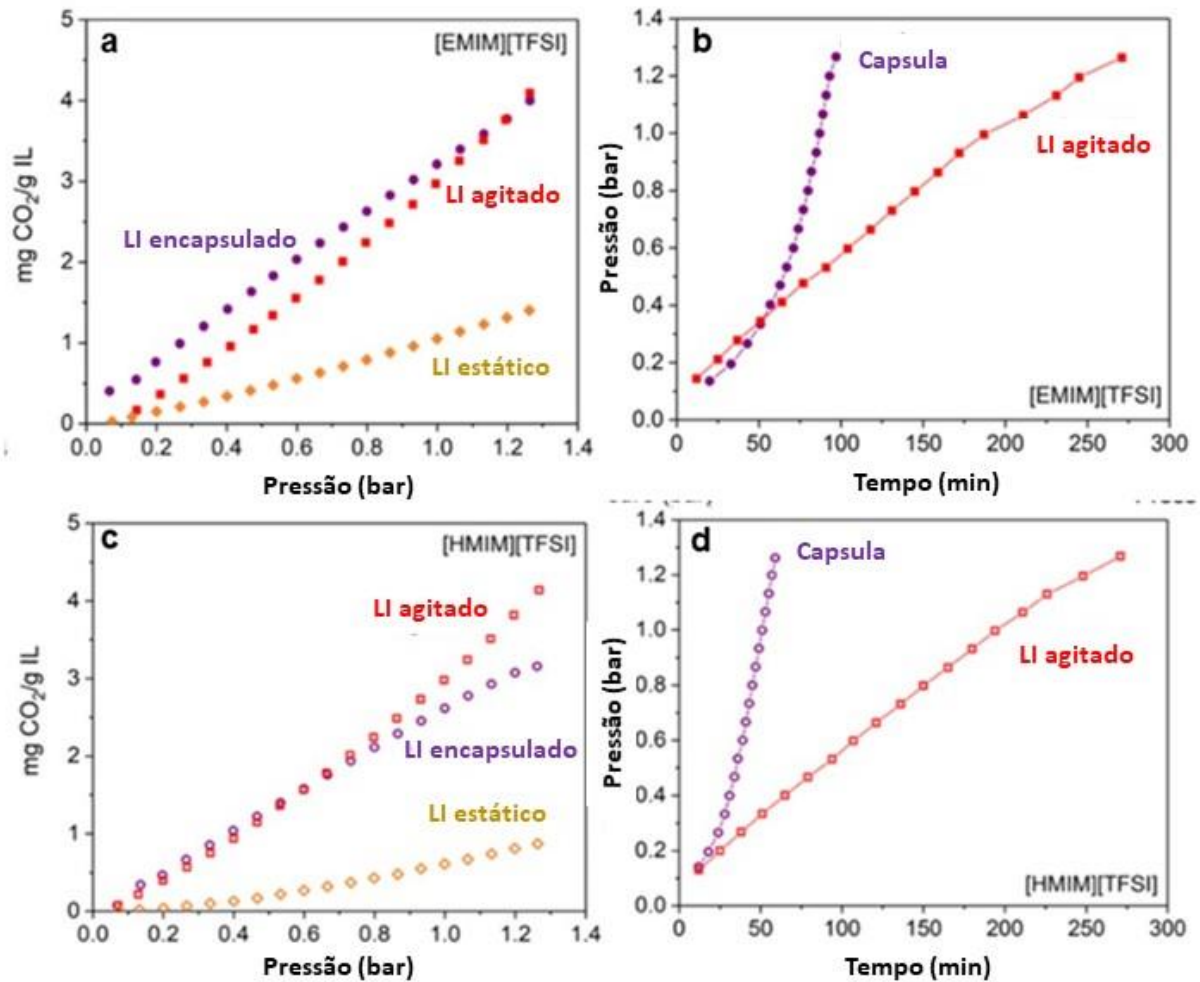


Figura 14. Dados de capacidade de absorção de CO₂ (a, c) e cinética de captura para LIs encapsulados da literatura (b,d) [123].

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Síntese e imobilização química de LIs em sílica

A metodologia para a síntese, caracterização e avaliação dos líquidos iônicos suportados quimicamente na sílica comercial doada pela Petróleo Brasileiro S.A. (PETROBRAS) estão descritos na seção de “*Materials and methods*” do artigo publicado intitulado “*Enhancement of CO₂/N₂ selectivity and CO₂ uptake by tuning concentration and chemical structure of imidazolium-based ILs immobilized in mesoporous sílica*”, que integra a presente tese de doutorado. A sílica utilizada como suporte foi escolhida devido a suas propriedades texturais, capacidade de sorção e seletividade superiores a outros suportes avaliados dentro do projeto PETROBRAS do qual esse trabalho faz parte.

4.2. Encapsulamento de LIs com parede de polímero acrílico

A metodologia utilizada para síntese das microcápsulas de polímero acrílico com núcleo composto pelos LIs [Emim][TfO] e [Emim][Tf₂N] está descrita no artigo “*Separation of CO₂/N₂ mixtures by new IL/Acrylic polymer microcapsules designed by a one-step suspension-based polymerization encapsulation process*”, que foi submetido à revista “*Journal of Environmental Chemical Engineering*” e no momento aguarda pela avaliação dos revisores. A discussão e avaliação dos resultados do artigo compõem a segunda parte da presente tese de doutorado. Os LIs escolhidos para a produção das microcápsulas foram selecionados após vários testes com LIs com cátions [bmim] e [hmim]. Foi verificado que o tamanho da cadeia do cátion e a concentração de LIs são fatores limitantes para o encapsulamento utilizando o método adotado neste trabalho. As concentrações teóricas de encapsulamento utilizadas foram escolhidas dentro do intervalo de concentração em que o encapsulamento era possível.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Líquidos iônicos imobilizados quimicamente em sílica mesoporosa.

Inicialmente será reportado os resultados já publicados no artigo intitulado “*Enhancement of CO₂/N₂ selectivity and CO₂ uptake by tuning concentration and chemical structure of imidazolium-based ILs immobilized in mesoporous sílica*” publicado no periódico científico “*Journal of Environmental Chemical Engineering*”, que integra o trabalho de doutorado. A imobilização química de diferentes líquidos iônicos em sílica mesoporosa comercial foi realizado. Inicialmente o efeito da cadeia lateral dos LIs ramificado e não ramificado foi avaliada em termos de capacidade de sorção e seletividade. Seguindo, a cadeia lateral ramificada que mostrou os melhores resultados foi utilizada nos testes de concentração, onde quantidades teóricas de LIs iguais a 50%, 20% ,10% e 5% foram imobilizadas quimicamente com os ânions cloreto, [Cl⁻] e Bis(trifluorometilsulfonil)-imida, [Tf₂N⁻]. O efeito da concentração de LI imobilizado mostrou uma relação direta com a redução de área superficial do suporte em função do aumento da % de LI imobilizado. Comparado aos valores de sorção do suporte de sílica puro, as amostras com maiores concentrações de LI tiveram redução de sua capacidade de sorção, porém esta perda é parcialmente compensada pelo aumento da seletividade em relação a mistura CO₂/N₂. A melhor relação entre % de LIs imobilizado, sorção de CO₂ e seletividade foi encontrada ao utilizar as menores concentrações propostas, evidenciando que pequenas quantidades de LIs no suporte conferem resultados com maior potencial técnico e econômico.



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Environmental Chemical Engineering

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jece

Enhancement of CO₂/N₂ selectivity and CO₂ uptake by tuning concentration and chemical structure of imidazolium-based ILs immobilized in mesoporous silica

Rafael Duczinski^a, Barbara B. Polesso^a, Franciele L. Bernard^b, Henrique Z. Ferrari^b, Pedro L. Almeida^{d,e}, Marta C. Corvo^d, Eurico J. Cabrita^f, Sonia Menezes^c, Sandra Einloft^{a,b,*}

^a School of Technology, Pontifical Catholic University of Rio Grande do Sul – PUCRS, Av. Itália, 6681, Building 30 – room 101.08, 90619-900, Porto Alegre, Brazil

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

^c CENPES/PETROBRAS, Rio de Janeiro, Brazil

^d CENMATEM, Materials Science Dep., School of Science and Technology, NOVA University Lisbon, Portugal

^e ISEL, ADIF, Lisbon, Portugal

^f UCIBIO, Chemistry Dep. School of Science and Technology, NOVA University Lisbon, Portugal

ARTICLE INFO

Keywords:
Immobilization
Ionic liquids
CO₂ capture

ABSTRACT

Imidazolium-based ionic liquids (ILs) with different cation alkyl chain ([1-C₆mim] or [C₄mim]) and inorganic anions ([Cl⁻], [Tf₂N⁻], [PF₆⁻] and [DCA⁻]) were synthesized and immobilized in commercial mesoporous silica. The synthesized supported ILs (SILs) were characterized using NMR, FTIR, TGA, BET, SEM and TEM. CO₂ sorption capacity, reusability and CO₂/N₂ selectivity were assessed by the pressure-decay technique. The effects of IL concentration, cation and anion chemical structure in CO₂ sorption capacity and CO₂/N₂ separation performance were evaluated. Tests evidenced that the presence of branching on the cation alkyl side chain increases CO₂/N₂ selectivity. The immobilization of the IL [1-C₆TPIm][Cl] on mesoporous silica in different concentrations (50, 20, 10 and 5 %) revealed that lower IL concentration results in higher CO₂ sorption capacity. Immobilization of ILs containing fluorinated anions at low concentrations in the mesoporous silica support may promote the improvement of the CO₂/N₂ selectivity without interfering on CO₂ sorption capacity of the original support. CO₂ sorption capacity value shown by sample SIL-5 % - [1-C₆TPIm][Tf₂N] (79.50 ± 0.70 mg CO₂ g⁻¹) was close to the value obtained for the pristine mesoporous silica (81.70 ± 2.20 mg CO₂ g⁻¹) and the selectivity (4.30 ± 0.70) was more than twice of the one obtained for the support alone (2.32 ± 0.4). Recycle tests demonstrated that the ILs immobilized in mesoporous silica samples are stable, providing a new option to be used in CO₂ capture processes.

1. Introduction

A large amount of greenhouse gases (GHG) needs to be reduced to mitigate the climate change effect. Carbon dioxide (CO₂) has been confirmed as the main greenhouse gas deriving from human activity [1–3]. Carbon capture and storage (CCS) is considered a crucial strategy for climate change mitigation efforts. Several technologies have been proposed to separate CO₂ from combustion exhaust gases. CO₂ chemical absorption process using aqueous amine solutions is the most mature technology [1,4–6], but it is costly and particularly harmful to the environment due to high equipment corrosion rate, large energy penalty for solvent regeneration and amine degradation/evaporation

[1,7–9].

Room-temperature ionic liquids (RTILs) are salts composed of organic cations and organic or inorganic anions with a melting point lower than 100 °C [10,11]. RTILs are alternative solvents for CO₂ capture because they exhibit unique properties like high thermal stability, non-flammability, negligible vapor pressure, tenability and selective CO₂ absorption in gas mixtures [1,11,12]. However, RTILs high price and viscosity can represent a barrier to implementation in the oil and gas industry [11]. More recently, supported ILs (SILs) have been gathering attention as an option to high viscosity RTILs and are nowadays considered promising sorbents for CO₂ capture. SILs are generally prepared by chemical immobilization techniques through

* Corresponding author at: Post-Graduation Program in Materials Engineering and Technology – Pontifical Catholic University of Rio Grande do Sul – PUCRS, Brazil.

E-mail address: einloft@pucrs.br (S. Einloft).

<https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.103740>

Received 26 November 2019; Received in revised form 22 January 2020; Accepted 1 February 2020

Available online 03 February 2020

2213-3437/ © 2020 Elsevier Ltd. All rights reserved.

covalent bonds or physical immobilization [13]. SILs present reversible CO_2 sorption/desorption performance with very fast kinetics compared to RTILs. These characteristics make CO_2 capture with SILs an attractive and environmentally friendly process. RTILs based on alkyl-imidazolium cations are the most commonly investigated for CO_2 capture applications [14–19]. Different types of adsorbent materials including cellulose [20,21], activated carbon [22–25], zeolites, carbon molecular sieves and mesoporous silica [26] have been explored as immobilization materials for IL species. Polyethyleneimine and the IL [Emim][Ac] were physically immobilized on SBA-15 silica support. The IL was added to work as an additive aiming to optimize the CO_2 sorption performance of the immobilized amine [27]. Nevertheless, CO_2 selectivity data (CO_2/N_2) in flue gases is, to date, still very scarce in the literature. Among silica-based materials, mesoporous silicas have attracted significant research interest for CO_2 adsorption due to their high specific surface area, uniform and tunable large pore sizes, and functional surface groups [28].

In this work, we have prepared several imidazolium-based SILs by chemical immobilization technique in mesoporous silica and studied the effect of IL concentration, alkyl chain branching in the imidazolium cation (1-isopentyl-3-methylimidazolium [i-C₅mim] or 1-butyl-3-methylimidazolium [C₄mim]) and inorganic anions (chloride [Cl⁻], bis(trifluoromethylsulfonyl)imide [Tf₂N⁻], hexafluorophosphate [PF₆⁻] and dicyanamide [DCA⁻]) on CO_2/N_2 selectivity.

2. Materials and methods

Mesoporous silica was donated by Petróleo Brasileiro S. A. (PETROBRAS). Imidazole (99 % Sigma Aldrich), (3-chloropropyl)-triethoxysilane (CPTES, 95 % Sigma Aldrich), 1-chlorobutane (99.5 % Sigma Aldrich), 1-bromo-3-methylbutane (96 % Sigma Aldrich), sodium hydride (NaH, 90 % Sigma Aldrich), tetrahydrofuran (THF, PA, Química Moderna), toluene (VETEC), ethyl ether (PA, Synth), chloroform-d (99.96 % with TMS, Sigma Aldrich), acetone (PA, VETEC), bis(trifluoromethylsulfonyl)lithium salt (99.95 %, Sigma Aldrich), sodium hexafluorophosphate (98 %, Sigma Aldrich) and sodium dicyanamide (96 %, Sigma Aldrich).

2.1. Ionic liquids synthesis

1-butyl-3-(triethoxysilylpropyl)imidazolium chloride [C₄TPIm][Cl] and 1-isopentyl-3-(triethoxysilylpropyl)imidazolium chloride [i-C₅TPIm][Cl] IL were synthesized following procedures adapted from literature [29–32]. Firstly, NaH was dissolved in THF. Then, imidazole in a 1:1 ratio (NaH : imidazole) was added to the solution and heated under reflux in N₂ atmosphere to form sodium imidazole. 1-chlorobutane or 1-bromo-3-methylbutane in a 1:1 ratio was added to the sodium imidazole and kept under stirring in N₂ atmosphere at 65 °C overnight. Afterwards, CPTES was added to the mixture and the system was stirred at 95 °C for 48 h. Yellowish and viscous ionic liquid with [Cl⁻] anion ([C₄TPIm][Cl] or [i-C₅TPIm][Cl]) were obtained. [C₄TPIm][Cl], ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ ppm: 0.75 (t, 2H), 0.95 (t, 3H), 1.23 (t, 9H), 1.37 (m, 2H), 1.80 (m, 2H), 1.91 (m, 2H), 3.82 (q, 6H), 4.39 (t, 4H), 7.02 (s, 1H), 7.15 (s, 1H), 10.78 (s, 1H) and [i-C₅TPIm][Cl], ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ ppm: 0.75 (t, 2H), 0.97 (d, 6H), 1.21 (t, 9H), 1.64 (m, 1H), 1.82 (m, 2H), 2.02 (m, 2H), 3.82 (q, 6H), 4.39 (t, 4H), 7.02 (s, 1H), 7.15 (s, 1H), 10.64 (s, 1H).

2.2. Mesoporous silica-grafted ionic liquids synthesis

SILs (Fig. 1) were prepared using experimental procedures adapted from literature [33,34]. ILs grafting in commercial mesoporous silica was carried out in different concentrations (5–50 wt%). The IL [C₄TPIm][Cl] or [i-C₅TPIm][Cl] was dissolved in toluene and mixed with silica in a glass reactor under N₂ atmosphere at 95 °C for 48 h. After the reaction, the unreacted reagents were removed by Soxhlet

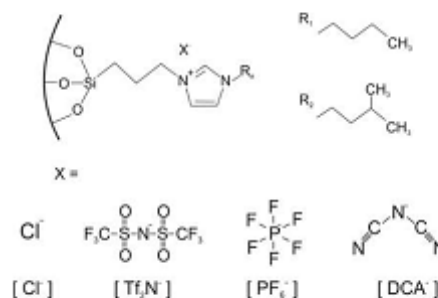


Fig. 1. Structure of IL supported on commercial mesoporous silica.

extraction using ethyl ether for 3 h. The [Cl⁻] anion was exchanged for [Tf₂N⁻], [PF₆⁻] and [DCA⁻] only on the support grafted with [i-C₅TPIm][Cl] IL, using procedures adapted from literature [32,35]. SILs were labeled as SIL-Z%-[Y][X], where Z is IL theoretical concentration, Y is the cation and X is the anion, for example, SIL-20 %-[i-C₅TPIm][Cl] means 20 %wt of IL, [i-C₅TPIm] cation and Cl anion.

2.3. Characterization

The chemical composition of SILs samples were characterized by energy dispersion X-ray spectrometry (EDS), Field emission scanning electron microscopy (FESEM) was performed using a FEI Inspect F50 equipment in secondary electrons (SE) mode. The ¹H Nuclear Magnetic Resonance (NMR) spectra of ionic liquids were recorded before the immobilization on a Bruker Avance DRX-400 spectrometer operating at 400 MHz for ¹H and 100 MHz for ¹³C. Solid state NMR (ssNMR) spectra were acquired with a 300 MHz AVANCE III Bruker spectrometer operating respectively at 300 MHz for ¹H, 75 MHz for ¹³C and 60 MHz for ²⁹Si. SSNMR was performed using either a BBO probe head for magic angle spinning (MAS) analysis or a high-power wide line 5 mm probe head for static ¹H relaxation measurements. The MAS experiments were acquired spinning the sample at the magic angle at a frequency of 5 kHz in 4 mm-diameter rotors at room temperature. The ¹³C MAS NMR experiments were acquired with proton cross-polarization (CPMAS) with a contact time of 1.2 ms, and the recycle delay was 2.0 s. The single pulse ²⁹Si MAS NMR experiments were acquired with a recycle delay of 10.0 s. The static ¹H NMR was acquired by accumulating 2 K data points over a spectral width of 250 kHz, using a 2.5 μs, 90° pulse with a recycle delay of 5 s between acquisitions. T₂ρ measurements were performed using a spinlock of 10 kHz between 303 and 333 K. Textural properties were analyzed by nitrogen adsorption-desorption isotherm from NOVA 4200e High Speed at liquid nitrogen temperature. Surface area and pore size were determined by Brunauer-Emmett-Teller (BET) and Barrett-Joyner-Halenda (BJH) methods, respectively. Transmission electron microscopy (TEM) was used in the evaluation of the support structure. Samples were analyzed in Tecnai G2 T20 FEI operating at 200 kV.

Thermogravimetric Analysis (TGA/DTG) was performed using TA Instruments SDT-Q600 between 25 and 800 °C with a heating rate of 20 °C min⁻¹ in air. The IL loading in silica support (denoted as IL%) was calculated from the TGA curve using the following Eq. (1):

$$IL (\%) = \frac{W_{150} - W_{800}}{W_{150}} \times 100 - 3,4^* \quad (1)$$

Where, W₁₅₀ and W₈₀₀ are sample weight (g) at 150 °C and 800 °C, respectively and (*) is a correction factor related to second stage of weight loss of pristine support.

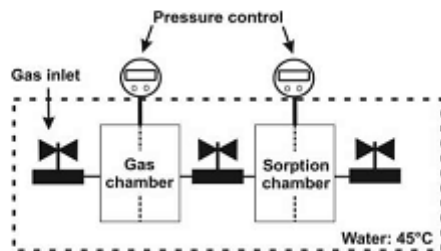


Fig. 2. Sorption cell.

2.4. Sorption experiments

2.4.1. CO₂ sorption measurements

The pressure-decay technique [36] for determining the CO₂ sorption capacity that has been previously reported by our group [21,26,37] was used. The experiments were carried out in triplicate in a gas sorption cell, Fig. 2. The samples ($W_s = 1$ g) were previously degassed at 70 °C for 2 h. CO₂ sorption measurements were carried out at 45 °C (318.15 K) and 0.4 MPa. The CO₂ sorption capacity ($w_{CO_2/g}$) was calculated using equations (2) and (3).

$$n_{CO_2} = \frac{p_i V_{gc}}{Z_{(p_i, T_i)} R T_i} - \frac{p_{eq} (V_i - V_s)}{Z_{(p_{eq}, T_{eq})} R T_{eq}} \quad (2)$$

$$w_{CO_2/g} = \frac{n_{CO_2} M}{W_s} \quad (3)$$

where n is the number of moles, p_i and T_i are the pressure and temperature in the gas chamber, V_{gc} is the volume of gas chamber, p_{eq} and T_{eq} are the pressure and temperature at equilibrium in the sorption chamber, V_i is the volume of the sample, V_s is the total volume of the sorption chamber, Z is compressibility factor for the pure gas calculated by the Span-Wagner equations-of-state for CO₂ [38].

2.4.2. Sorption/desorption tests

Sorption/desorption tests used CO₂. Three CO₂ sorption/desorption cycles were performed in SIL sample. CO₂ sorption was evaluated at 45 °C (318.15 K) and 0.4 MPa with desorption following each cycle using heating (343.15 K) during 2 h.

2.4.3. CO₂/N₂ separation selectivity

The selectivity experiments were carried out at 45 °C and 2 MPa using in a dual-chamber gas sorption cell similar to Koros et al. (Fig. 2) [36]. The samples ($W_s = 1$ g) were also previously degassed at 70 °C for 2 h. The CO₂/N₂ selectivity experiments were conducted using a binary mixture (15.89 mol % of CO₂ and N₂ balance). A detailed description of the sorption apparatus and measuring procedure can be found in previous works [26,39,40]. CO₂ selectivity over N₂ was calculated using equation (4)

$$S = \frac{X_{CO_2}/Y_{CO_2}}{X_{N_2}/Y_{N_2}} \quad (4)$$

Where X_{CO_2} and X_{N_2} are molar fractions of CO₂ and N₂ in sample phase and Y_{CO_2} and Y_{N_2} are molar fractions of CO₂ and N₂ in gas phase, respectively

3. Results and discussion

The grafting of imidazolium ILS on the mesoporous silica was studied by ²⁹Si MAS NMR spectroscopy (Fig. 3). Mesoporous silica presents three resonances at -112, -104 and -93 ppm, assigned to the [Si(OSi)₃] (Q⁴), [Si(OSi)₂OH] (Q³) and [Si(OSi)₂(OH)₂] (Q²) species on the silica

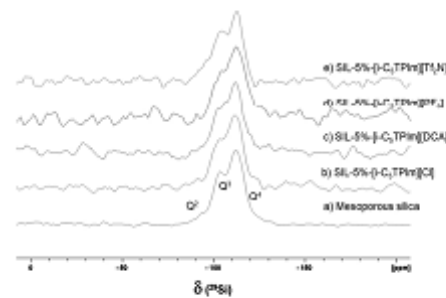


Fig. 3. Solid state ²⁹Si MAS NMR spectra of mesoporous silica (a); SIL-5 %-[i-C₅TPIm][Cl] (b); SIL-5 %-[i-C₅TPIm][DCA] (c); SIL-5 %-[i-C₅TPIm][PF₆] (d) and SIL-5 %-[i-C₅TPIm][Tf₂N] (e).

framework, respectively. Comparing the relative intensities of Q bands before and after grafting, it is possible to see variations in the Q⁴/Q³ ratio, especially in samples SIL-5 %-[i-C₅TPIm][DCA] and SIL-5 %-[i-C₅TPIm][PF₆], where the reduction of Q³ and Q² bands, and relative increase of the Q⁴ peak is more obvious. These changes suggest that the hydroxyl groups in silica have reacted and that the IL molecules were successfully anchored.

To reinforce the conclusions from ²⁹Si NMR analysis, SILs with a higher IL content were further analyzed (Fig. 4).

Both ¹³C CP-MAS NMR and ²⁹Si MAS NMR analyses confirm the modification of the mesoporous silica. In ¹³C spectra, imidazolium ring resonance appears between 108 and 140 ppm, and the aliphatic signals between 60 and 5 ppm. The ²⁹Si NMR spectra display not only Q³ and Q⁴ bands, but also T² and T³ signals at -60 and -70 ppm, characteristic of [RSi(OSi)₂(OMe)] and [RSi(OSi)₃] moieties, respectively.

However, the certainty of the successful grafting of SILs does not provide further evidence on how the different IL moieties exist in the silica matrix. In an attempt to gather additional information, a NMR relaxation study was performed. In particular, rotating-frame relaxation measurements ($T_{1\rho}$), can be used to probe intermolecular interactions, particles dispersion and distribution [41]. In Fig. 5, the $T_{1\rho}$ for SIL-5 %-[i-C₅TPIm][X] from different IL anions and SIL- [i-C₅TPIm][Tf₂N] with different IL contents can be observed. All samples exhibited a biexponential behavior, which is compatible with the existence of a more restrained proton population, with a $T_{1\rho} < 0.01$ s, due to the silica matrix itself, and a more mobile, with a longer $T_{1\rho}$, influenced by the IL moiety. This behavior is known in silica matrices due to their porous nature. Proton moieties that reside near the surface layer exhibit faster relaxation because of the interactions with the pore wall, and proton moieties that reside in a bulk-like layer in the middle of pores, the relaxation times are longer because bulk diffusion processes may dominate [42].

From the comparison of the data for the 5 % SILs samples with different anions, it is possible to conclude that smaller and more hydrophilic anions, such as chloride, have a more restrained behavior (lower $T_{1\rho}$) than the rest, while the DCA SIL exhibits a population with a higher degree of freedom. The effect of increasing the amount of IL can be observed for SIL-X%-[i-C₅TPIm][Tf₂N] and suggests that an amount of IL as 50 % will be less mobile than lower amounts, which is compatible, in this case, with the IL being located inside and outside the matrix porous. In SILs with a lower IL content, the IL location is less restrained, and can in principle be more available to interact.

Chemical composition of [i-C₅TPIm][Cl] SILs samples were analysed by EDS before and after anion exchange (Fig. 6). Characteristic elements of each anion ([Cl⁻], [Tf₂N⁻], [PF₆⁻] or [DCA⁻]) were detected by EDS. The appearance of new peaks and the absence of [Cl⁻] anion in the samples SIL-5 %-[i-C₅TPIm][Tf₂N], SIL-5 %-[i-C₅TPIm][PF₆] and

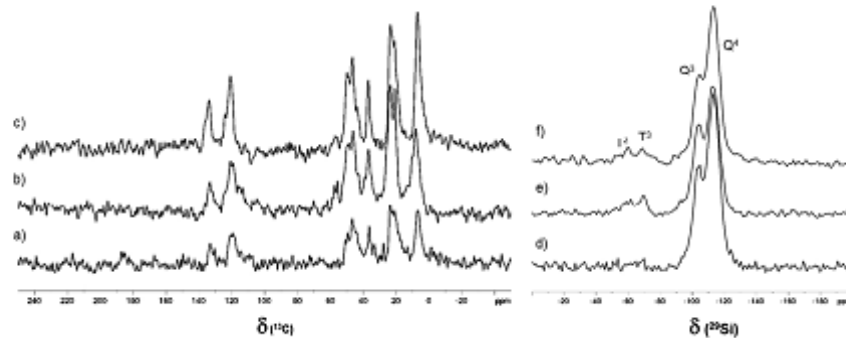


Fig. 4. Solid state ^{13}C CP-MAS and ^{29}Si MAS NMR spectra of SIL-10 %-[i-C₅TPIm][Ti₂N] (a,d); SIL-20 %-[i-C₅TPIm][Ti₂N] (b,e); SIL-50 %-[i-C₅TPIm][Ti₂N] (c,f).

SIL-5 %-[i-C₅TPIm][DCA] indicates effective anions exchange.

Fig. 7 shows TEM images of the mesoporous silica used as a support before and after IL immobilization. Mesoporous silica (Fig. 7a) presents regions where it is possible to identify the silica lamellar structure. After IL immobilization this lamellar structure is no longer identified (see Fig. 7b). This change can be attributed to IL immobilization on silica. Fig. 7b shows a typical image of the mesoporous silica structure after IL immobilization.

Textural properties and immobilized IL (%) concentration in samples are shown in Table 1. The textural properties of mesoporous silica are modified after IL immobilization. Specific surface area reduction is related to immobilized IL concentration as seen in Table 1. Higher immobilized IL concentrations promote greater specific surface area reduction. Compare sample SIL-50 %-[i-C₅TPIm][Cl] presenting a specific surface area of $186\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$, with pristine mesoporous silica sample exhibiting specific surface area of $487\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$. Pore volume follows a similar behavior to that seen for the specific surface area. The pore volume of sample SIL-50 %-[i-C₅TPIm][Cl] (0.27 cm^3) is 64 % lower when compared to the support pore volume before immobilization (0.75 cm^3). This difference decreases depending on the IL immobilized content (see Table 1).

Table 2 presents textural properties data for supported samples with 5 % IL. The specific surface area of sample SIL-5 %-[i-C₅TPIm][PF₆]⁻ ($380\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$) is lower when compared to sample SIL-5 %-[i-C₅TPIm][Ti₂N] ($426\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$) and SIL-5 %-[i-C₅TPIm][DCA] ($414\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$).

Pore volume of all samples tends to decrease with the increasing

amount of immobilized IL, independent of anion type ([Cl⁻], [Ti₂N⁻], [PF₆⁻] and [DCA⁻]) as seen in Table 1 and 2. The reduction of support specific surface area is a consequence of increasing immobilized IL content [30,43] as shown in Tables 1 and 2. Samples SIL-5 %-[i-C₅TPIm][Cl] ($355\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$) and SIL-5 %-[i-C₅TPIm][Ti₂N] ($426\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$) presented higher specific surface area values when compared to samples SIL-50 %-[i-C₅TPIm][Cl] ($186\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$) and SIL-50 %-[i-C₅TPIm][Ti₂N] ($157\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$) respectively, probably due to the lower immobilized IL content. Fig. 8 shows the N₂ adsorption/desorption isotherms of mesoporous silica support and immobilized IL mesoporous silica samples. The curves height in the N₂ adsorption/desorption isotherms depends on the textural properties of each sample. Looking at Table 1 and Fig. 8(II) for samples SIL-X%-[i-C₅TPIm][Cl] one can see that specific surface area (S_{BET}) and pore volume (V_p) for samples with 50 % and 20 % of IL are similar as well the curves height. However, the same behavior is not observed in Fig. 8(III). See that S_{BET} and V_p values for sample SIL-20 %-[i-C₅TPIm][Ti₂N] are $\sim 80\%$ and $\sim 130\%$ higher respectively when compared to sample SIL-50 %-[i-C₅TPIm][Ti₂N], meaning more space and volume to N₂ adsorption. Mesoporous silica samples, before and after ILs immobilization, presented type IV isotherm with hysteresis H1 characteristic of mesoporous solids [44,45], indicating that the presence of ILs showed no effect on the support mesoporous nature.

Thermal stability of mesoporous support before and after ILs chemical immobilization was evaluated (Fig. 9). Pristine mesoporous silica (Fig. 9a) shows two mass loss stages, the first one referring to water

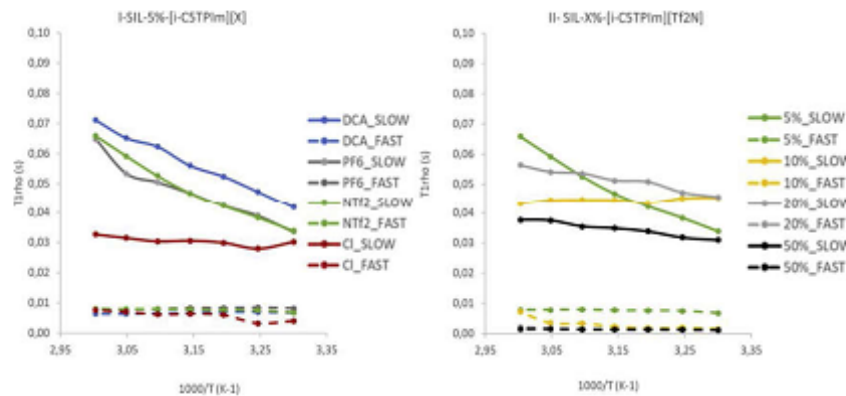


Fig. 5. ^1H T₂ρ of SIL-5 %-[i-CTPIm][X] (I) and SIL-X%-[i-CTPIm][Ti₂N] (II).

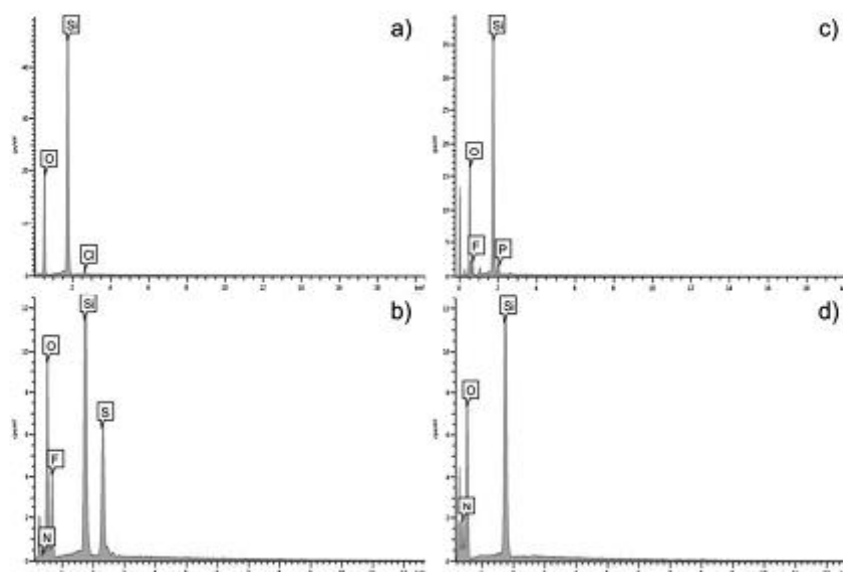


Fig. 6. EDS analysis from SILs before and after anion change: a) SIL-5 %-[i-C₄TPIm][Cl], b) SIL-5 %-[i-C₄TPIm][Tf₂N], c) SIL-5 %-[i-C₄TPIm][PF₆] and d) SIL-5 %-[i-C₄TPIm][DCA].

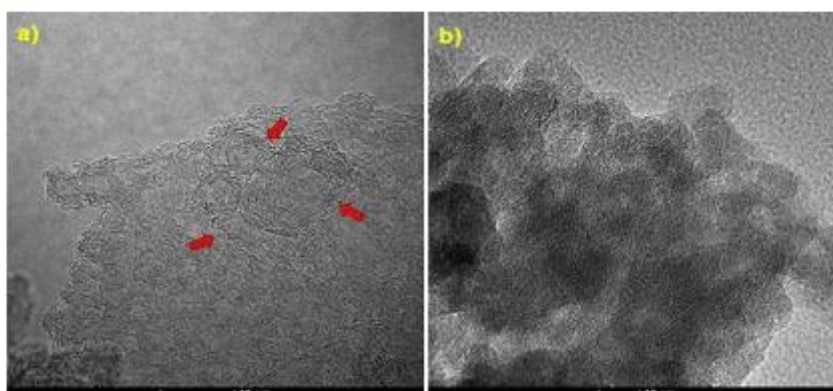


Fig. 7. TEM images: a) mesoporous silica, b) SIL-10 %-[i-C₄TPIm][Tf₂N].

superficially adsorbed ($T_{\text{onset}} = 48$ °C) and the second stage related to water present in the silica network ($T_{\text{onset}} = 262$ °C) [46]. After IL immobilization four thermal events are observed in all samples. The first mass loss stage with T_{onset} around 150 °C is attributed to moisture, the second one around 280 °C (T_{onset}) is related to IL organic fraction degradation, the third stage around 400 °C (T_{onset}) is associated with the anion degradation and the fourth stage above 400 °C (T_{onset}) attributed to silane groups bonded to silica support degradation [47,48]. The exchange of [Cl⁻] anion by [Tf₂N⁻], [DCA⁻] or [PF₆⁻] anions (Fig. 9c,d) maintain almost constant the samples thermal stability. However, small variations in the mass loss percentage of the third stage were observed. This behavior also evidences the successful exchange of [Cl⁻] anion by the anions [Tf₂N⁻], [DCA⁻] or [PF₆⁻]. IL immobilization increased residue percentage due to the organic fraction.

3.1. Cation's influence on CO₂ uptake and CO₂/N₂ selectivity of ILs immobilized mesoporous silica

Changes in IL cation structure such as alkyl side chain size or branching can modify ILs CO₂ solubility as reported in the literature [49–54]. In this work, the ILs [C₄TPIm][Cl] and [i-C₄TPIm][Cl] were selected for the evaluation of imidazolium cation alkyl chain effect on SILs CO₂ affinity and selectivity. CO₂ sorption capacity and CO₂/N₂ selectivity of SILs (SIL-15 %-[C₄TPIm][Cl] and SIL-15 %-[i-C₄TPIm][Cl]) compared to pristine mesoporous silica are presented in Table 3.

As seen in Table 3, CO₂ sorption capacity of sample SIL-15 %-[i-C₄TPIm][Cl] (66.20 ± 0.35 mg CO₂ g⁻¹) was slightly higher when compared to sample SIL-15 %-[C₄TPIm][Cl] (63.70 ± 1.47 mg CO₂ g⁻¹). However, in both cases, the CO₂ sorption capacity of the

Table 1
Textural properties and IL concentration (%) immobilized on the samples.

Sample	% (IL)**	S_{BET} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	V_p (cm^3)	P_p (nm)
Silica	—	487	0.75	2.69
SIL-15 %-[i-C ₅ TPIm][Cl]	13.18 ± 0.25	341	0.49	2.38
SIL-15 %-[i-C ₅ TPIm][Cl]	11.92 ± 0.48	365	0.53	2.72
SIL-20 %-[i-C ₅ TPIm][Cl]	29.80 ± 1.60	186	0.27	2.38
SIL-20 %-[i-C ₅ TPIm][Cl]	16.90 ± 0.74	173	0.24	2.39
SIL-10 %-[i-C ₅ TPIm][Cl]	5.0 ± 0.30	462	0.68	2.72
SIL-5 %-[i-C ₅ TPIm][Cl]	3.68 ± 0.83	461	0.68	2.71
SIL-50 %-[i-C ₅ TPIm][Tf ₂ N]	26.40 ± 0.04	157	0.21	1.69
IL-20 %-[i-C ₅ TPIm][Tf ₂ N]	19.72 ± 0.96	283	0.49	2.90
SIL-10 %-[i-C ₅ TPIm][Tf ₂ N]	6.5 ± 0.90	414	0.64	2.72
SIL-5 %-[i-C ₅ TPIm][Tf ₂ N]	3.78 ± 1.10	426	0.62	2.15

* S_{BET} : surface area, V_p : pore volume, P_p : pore size. **Determined by TGA.

Table 2
Textural properties of SILx with different anions.

Sample	% (IL)**	S_{BET} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	V_p (cm^3)	P_p (nm)
SIL-5 %-[i-C ₅ TPIm][Tf ₂ N]	3.78 ± 1.10	426	0.62	2.15
SIL-5 %-[i-C ₅ TPIm][PF ₆]	3.30 ± 0.14	380	0.57	2.10
SIL-5 %-[i-C ₅ TPIm][DCA]	2.35 ± 0.1	414	0.61	2.11

* S_{BET} : surface area, V_p : pore volume, P_p : pore size. **Determined by TGA.

mesoporous silica ($81.70 \pm 2.20 \text{ mg CO}_2 \text{ g}^{-1}$) decreased after IL immobilization. This behavior is probably associated with specific surface area and pore volume reduction after IL immobilization (see Table 1) [26,55]. The specific surface area ($487 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) and pore volume (0.75 cm^3) values of pure mesoporous silica were reduced after ILs immobilization. See, for example, sample SIL-15 %-[i-C₅TPIm][Cl] (specific

surface area of $341 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ and pore volume of 0.49 cm^3) and sample SIL-15 %-[i-C₅TPIm][Cl] (specific surface area of $365 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ and pore volume of 0.53 cm^3). Unlike the specific surface area, the selectivity CO_2/N_2 is improved when ILs are immobilized in mesoporous silica. Yet, the alkyl side chain plays an important role in CO_2/N_2 selectivity. Compare the selectivity of mesoporous silica (2.32 ± 0.4) with the selectivity of samples SIL-15 %-[i-C₅TPIm][Cl] containing a methyl group branching in the IL cation alkyl side chain (4.45 ± 0.82) and SIL-15 %-[i-C₅TPIm][Cl] (2.68 ± 0.50) without ramification in the IL cation alkyl side chain. The presence of branching in the IL cation side alkyl chain promotes higher free space for CO_2 molecules [49,52]. The specific surface area and pore volume values obtained for samples SIL-15 %-[i-C₅TPIm][Cl] and SIL-15 %-[i-C₅TPIm][Cl] were similar (see Table 1) corroborating that the improvement in CO_2/N_2 selectivity for sample SIL-15 %-[i-C₅TPIm][Cl] may be related to the presence of cation alkyl side chain branching.

3.2. Influence of immobilized ILs concentration and anion type on mesoporous silica CO_2 uptake capacity and CO_2/N_2 selectivity

The concentration of ILs immobilized on silica supports plays a role in CO_2 uptake capacity as well as gas mixtures selectivity [26]. ILs [i-C₅TPIm][Cl] and [i-C₅TPIm][Tf₂N] were immobilized on mesoporous silica in different concentrations (50, 20, 10 and 5 %) in order to evaluate the influence in CO_2 uptake capacity as well as CO_2/N_2 selectivity. The immobilized IL concentration plays an important role in the sorption capacity since the excess of IL can reduce the porosity of the support or fill its pores [56]. The ideal IL concentration to be immobilized in support varies according to their composition, specific surface area and both pore size and volume [57,58]. [Tf₂N]⁺ anion was chosen for the tests due to its high affinity and selectivity for the CO_2

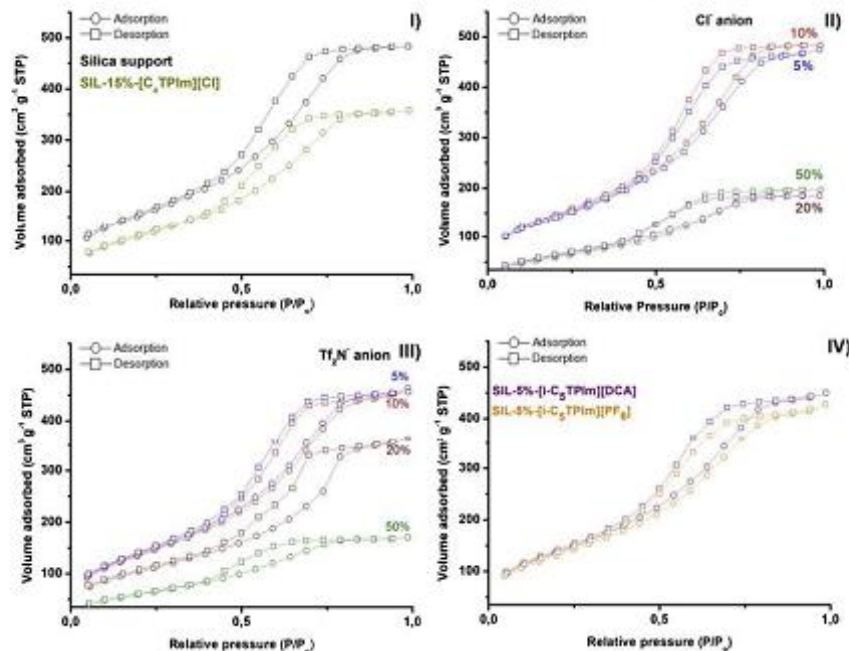


Fig. 8. N_2 adsorption/desorption isotherms. I) mesoporous silica and SIL-15 %-[i-C₅TPIm][Cl]; II) different concentrations of SIL-[i-C₅TPIm][Cl]; III) different concentrations of [i-C₅TPIm][Tf₂N] and IV) 5 % concentration of [i-C₅TPIm] cations with [DCA] and [PF₆] anions.

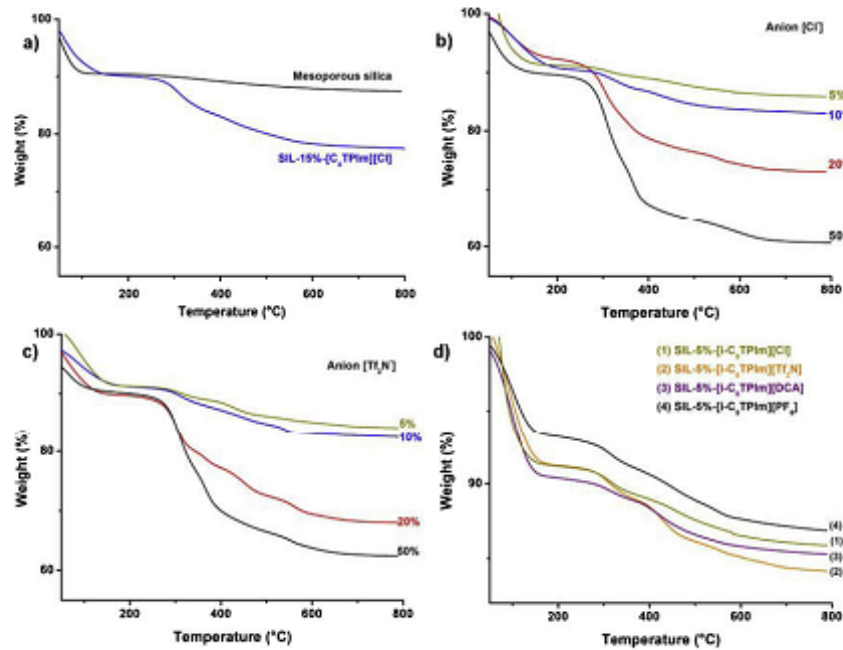


Fig. 9. SILs thermal stability: a) mesoporous silica and SIL-15 %-[i-C₅TPIm][Cl], b) different concentrations of [i-C₅TPIm][Cl], c) different concentrations of [i-C₅TPIm][Tf₂N] and d) SIL-5 %-[i-C₅TPIm] cation containing different anions.

Table 3
CO₂ sorption capacity and CO₂/N₂ selectivity of mesoporous silica and SILs samples.

Sample	CO ₂ sorption (mg CO ₂ g ⁻¹)	Selectivity CO ₂ /N ₂
silica	81.70 ± 2.20	2.32 ± 0.40
SIL-15 %-[i-C ₅ TPIm][Cl]	63.70 ± 1.47	2.68 ± 0.50
SIL-15 %-[i-C ₅ TPIm][Cl]	66.20 ± 0.35	4.45 ± 0.82

molecule [59–61] in order to compare to [Cl⁻] anion. After immobilization, the ILs molecules can be organized irregularly and first fill the support pores with a smaller size where the adsorption potential is higher [57]. As shown in Table 1, silica support specific surface area and pore volume decreased with increasing immobilized IL concentration. However, the type IV isotherm with hysteresis H1 characteristic of mesoporous solids was obtained for all samples (Fig. 8). The content of immobilized ILs and anion type changes samples CO₂ sorption capacity. Samples containing the [Cl⁻] anion present lower CO₂ sorption capacity when compared to the pristine support (81.70 ± 2.20 mg CO₂ g⁻¹), the immobilization of larger amounts of ILs containing the [Cl⁻] as anion, SIL-50 %-[i-C₅TPIm][Cl] (42.40 ± 0.70 mg CO₂ g⁻¹), decreases CO₂ sorption capacity in ~ 50 % when compared to pristine support. CO₂ sorption capacity is inverse to immobilized IL content. As can be observed for samples SIL-20 %-[i-C₅TPIm][Cl] (60.42 ± 0.35 mg CO₂ g⁻¹), SIL-10 %-[i-C₅TPIm][Cl] (60.63 ± 0.10 mg CO₂ g⁻¹) and SIL-5 %-[i-C₅TPIm][Cl] (67.50 ± 0.07 mg CO₂ g⁻¹). The best CO₂ sorption capacity was achieved for a sample containing 5 % of immobilized IL but yet lower when compared to the pristine support (81.70 ± 2.20 mg CO₂ g⁻¹). When [Tf₂N⁻] is used as anion the same trend is observed but the CO₂ sorption capacity is superior when compared to results obtained when [Cl⁻] is used as an anion (see Table 4). This behavior may

Table 4
Properties of SIL in different concentrations for [Cl⁻] and [Tf₂N⁻] anion.

Sample	CO ₂ sorption (mg CO ₂ g ⁻¹)	Selectivity CO ₂ /N ₂
Silica	81.70 ± 2.20	2.32 ± 0.40
SIL-50 %-[i-C ₅ TPIm][Cl]	42.40 ± 0.70	4.82 ± 0.40
SIL-20 %-[i-C ₅ TPIm][Cl]	60.42 ± 0.35	3.20 ± 0.23
SIL-10 %-[i-C ₅ TPIm][Cl]	60.63 ± 0.10	4.34 ± 0.49
SIL-5 %-[i-C ₅ TPIm][Cl]	67.50 ± 0.07	3.80 ± 0.12
SIL-50 %-[i-C ₅ TPIm][Tf ₂ N]	63.86 ± 0.93	4.53 ± 0.50
SIL-20 %-[i-C ₅ TPIm][Tf ₂ N]	62.60 ± 1.00	4.34 ± 0.20
SIL-10 %-[i-C ₅ TPIm][Tf ₂ N]	69.38 ± 0.69	4.38 ± 0.24
SIL-5 %-[i-C ₅ TPIm][Tf ₂ N]	79.50 ± 0.70	4.30 ± 0.70

^aS_{mes}: surface area, V_p: pore volume, P_p: pore size.

be associated with the affinity of [Tf₂N⁻] anion by the CO₂ molecule [59–61]. The higher CO₂ sorption capacity achieved when [Tf₂N⁻] was used as anion was obtained for sample SIL-5 %-[i-C₅TPIm][Tf₂N] (79.50 ± 0.70 mg CO₂ g⁻¹), similar when compared to pristine support. Immobilization of ILs in mesoporous silica improves CO₂/N₂ selectivity results for both anions when compared to pristine support. For immobilized ILs in concentrations of 50, 20 and 10 % the CO₂/N₂ selectivity is similar for both anions indicating that in high concentrations of IL there would be no benefits in the exchange of the [Cl⁻] by [Tf₂N⁻] (see Table 4). For IL concentration of 5 %, the sample SIL-5 %-[i-C₅TPIm][Tf₂N] (4.30 ± 0.70) presents a slight difference when compared to sample SIL-5 %-[i-C₅TPIm][Cl] (3.80 ± 0.12). Comparing the selectivity of sample SIL-5 %-[i-C₅TPIm][Tf₂N] with pristine mesoporous silica (2.32 ± 0.40) an increase in CO₂/N₂ selectivity of ~ 85 % was observed. The increase in CO₂/N₂ selectivity and the CO₂ sorption capacity value obtained for sample SIL-5 %-[i-C₅TPIm][Tf₂N] indicate that the IL immobilization in small percentages can promote a

selectivity improvement without compromising CO₂ sorption capacity. CO₂ sorption capacity and CO₂/N₂ selectivity of the SIL-5 %-[i-C₅TPIm][Tf₂N] sample are superior when compared to pristine silica support and similar to other samples described in literature under near CO₂ uptake tests conditions (P and T for sorption tests) but with higher IL content. The IL [P₆₆₀₁₄][Tritz] was immobilized (50 %) in SBA-15 silica and its CO₂ sorption capacity and CO₂/N₂ selectivity evaluated at -30 °C (29.7 mg CO₂ g⁻¹ and 0.75 respectively) [62]. IL [P₈₈₈₃][TFSI] was immobilized (10 %) in commercial silica gel and the CO₂ sorption capacity at 40 °C and 4 bar of CO₂ pressure (70.4 mg CO₂ g⁻¹) and its CO₂/N₂ selectivity were evaluated increasing 100 % the selectivity comparing with pristine support [63]. The immobilization of a low percentage of ILs combined with the [Tf₂N]⁻ anion can be economically favorable, due to the high production cost of ionic liquids that often prevents its application on a large scale [57,64,65]. Improvement of CO₂/N₂ selectivity is essential for designing new materials to be used in CO₂ separation from exhaust gases [66,67].

3.3. Influence of imidazolium-based ILs with different anions [PF₆⁻], [DCA⁻], and [Tf₂N⁻] immobilized on mesoporous silica supports in CO₂ uptake and CO₂/N₂ selectivity

The anion [Tf₂N⁻] presented the best CO₂ sorption and selectivity results at the theoretical concentration of 5 % of immobilized IL. Anions [PF₆⁻] and [DCA⁻] in low concentration (5 %) will also be evaluated. Fluorinated anions such as [Tf₂N⁻] and [PF₆⁻] combined with solid supports present potential to improve CO₂ sorption capacity and selectivity as described in literature [68,69]. ILs having [DCA⁻] as anion present lower viscosity values when compared to fluorinated anions [70]. This feature may facilitate the IL distribution over the support surface area. CO₂ sorption capacity for imidazolium ILs with these anions is reported in literature [70–73] in the following order [DCA⁻] < [PF₆⁻] < [Tf₂N⁻]. Textural data of mesoporous silica support after immobilization with the three different ionic liquid are presented in Table 2. Pore size and pore volume values are similar for all samples. Specific surface area for sample SIL-5 %-[i-C₅TPIm][PF₆] (380 m²g⁻¹) is lower when compared to samples SIL-5 %-[i-C₅TPIm][Tf₂N] (426 m²g⁻¹) and SIL-5 %-[i-C₅TPIm][DCA] (414 m²g⁻¹). The observed difference may be associated to the anion type. CO₂ sorption capacity and CO₂/N₂ selectivity at 45 °C are presented in Fig. 10. Sample SIL-5 %-[i-C₅TPIm][DCA] presented CO₂ sorption capacity of 74.50 ± 0.70 mg CO₂ g⁻¹, superior to that shown when [Cl⁻] was used as anion at the same IL concentration. The increase of CO₂ sorption capacity indicates the positive effect of the [DCA⁻] anion on the CO₂ sorption capacity. However, the samples with fluorinated anions presented superior performance (SIL-5 %-[i-C₅TPIm][PF₆] (78.90 ± 1.50 mg CO₂ g⁻¹) and SIL-5 %-[i-C₅TPIm][Tf₂N] (79.50 ± 0.70 mg CO₂ g⁻¹). The specific surface area of sample SIL-5

%-[i-C₅TPIm][PF₆] (380 m²g⁻¹) was the smallest whereas samples SIL-5 %-[i-C₅TPIm][Tf₂N] and SIL-5 %-[i-C₅TPIm][DCA] (414 m²g⁻¹) presented similar specific surface areas (Table 2). Nonetheless, all samples presented lower specific surface area values when compared to pristine mesoporous silica (487 m²g⁻¹). These results also indicate that although the SIL-5 %-[i-C₅TPIm][PF₆] (380 m²g⁻¹) sample presented a lower specific surface area, the presence of [PF₆⁻] anion compensated the reduction of the specific surface area due to the affinity of CO₂ with fluorinated anions [15,16,74,75]. CO₂ sorption capacity results were similar among the fluorinated anions ([PF₆⁻] or [Tf₂N⁻]) samples and the pristine mesoporous support. When CO₂/N₂ selectivity is evaluated the positive effect of anion exchange is seen in all samples regarding the selectivity of pristine mesoporous silica support (2.31 ± 0.40). The selectivity of samples SIL-5 %-[i-C₅TPIm][Tf₂N] (4.3 ± 0.70), SIL-5 %-[i-C₅TPIm][PF₆] (4.2 ± 0.20) and SIL-5 %-[i-C₅TPIm][DCA] (3.9 ± 0.30) are similar considering measurements deviation. Nevertheless, the CO₂ sorption capacity of fluorinated anion samples outperforms the [DCA⁻] anion performance.

Fig. 11 shows SEM images of mesoporous silica before and after ILs immobilization. Chemical immobilization of imidazolium-based ILs with different anions shows no changes in grain morphology observed on pure mesoporous silica. The low samples ILs content (Fig. 11 (b–c)) avoids grain agglomeration possibly contributing to sorption results observed for the samples.

Sorption/desorption tests were performed in order to evaluate the reusability of sample SIL-5 %-[i-C₅TPIm][Tf₂N] at 45 °C and 0.4 MPa. Fig. 12 shows five sorption/desorption tests using the same sample (SIL-5 %-[i-C₅TPIm][Tf₂N]). Adsorbed CO₂ was removed by heating (~70 °C) at the end of each sorption test. Results showed that sample CO₂ sorption capacity is maintained between recycling steps indicating material stability.

4. Conclusions

ILs [C₄TPIm][Cl] and [i-C₅TPIm][Cl] chemical immobilization on mesoporous silica support were performed. Obtained materials were fully characterized to ensure the IL immobilization and determine their textural properties. CO₂ and CO₂/N₂ sorption test in different concentrations of IL. [i-C₅TPIm][Cl] revealed that lower IL concentration results in higher CO₂ sorption capacity. Selectivity experiments with [C₄TPIm][Cl] and [i-C₅TPIm][Cl] evidenced that the presence of branching on the cation alkyl side chain increases CO₂/N₂ selectivity. Immobilization of ILs containing fluorinated anions ([PF₆⁻] and [Tf₂N⁻]) at low concentrations may also promote the improvement of the CO₂/N₂ selectivity without interfering with the CO₂ sorption capacity of the original support. CO₂ sorption capacity values shown by sample SIL-5 %-[i-C₅TPIm][Tf₂N] were close to the values obtained for the pristine mesoporous silica and their selectivity was more than twice when compared to the support. SIL-5 %-[i-C₅TPIm][PF₆] sample revealed similar CO₂ sorption capacity when compared to SIL-5 %-[i-C₅TPIm][Tf₂N]. Sample SIL-5 %-[i-C₅TPIm][DCA] that presented a lower CO₂ sorption capacity. Finally, recycle tests demonstrated that the SILs in mesoporous silica samples are stable providing a new option to be used in CO₂ capture processes.

CRediT authorship contribution statement

Rafael Duczinski: Conceptualization, Methodology, Investigation. Barbara B. Polessio: Methodology, Investigation. Franciele L. Bernard: Conceptualization, Investigation, Methodology. Henrique Z. Ferrari: Investigation, Validation. Pedro L. Almeida: Conceptualization, Methodology, Investigation. Marta C. Corvo: Conceptualization, Methodology, Investigation. Eurico J. Cabrita: Conceptualization, Methodology, Investigation. Sonia Menezes: Conceptualization, Investigation, Project administration, Funding acquisition. Sandra Einloft: Conceptualization, Methodology, Project

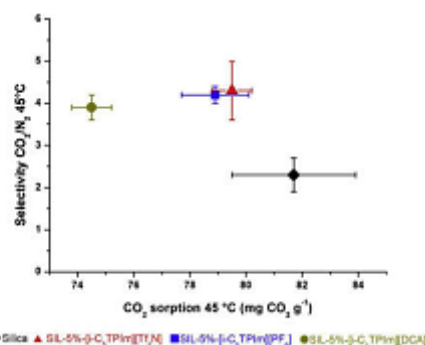


Fig. 10. CO₂ sorption and CO₂/N₂ selectivity of SIL-5 %-[i-C₅TPIm][x] samples with different anions.

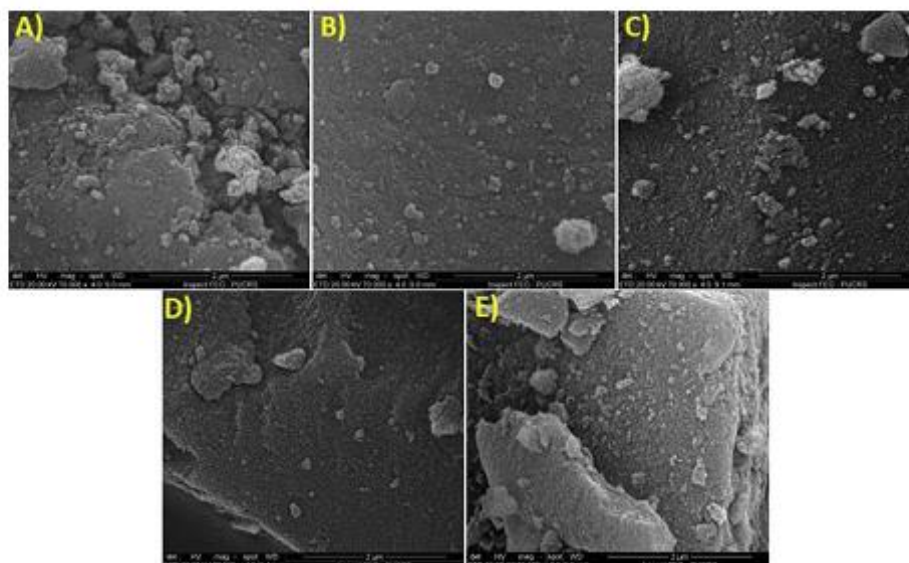


Fig. 11. SEM of samples: a) pristine mesoporous silica; b) SIL-5 %-[1-C₆TPIm][Cl]; c) SIL-5 %-[1-C₆TPIm][Tf₂N]; d) SIL-5 %-[1-C₆TPIm][PF₆] and e) SIL-5 %-[1-C₆TPIm][DCA]. Magnification 70.000 x.

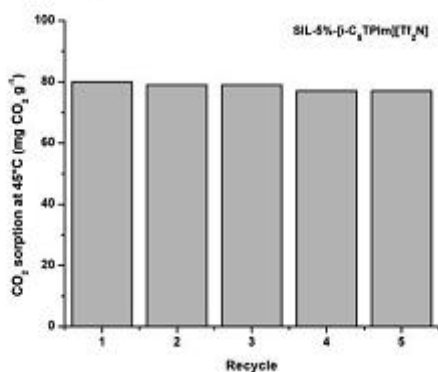


Fig. 12. CO₂ sorption capacity recycling tests at 45 °C and 0.4 MPa.

administration, Funding acquisition.

Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Acknowledgments

Rafael Duczinski and Barbara B. Polessio thanks CAPES; 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. This work was partially supported by Portuguese funding through FCT—Portuguese Foundation

for Science and Technology, Portugal, under the projects PTDC/QUI-QFI/31508/2017, PORG, and PTNMR (ROTERO/0031/2013; PINFRA/22161/2016), co-financed by FEDER through COMPETE 2020, Portugal, POCL and PORG and FCT through PIDDAC (POCI-01-0145-FEDER-007688; UID/CTM/50025/2019; and UID/Multi/04378/2019).

References

- [1] A.U. Maheswari, K. Palaniyandi, Carbon Dioxide Capture and Utilization by Alkanolamines in Deep Eutectic Solvent Medium, (2015), <https://doi.org/10.1021/acs.tcc.5b01818>.
- [2] Z. Chen, C. Yang, Y. Chen, B. Yu, J. Wu, K. Shi, Y. Zhou, Spatiotemporal variations of CO₂ emissions and their impact factors in China: a comparative analysis between the provincial and prefectural levels, *Appl. Energy* 233–234 (2018) 170–181, <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2018.10.050>.
- [3] Y. Wang, C. Zheng, Y. Wang, H. Chen, Y. Xu, Thermodynamic validation of double bond complexed ionic liquids for CO₂ capture, *J. Environ. Chem. Eng.* 7 (2019) 102774, <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.11.019>.
- [4] C. Dinca, N. Slave, A. Bodan, Benchmarking of the pre/post-combustion chemical absorption for the CO₂ capture, *J. Energy Inst.* 91 (2018) 445–456, <https://doi.org/10.1016/j.joi.2017.01.008>.
- [5] B. Aghel, E. Heidaryan, S. Sahebi, M. Nazari, Optimization of monoethanolamine for CO₂ absorption in a microchannel reactor, *J. CO₂ Util.* 28 (2018) 264–273, <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2018.10.005>.
- [6] W.H. Tay, K.K. Lau, A.M. Shamir, High frequency ultrasonic-assisted chemical absorption of CO₂ using monoethanolamine (MEA), *Sep. Purif. Technol.* 183 (2017) 136–144, <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.03.068>.
- [7] T.E. Alameddine, E. Oko, M. Wang, Study of CO₂ removal in natural gas process using mixture of ionic liquid and MEA through process simulation, *Fuel* 236 (2019) 135–146, <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.08.152>.
- [8] S. Hyytiäinen, E. Steinhilber, N.E. Nils, U.S. Thiruprasan, A.K. Morken, L. Furumarsi, T. De Cazanove, E.A. Hamborg, Results from MEA amine plant corrosion processes at the CO₂Technology centre municipal, *Energy Procedia* 114 (2017) 1166–1178, <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.03.1280>.
- [9] A.A. Azmi, M.A.A. Abu, Mesoporous adsorbent for CO₂ capture application under mild condition: a review, *J. Environ. Chem. Eng.* 7 (2019) 103022, <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103022>.
- [10] S. Seo, L.D. Simoni, M. Ma, M.A. DeSilva, Y. Huang, M.A. Stadtherr, J.F. Brennecke, Phase-change ionic liquids for postcombustion CO₂ capture, *Energy Fuels* 28 (2014) 5968–5977, <https://doi.org/10.1021/ef501374x>.
- [11] M. Hashemi-Rahmani, M. Saei, F. Larachi, Ionic liquids for CO₂ capture: Development and progress, *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* 49 (2010) 315–322, <https://doi.org/10.1016/j.cep.2010.03.008>.

- [12] W. Zhang, L. Ye, J. Jiang, CO₂ capture with complex absorbent of ionic liquid, surfactant and water, *J. Environ. Chem. Eng.* 3 (2015) 227–232, <https://doi.org/10.1016/j.jece.2014.07.020>.
- [13] L. Zhu, L. Guo, Z. Zhang, J. Chen, S. Zhang, The preparation of supported ionic liquids (SILs) and their application in rare metals separation, *Sci. China Chem.* 55 (2012) 1479–1487, <https://doi.org/10.1007/s11426-012-4632-8>.
- [14] L.A. Blanchard, Z. Gu, J.F. Brennecke, High-pressure phase behavior of ionic liquid / CO₂ systems, *J. Phys. Chem. B* 105 (2001) 2437–2444, <https://doi.org/10.1021/jp003309d>.
- [15] J.L. Anthony, J.L. Anderson, E.J. Maginn, J.F. Brennecke, Anion effects on gas solubility in ionic liquids, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 6366–6374, <https://doi.org/10.1021/jp046404d>.
- [16] C. Cadena, J.L. Anthony, J.K. Shah, T.L. Morrow, J.F. Brennecke, E.J. Maginn, Why is CO₂ so soluble in imidazolium-based ionic liquids? *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 5300–5308, <https://doi.org/10.1021/jp039615x>.
- [17] E.I. Privalova, P. Mikš-Arvela, D.Y. Morzin, J.P. Mikkola, Capturing CO₂: conventional versus ionic-liquid based technologies, *Russ. Chem. Rev.* 81 (2012) 425–457, <https://doi.org/10.1070/RC2012v81n05ABRH004288>.
- [18] J.L. Anthony, E.J. Maginn, J.F. Brennecke, Solubilities and thermodynamic properties of gases in the ionic liquid 1-n-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate, *J. Phys. Chem. B* 106 (2002) 7315–7320, <https://doi.org/10.1021/jp020631a>.
- [19] J.F. Brennecke, B.E. Garban, Ionic liquids for CO₂ capture and emission reduction, *J. Phys. Chem. Lett.* 1 (2010) 3459–3464, <https://doi.org/10.1021/jz1014828>.
- [20] F.L. Bernard, D.M. Rodrigues, B.B. Poleso, A.J. Donato, M. Seferin, V.V. Chaban, F.D. Vecchia, S. Einloft, New cellulose based ionic compounds as low-cost sorbents for CO₂ capture, *Fluid Phase Equilib.* 149 (2016) 133–138, <https://doi.org/10.1016/j.fluproc.2016.04.014>.
- [21] F.L. Bernard, R.B. Duzinski, M.F. Rojas, M.C.C. Fialho, L.A. Carreira, V.V. Chaban, F.D. Vecchia, S. Einloft, Cellulose based poly(ionic liquids): tuning cation-anion interaction to improve carbon dioxide sorption, *Fuel* 211 (2018) 76–85, <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.09.057>.
- [22] G. Severa, K. Bethune, R. Rocheleau, S. Higgins, SO₂ sorption by activated carbon supported ionic liquids under simulated atmospheric conditions, *Chem. Eng. J.* 265 (2015) 245–258, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.12.051>.
- [23] M.S. Raja Shukran, A.R. Noedin, C.D. Wilfred, The improvement of activated carbon as CO₂ adsorbent with supported amine functionalized ionic liquids, *J. Environ. Chem. Eng.* 7 (2019) 103319, <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103319>.
- [24] K. Huang, F. Liu, J.F. Fan, S. Dai, Open and hierarchical carbon framework with ultrahigh pore volume for efficient capture of carbon dioxide, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 10 (2018) 36961–36968, <https://doi.org/10.1021/acsami.8b12182>.
- [25] H.L. Peng, J.B. Zhang, J.Y. Zhang, F.Y. Zhong, P.K. Wu, K. He, P. Fan, F. Liu, Chitosan-derived mesoporous carbon with ultrahigh pore volume for amine impregnation and highly efficient CO₂ capture, *Chem. Eng. J.* 359 (2019) 1159–1165, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.11.064>.
- [26] R. Duzinski, F. Bernard, M. Rojas, E. Duarte, V. Chaban, F.D. Vecchia, S. Meneses, S. Einloft, Waste derived MCM-41 supported IL for CO₂/CH₄ separation, *J. Nat. Gas Sci. Eng.* 54 (2018) 54–64, <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2018.03.028>.
- [27] F. Liu, K. Huang, L. Jiang, Promoted adsorption of CO₂ on amine-impregnated adsorbents by functionalized ionic liquids, *AIChE J.* 64 (2018) 3671–3680, <https://doi.org/10.1002/aic.16333>.
- [28] F. Akti, Using of Modified SBA-15 Mesoporous Silica Materials for CO₂ Capture, pp. 123–137, https://doi.org/10.4018/978-1-6225-1379-5_ch007.
- [29] A. Andronova, J. Storch, M. Trajka, Z. Wagner, M. Bendova, P. Huson, Branched and cyclic alkyl groups in imidazolium-based ionic liquids: molecular organization and physico-chemical properties, *Fluid Phase Equilib.* 371 (2014) 43–49, <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2014.03.004>.
- [30] H. Li, T. Zhang, S. Yuan, S. Tang, MCM-36 zeolites tailored with acidic ionic liquid to regulate adsorption properties of isobutane and 1-butene, *Chin. J. Chem. Eng.* 24 (2016) 1703–1711, <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2016.05.033>.
- [31] A. Ying, H. Hou, S. Liu, G. Chen, J. Yang, S. Xu, Ionic modified tbd supported on magnetic nanoparticles: a highly efficient and recoverable catalyst for organic transformations, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 4 (2016) 625–632, <https://doi.org/10.1021/acscchemeng.5b01757>.
- [32] B. Karimi, M. Khorasani, F. Bakhtshandeh Rostami, D. Elhamifar, H. Vahid, Tungstate supported on periodic mesoporous organosilica with imidazolium framework as an efficient and recyclable catalyst for the selective oxidation of sulfides, *Chempluschem* 08 (2015) 990–995, <https://doi.org/10.1002/cplu.201500010>.
- [33] F.J. Hernández-Fernández, A.P. de los Ríos, F. Tomás-Alonso, D. Gómez, G. Villora, Improvement in the separation efficiency of transesterification reaction compounds by the use of supported ionic liquid membranes based on the dicyanamide anion, *Desalination* 244 (2009) 123–129, <https://doi.org/10.1016/j.desal.2008.04.041>.
- [34] H. Steur, H. Rouault, C.C. Santini, Y. Chauvin, A silver and water free metathesis reaction: a route to ionic liquids, *Green Chem.* 15 (2013) 1341–1347, <https://doi.org/10.1039/c3gc37034h>.
- [35] A.V. Ferdikaki, O.C. Vangelis, G.N. Karamitakis, K.L. Stefanopoulos, K.G. Beltsios, P. Alexandridis, N.K. Kanellopoulos, G.E. Romanos, Ionic liquid-modified F127 Porous Materials for Gas Separation and Heterogeneous Catalysis, (2012).
- [36] W.J. Koros, D.R. Paul, Design considerations for measurement of gas sorption in polymers by pressure decay, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* 14 (1976) 1903–1907, <https://doi.org/10.1002/pol.1976.180141014>.
- [37] F.L. Bernard, B.B. Poleso, F.W. Gobalchini, V.V. Chaban, J.F. Do Nascimento, F. Dalla Vecchia, S. Einloft, Hybrid alkoxysilano-functionalized urethano-imido-based poly(ionic liquids) as a new platform for carbon dioxide capture, *Energy Fuels* 31 (2017) 9840–9849, <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b02027>.
- [38] W. Span, R. Wagner, A new EOS for CO₂ covering the fluid region from the triple point temperature to 1100K at pressures up to 800MPa, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 25 (1996) 1509–1596, <https://doi.org/10.1063/1.555991>.
- [39] M. Fernández-Rojas, L. Pacheco Miranda, A. Martínez-Romero, E. Pradilla Quintana, F. Bernard, S. Einloft, L.A. Carreira-Díaz, New bio-composites based on castor oil polyurethanes foams and ionic liquids for CO₂ capture, *Fluid Phase Equilib.* 452 (2017) 103–112, <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2017.08.026>.
- [40] A. Azimi, M. Mirzaei, Experimental evaluation and thermodynamic modeling of hydrate selectivity in separation of CO₂ and CH₄, *Chem. Eng. Res. Des.* 111 (2016) 262–268, <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2016.05.005>.
- [41] I.L. Soares, M.B. Tavares, A.L.R.B. e Silva, A.G.M. Feio, Carbon-13 solid state NMR techniques to evaluate the morphology of PP/TiO₂Sb₂S₆ composites, *Mater. Sci. Appl. Chem.* 07 (2016) 20–25, <https://doi.org/10.4236/msa.2016.71003>.
- [42] J.P. Korb, Nuclear magnetic relaxation of liquids in porous media, *New J. Phys.* 13 (2011), <https://doi.org/10.1088/1367-2630/13/3/035016>.
- [43] K. Jin, T. Zhang, J. Ji, M. Zhang, Y. Zhang, S. Yang, Functionalization of MCM-22 by dual acidic ionic liquid and its paraffin adsorption modulation properties, *Ind. Eng. Chem. Res.* 54 (2015) 164–170, <https://doi.org/10.1021/acs5043271>.
- [44] V. Hiremath, A.H. Jadhav, H. Lee, S. Kwon, J.G. Seo, Highly reversible CO₂ capture using amino acid functionalized ionic liquids immobilized on mesoporous silica, *Chem. Eng. J.* 287 (2016) 602–617, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.11.075>.
- [45] M. Thommes, K. Kaneko, A.V. Neimark, J.P. Olivier, F. Rodriguez-Reinos, J. Rouquerol, K.S.W. Sing, Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report), *Pure Appl. Chem.* 87 (2015) 1051–1069, <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>.
- [46] F.K. Jal, M. Sudarshan, A. Saha, S. Patel, B.K. Mishra, Synthesis and characterization of nanofibers prepared by precipitation method, *Colloids Surfaces A Physicochem. Int. J. Pavement Eng. Appl. Technol.* 240 (2004) 173–178, <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2004.03.021>.
- [47] V. Dugas, Y. Chevalier, Chemical reactions in dense monolayers: in situ thermal cleavage of grafted esters for preparation of solid surfaces functionalized with carboxylic acids, *Langmuir* 27 (2011) 14188–14200, <https://doi.org/10.1021/la202943h>.
- [48] S.A. Kulkarni, S.B. Ogale, K.P. Vijayamohan, Tuning the hydrophobic properties of silica particles by surface silylation using mixed self-assembled monolayers, *J. Colloid Interface Sci.* 318 (2008) 372–379, <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2007.11.012>.
- [49] D. Valencia-Marquez, A. Flores-Tlacuahuac, R. Vasquez-Medrano, An optimization approach for CO₂ capture using ionic liquids, *J. Clean. Prod.* 168 (2017) 1652–1667, <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.11.054>.
- [50] M. Xiao, H. Liu, H. Gao, W. Oton, Z. Liang, CO₂ capture with hybrid adsorbents of low viscosity imidazolium-based ionic liquids and amine, *Appl. Energy* 235 (2019) 315–319, <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2018.10.103>.
- [51] T. Nonthamatin, A. Henni, C. Saitan, Densities and low pressure solubilities of carbon dioxide in five promising ionic liquids, *RSC Adv.* 4 (2014) 7566–7578, <https://doi.org/10.1039/c3ra46339g>.
- [52] M. Seferin, M.C. Corvo, J. Sardiña, J. Dupont, S. Einloft, G. Maria, S.C. Meneses, E.J. Cabeira, T. Casimiro, A rational approach to CO₂ capture by imidazolium ionic liquids: tuning CO₂ solubility by cation alkyl branching, *ChemSusChem* 8 (2015) 1935–1946, <https://doi.org/10.1002/cssc.201501014>.
- [53] L. Xue, E. Gurung, G. Tamas, Y.P. Koh, M. Shadack, S.L. Simon, M. Marzocelli, E.L. Queisser, Effect of alkyl chain branching on physicochemical properties of imidazolium-based ionic liquids, *J. Chem. Eng. Data* 61 (2016) 1078–1091, <https://doi.org/10.1021/acs.jced.5b00658>.
- [54] F.K. Chong, V. Aridjappan, D.K.S. Ng, D.C.Y. Foo, P.T. Eljack, M. Athilan, N.G. Chemmangattuvilappil, Design of ionic liquid as carbon capture solvent for a bioenergy system: integration of bioenergy and carbon capture systems, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 5 (2017) 5241–5252, <https://doi.org/10.1021/acscchemeng.7b00589>.
- [55] J. Ren, L. Wu, B.-G. Li, 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 (2012) 7901–7909, <https://doi.org/10.1021/ie2028415>.
- [56] F. Kinoshita, T. Su, Y. Xie, G. Ma, H. Wang, J. Li, High pressure adsorption of CO₂ on MCM-41 grafted with quaternary ammonium ionic liquids, *Chem. Eng. J.* 326 (2017) 831–838, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.05.173>.
- [57] J. Ren, Z. Li, Y. Chen, Z. Yang, X. Lu, Supported ionic liquid sorbents for CO₂ capture from simulated flue-gas, *Chin. J. Chem. Eng.* 26 (2018) 2377–2384, <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2018.04.025>.
- [58] Y. Uehara, D. Karimi, N. Mahimpey, CO₂ adsorption using amino acid ionic liquid-impregnated mesoporous silica sorbents with different textural properties, *Microporous Mesoporous Mater.* 278 (2019) 378–386, <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2019.01.011>.
- [59] W. Jeffrey Horne, M.S. Shannon, J.E. Bara, Correlating fractional free volume to CO₂selectivity in [Rimim][Tf2N] ionic liquids, *J. Chem. Thermodyn.* 77 (2014) 190–196, <https://doi.org/10.1016/j.jct.2014.03.012>.
- [60] Y. Ma, J. Gao, Y. Wang, J. Hu, P. Gu, Ionic liquid-based CO₂ capture in power plants for low carbon emissions, *Int. J. Greenh. Gas Control* 75 (2018) 134–139, <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2018.05.025>.
- [61] C. Moya, M. Gonzalez-Miquel, F. Rodriguez, A. Soto, H. Rodriguez, J. Palomar, Non-ideal behavior of ionic liquid mixtures to enhance CO₂ capture, *Fluid Phase Equilib.* 450 (2017) 175–183, <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2017.07.014>.
- [62] J. Cheng, Y. Li, L. Hu, J. Liu, J. Zhou, K. Cen, CO₂ absorption and diffusion in ionic liquid [P 66614][Tf2N] modified molecular sieves SBA-15 with various pore lengths, *Fuel Process. Technol.* 172 (2018) 216–224, <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2018.04.014>.

- 2017.12.022.
- [63] J. Zhu, B. He, J. Huang, C. Li, T. Ren, Effect of immobilization methods and the pore structure on CO₂ separation performance in silica-supported ionic liquids, *Micro porous Mesoporous Mater.* 260 (2018) 190–200, <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2017.10.035>.
- [64] R. Santiago, J. Lemus, D. Moreno, C. Moya, M. Larriva, N. Alonso-Morales, M.A. Gilarranz, J.J. Rodríguez, J. Palomar, From kinetics to equilibrium control in CO₂ capture columns using Encapsulated Ionic Liquids (ENILs), *Chem. Eng. J.* 348 (2018) 661–668, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.05.029>.
- [65] T. Zhao, X. Zhang, Z. Tu, Y. Wu, X. Hu, Low-viscosity diamino protic ionic liquids with fluorite-substituted phosfonic anions for improving CO₂ reversible capture, *J. Mol. Liq.* 268 (2018) 617–624, <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.07.096>.
- [66] B. Saikumar, G. Arthanareeswaran, A.F. Ismail, Recent progress in ionic liquid membranes for gas separation, *J. Mol. Liq.* 266 (2018) 336–341, <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.08.081>.
- [67] Y.F. Liu, Q.Q. Xu, P. Cai, M.Y. Zhen, X.Y. Wang, J.Z. Yin, Effects of operating parameters and ionic liquid properties on fabrication of supported ionic liquid membranes based on mesoporous 1-M2D3 supports, *J. Membr. Sci.* 545 (2018) 176–184, <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2017.09.071>.
- [68] Z. Lei, C. Dai, W. Song, Adsorptive absorption: a preliminary experimental and modeling study on CO₂ solubility, *Chem. Eng. Sci.* 127 (2015) 260–268, <https://doi.org/10.1021/jf5047464>.
- [69] D. Kodama, K. Sato, M. Watanabe, T. Sugawara, T. Makino, M. Kanakubo, Density, viscosity, and CO₂ solubility in the ionic liquid mixtures of [bmim][PF₆] and [bmim][TfSA] w 313.15 K, *J. Chem. Eng. Data* 63 (2018) 1036–1043, <https://doi.org/10.1021/acs.jced.7b02766>.
- [70] P. Sharma, S. Do Park, K.T. Park, S.C. Nam, S.E. Jeong, Y. Il Yoon, I.H. Bae, Solubility of carbon dioxide in amine-functionalized ionic liquids: role of the anions, *Chem. Eng. J.* 193–194 (2012) 267–275, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.04.013>.
- [71] W.L. Theo, J.S. Lim, H. Hashim, A.A. Mustafa, W.S. Ho, Review of pre-combustion capture and ionic liquid in carbon capture and storage, *Appl. Energy* 183 (2016) 1633–1663, <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2016.09.103>.
- [72] M. Kilhin, A. Sedarman, What determines CO₂ solubility in ionic liquids? A molecular simulation study, *J. Phys. Chem. B* 119 (2015) 10066–10078, <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b09674>.
- [73] M. Zoubek, A. Henni, Experimental and thermodynamic study of CO₂ solubility in protic [TF₂N] and [CN] ionic liquids, *Fluid Phase Equilib.* 376 (2014) 22–30, <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2014.05.021>.
- [74] L.C. Torre, I.M. Marrucho, Ionic liquid-based materials: a platform to design engineered CO₂ separation membranes, *Chem. Soc. Rev.* 45 (2016) 2785–2824, <https://doi.org/10.1039/C5CS00510H>.
- [75] M. Ramdin, T.W. De Laat, T.J.H. Vlaspolder, State-of-the-art of CO₂ capture with ionic liquids, *Ind. Eng. Chem. Res.* 51 (2012) 8149–8177, <https://doi.org/10.1021/ie3003705>.

5.2. Encapsulamento de LIs em polímero acrílico

Os resultados sobre encapsulamento de LIs em polímero acrílico serão discutidos com base no artigo intitulado “ *Separation of CO₂/N₂ mixtures by new IL/Acrylic polymer microcapsules designed by a one-step suspension-based polymerization encapsulation process* ”, submetido ao periódico científico “ *Journal of Environmental Chemical Engineering* ” e que se encontra atualmente em fase de revisão pela revista. O encapsulamento dos LIs [emim][Tf₂N] e [emim][TfO] foi realizado produzindo microcápsulas com parede formada por polímero acrílico e núcleo composto por um dos LIs. O polímero acrílico utilizado como parede das microcápsulas foi polimerizado por exposição a luz UV ($\lambda = 365$ nm). O método de encapsulamento utilizado foi a polimerização em suspensão, que foi adaptada para facilitar o processo de produção de microcápsulas. Os LIs foram encapsulados nas concentrações teóricas de 15 %, 30 % e 40 %, a morfologia das microcápsulas foi avaliada por FESEM e a eficiência de encapsulamento por teste de extração com acetona. O encapsulamento em suspensão é realizado em etapa única, uma solução com os monômeros do polímero acrílico e o líquido iônico formam uma mistura heterogênea com óleo de parafina. Durante a agitação as microcápsulas são formadas ficando separadas entre si devido a presença do óleo parafínico, em seguida o material formado é exposto a luz uv que realizada a cura do polímero. A capacidade de sorção de CO₂ foi avaliada incluindo teste de reciclo para verificar se a capacidade de sorção é mantida após vários ciclos de sorção e dessorção de CO₂. A Seletividade em relação ao CO₂/N₂ foi determinada e discutida em uma análise envolvendo também teor de LI (%) encapsulado, capacidade de sorção e morfologia para a seleção da microcápsula com a melhor relação entre tipo de LI e concentração.

1 **Separation of CO₂/N₂ mixtures by new IL/Acrylic polymer microcapsules**
2 **designed by a one-step suspension-based polymerization encapsulation**
3 **process**

4 Rafael Duczinski^{1,2}, Barbara B. Polesso^{1,2}, Evandro Duarte^{1,2}, Franciele L. Bernard¹,
5 Vitaly V. Chaban³, Sandra Einloft^{1,2*}

6 ¹School of Technology - Pontifical Catholic University of Rio Grande do Sul – PUCRS, Av. Ipiranga,
7 6681, Building 30 – room 101.08, zip code 90619-900, Porto Alegre - Brazil

8 ²Post-Graduation Program in Materials Engineering and Technology – Pontifical Catholic University of
9 Rio Grande do Sul – PUCRS, Brazil

10 ³Yerevan State University, Yerevan 0025, Armenia

11 *einloft@pucrs.br

12

13 **Abstract**

14 A one-step simplified suspension-based polymerization process for ionic liquids (ILs)
15 ([emim][TfO] and [emim][Tf₂N]) encapsulation was developed. Acrylic photoreactive
16 monomers were cured using UV-365 light during the encapsulation process forming
17 the capsule shell. The acetone extraction test confirmed IL encapsulation proving a
18 high encapsulation efficiency for all samples (>80%). For capsules produced with
19 lower IL content, a homogeneous morphology was observed when compared to
20 capsules with higher IL content. Suspension polymerization produced microcapsules
21 presenting polynuclear morphology, as seen in TEM analysis. CO₂ sorption ability and
22 CO₂/N₂ selectivity of the produced capsules were superior when compared to pristine
23 shell material. Capsule stability was proved by submitting the samples to several
24 sorption/desorption cycles. [emim][TfO] microcapsules with low ILs concentration
25 presented superior CO₂ sorption results, 53 ± 0.9 mgCO₂.g⁻¹ (4 bar at 45 °C), and
26 CO₂/N₂ selectivity, 4.5 ± 0.2, compared to [emim][Tf₂N] microcapsules. The
27 improvement in sorption capacity of [emim][TfO] microcapsules was greater than 50
28 % in comparison with the pristine shell material. Electronic structure modeling
29 corroborated the experimental results proving that [emim][TfO] is better to separate
30 CO₂/N₂ thanks to three electron-rich oxygens.

31

32 **1. INTRODUÇÃO**

33 are being reported and discussed over the years by the scientific community. There is
1 34 a consensus pointing to the burning of fossil fuels as the main source of carbon dioxide
2 35 (CO₂) emissions, intensifying the greenhouse effect and heating the planet. [3,4].
3
4 36 Compared to the pre-industrial period, CO₂ concentration in the atmosphere is
5 37 currently 47% higher [5]. CO₂ emission from the burning of fossil fuels for energy
6
7 38 generation handles about 60% of the greenhouse effect [6]. EU member countries and
8
9 39 China, for example, plan to achieve CO₂ neutrality by 2050 and 2060 respectively [7–
10
11 40 9]. These targets aim to limit the increase in the earth's average temperature to 1.5 to
12
13 41 2 °C compared to the pre-industrial period [6,9]. To achieve these goals, using fossil
14
15 42 fuels for energy generation, demands the creation of efficient and economically viable
16
17 43 technologies for CO₂ capture and storage (CCS) or capture and utilization (CCU)
18
19 44 [7,8,10].
20
21
22
23
24

25 45
26
27 46 CCS technologies are divided into pre-combustion, post-combustion and oxy-
28
29 47 combustion. Each technology presents characteristics CO₂ content and pressure
30
31 48 being the CO₂ separation process defined by these parameters [7,9,11]. The CO₂
32
33 49 separation carried out using chemical absorption in amines aqueous solutions is the
34
35 50 benchmark technology to date. Capture plants with amine solutions have high
36
37 51 selectivity and their integration into industrial processes, compared to other
38
39 52 technologies under development, is simpler [5]. The main aqueous amine solutions
40
41 53 used in industry are monoethanolamine (MEA), diethanolamine (DEA),
42
43 54 triethanolamine (TEA) and methyldiethanolamine (MDEA). [12,13]. However,
44
45 55 chemical absorption with amines leads to major problems such as equipment
46
47 56 corrosion, evaporation losses, and thermal and chemical degradation. The high
48
49 57 energy penalty during the solvent regeneration step reduces capture plant efficiency
50
51 58 [7,9].
52
53
54
55
56
57
58
59
60

61 59
62
63 60 CO₂ separation by physical adsorption with solid adsorbents appears as an alternative
64
65 61 to amine-based chemical absorption presenting advantages such as adsorbent
62
63 62 stability, easy regeneration, low or no equipment corrosion, and lower CO₂
64
65 63 regeneration energy consumption [5,9,14]. The CO₂ adsorption heat varies between
66
67 64 25 kJ.mol⁻¹ and 50 kJ.mol⁻¹ while processes involving absorption with chemical
68
69 65

1 65 solvents is about 185 kJ.mol⁻¹ [9,14]. Several kinds of solid adsorbents evaluated for
2 66 CO₂ capture are described in the literature, such as zeolites, silica, MOFs, carbon-
3 67 based materials, natural clays, alumina, and polymers. [13,15]. Porous solid
4 68 adsorbents have high specific surface area and pore volume contributing to CO₂
5 69 capture. Nevertheless, some inconveniences as low moisture tolerance, low CO₂
6 70 affinity and loss of adsorption capacity at elevated temperatures are also described
7 71 [13,16].
8
9
10
11
12
13
14
15

16 72
17 73 Ionic liquids (ILs) are an alternative for CO₂ capture processes. RTILs are liquid
18 74 solvents below 100 °C of temperature and formed by an organic cation and an organic
19 75 or inorganic anion [12,17]. ILs have drawn great attention in recent years for
20 76 application in CO₂ capture due to their unique properties such as high affinity for the
21 77 CO₂ molecule, thermal stability, low vapor pressure, low flammability, and selectivity
22 78 for CO₂ in the presence of gases such as N₂ and CH₄ [7,17,18]. The use of ILs for CO₂
23 79 capture in industrial plants needs to overcome problems related to their high viscosity
24 80 making their handling difficult, besides the high cost and the slow CO₂
25 81 adsorption/desorption kinetics [7,17]. Literature describes a portfolio of options to
26 82 make it possible to use ILs in large-scale processes for CO₂ capture, including the
27 83 production of polymer micro and nanocapsules containing ILs.[19,20]. Yet, physical
28 84 and chemical immobilization of IL in solid supports, such as silica, activated carbon,
29 85 zeolites, alumina and MOFs [21–23], poly(ionic liquid) synthesis [24,25], IL
30 86 encapsulation in silica[19], carbon [20] and polymers [12,26], are some examples of
31 87 technologies under development to enable ILs industrial applications. The use of
32 88 encapsulated ILs for application in CO₂ capture is still scarce in the literature. However,
33 89 several techniques have been described in the literature for capsule production for
34 90 different industrial applications. The main technics are microfluids, suspension
35 91 polymerization, phase inversion, and interfacial polymerization [27–30]. The use of
36 92 microcapsules to capture gases, such as CO₂, increases the contact area between
37 93 the sorbent and the CO₂ appearing as a good option to further improve the process
38 94 [31].
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65

96 A simplified procedure for the ILs encapsulation, based on the suspension
1 97 polymerization technique, was described in this work. Yet, the influence of different
2 98 fluorinated anions on the encapsulation process was evaluated. The ILs [emim][TfO]
3 99 and [emim][Tf₂N] were encapsulated at theoretical concentrations of 15%, 30% and
4 100 40%. The microcapsules shell material was synthesized during encapsulation using a
5 101 photoreactive acrylic polymer under ultraviolet light. The microcapsules production
6 102 process using the methodology proposed in this work occurs in only one-step. The
7 103 encapsulation efficiency was evaluated as a function of the anion type and the amount
8 104 of encapsulated IL. CO₂ sorption capacity and CO₂/N₂ selectivity for the produced
9 105 capsules were evaluated as well.
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20

21 107 2. MATERIALS AND METHODS

22 108 23 109 2.1. Reagents

24
25 110 1-methylimidazole (≥99% Sigma Aldrich), 1-bromoethane (98% Sigma Aldrich),
26 111 bis(trifluoromethylsulfonyl)imide lithium salt (99,5% Sigma Aldrich), acetonitrile (Sigma
27 112 Aldrich), pentane (98% Sigma Aldrich), 3-[Tris(trimethylsiloxy)]propyl methacrylate
28 113 (*SiTRIS*, 98% Sigma Aldrich), trimethylolpropane trimethacrylate (*TMPTMA*, Sigma
29 114 Aldrich), 2-hydroxy-2-methylpropiophenone (D-1173, 97% Sigma Aldrich), 1-ethyl-3-
30 115 methylimidazolium trifluoromethanesulfonate ([emim][TfO]) (≥ 98% Sigma Aldrich),
31 116 paraffin oil (Sigma Aldrich) and acetone.
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41

42 117 43 118 2.2. [emim][Tf₂N] synthesis:

44
45 119 1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide ([emim][Tf₂N]) RTIL was
46 120 synthesized following procedures adapted from literature[32–34]. Firstly, 1-
47 121 methylimidazole was dissolved in acetonitrile using a three-necked flask, then an
48 122 excess of 1-bromoethane was added (molar ratio 1:1.5, respectively). The mixture was
49 123 stirred under reflux for 24h under N₂ atmosphere. The 1-ethyl-3-methylimidazolium
50 124 bromide ([emim][Br]) was filtered, and volatile material was removed under vacuum
51 125 (~10⁻³ mbar). [emim][Br] and bis(trifluoromethylsulfonyl)imide lithium salt were added
52 126 in a three-necked flask and dissolved using distilled water. The mixture was kept under
53 127 stirring over 24h in room temperature. The two phases were separated in a separatory
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65

128 funnel. The lower phase, containing the [emim][Tf₂N], was washed with distilled water
1 129 several times and dried under vacuum. The structure of the RTILs were confirmed by
2
3
4 130 Nuclear Magnetic Resonance, [emim][Br]: H¹ NMR (400 MHz, CDCl₃) δ ppm: 1.57 (t,
5 131 3H), 4.11 (s, 3H), 4.42 (q, 2H), 7.56 (s, 2H), 10.2 (s, 1H). [emim][Tf₂N] δ ppm: 1.48 (t,
6 132 3H), 3.96 (s, 3H), 4.16 (m, 2H), 7.19 (s, 1H), 7.35 (s, 1H) and 8.52 (s, 1H).
7
8
9

10 133

11 134 2.3. Microcapsules synthesis:

12 135 The microcapsules were produced by the suspension synthesis method. Initially, the
13
14 136 ideal ratio between SiTRIS, TMPTMA and the photoinitiator D-1173 was determined
15
16 137 in order to prepare a photoreactive solution and in the ultraviolet light (UV-365, λ: 365
17
18 138 nm) presence form the shell microcapsules. In an Eppendorf tube were added 0.69
19
20 139 mmol, 4.37 mmol and 2.11 mmol of SiTRIS, TMPTMA and D-1173, respectively. The
21
22 140 solution was stirred in a vortex mixer (2000 RPM) for 2 minutes and then kept away
23
24 141 from light. A small sample of the solution was exposed to UV-365 light to confirm its
25
26 142 photoreactivity, as seen in Figure 1. The encapsulation process shown in Figure 2 was
27
28 143 carried out by adding in a test tube the ILs theoretical mass, the photoreactive solution,
29
30 144 and the paraffin oil. The tube is vortexed for 5 minutes until capsules formation in the
31
32 145 paraffin oil suspension. Then, the capsules are exposed to UV-365 light for a period
33
34 146 of 5 to 7 minutes until the capsule shell is fully cured. The formed capsules are washed
35
36 147 in pentane to remove the paraffin oil and then dried in an oven at 45 °C. Capsules with
37
38 148 theoretical concentrations of 15%, 30% and 40% were synthesized using the RTILs
39
40 149 [emim][TfO] and [emim][Tf₂N], Figure 3.
41

42
43 150

44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65

161 The Bruker Avance DRX-400 spectrometer operating at 400 MHz was used to record
 162 the ¹H Nuclear Magnetic Resonance (NMR) spectra. FTIR spectra were recorded on
 163 a Parkin-Elmer Spectrum 100 spectrometer in universal attenuated total reflectance
 164 (UATR) mode. Energy dispersion mapping X-ray spectrometry (EDS), Field emission
 165 scanning electron microscopy (FESEM) were performed using a FEI Inspect F50
 166 equipment in secondary electrons mode. Particle size data were determined using
 167 ImageJ software. Transmission electron microscopy (TEM) was carried out using a
 168 Tecnai G2 T20 FEI operating at 200kV. The ImageJ software was used in capsule
 169 size measurement. Microcapsules thermal properties was assessed by differential
 170 scanning calorimetry (DSC) using a TA Instrument Q20 in the range from -90 °C to 40
 171 °C at a heating rate of 10 °C.min⁻¹ under N₂ atmosphere. The acetone extraction
 172 method was used to determine the microcapsules core content following literature
 173 procedures [12,35]. The mass of the accurately weighed dry microcapsules was
 174 recorded, and then the microcapsules were fully soaked in acetone for 72h being the
 175 acetone solvent replaced every 24h. Then, after drying the shell was weighed. The %
 176 of encapsulated IL was calculated following the equation 1.

$$177 \quad \%IL_{encapsulated} = \frac{w_1 - w_2}{w_1} \times 100 \quad (\text{Eq. 1})$$

178 Where, m₁ = dry microcapsules mass weighed;

179 m₂ = dry microcapsules mass after extraction in acetone

180

181 2.5. CO₂ experiments

182 CO₂ sorption capacity, sorption/desorption and selectivity (CO₂/N₂) tests were
 183 performed following the procedures described for our group [12,17,25,36] based on
 184 the pressure-decay technique using dual-chamber gas sorption, shown in Figure 4.

185

50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65

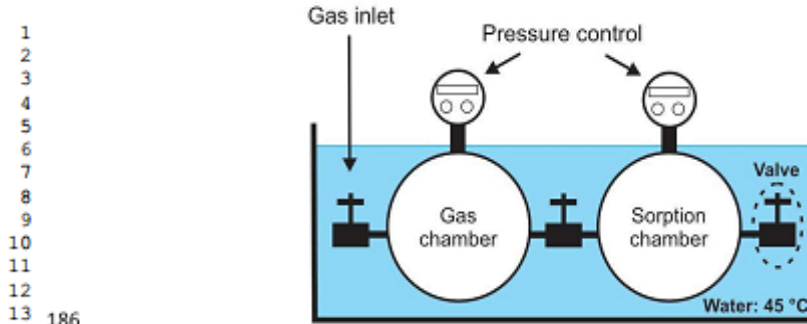


Figure 4. Sorption cell

2.5.1. CO₂ sorption measurements

The experiments were carried out in triplicate in a gas sorption cell (Figure 3) with previously degassed (70 °C for 2h) samples ($W_s \approx 1\text{g}$). CO₂ sorption measurements were carried out at 45°C and 0.4 MPa. The CO₂ sorption capacity ($W_{CO_2/g}$) was calculated by equations 2 and 3.

$$n_{CO_2} = \frac{p_i V_{gc}}{Z(p_i, T_i) RT_i} - \frac{p_{eq}(V_t - V_s)}{Z(p_{eq}, T_{eq}) RT_{eq}}, \quad (\text{Eq. 2})$$

$$W_{CO_2.g^{-1}} = \frac{n_{CO_2} M}{w_s}, \quad (\text{Eq. 3})$$

Where n is the number of mols, P_i and T_i are the pressure and temperature in the gas chamber, V_{gc} is the volume of gas chamber, P_{eq} and T_{eq} are the pressure and temperature at equilibrium in the sorption chamber, V_s is the volume of the sample, V_t is the total volume of the sorption chamber, Z is compressibility factor for the pure gas calculated by Span-Wagner equations-of-state for CO₂ [37].

2.5.2. Sorption and desorption tests

203 Five CO₂ sorption/desorption cycles were performed in ILs microcapsule sample. CO₂
204 sorption was evaluated at 45°C and 0.4 MPa with desorption following each cycle using
205 heating 70 °C during 2h.

206

207 2.5.3. CO₂/N₂ selectivity

208 The selectivity tests were carried out at 45°C and 2 MPa with previously degassed
209 samples ($W_s \approx 1\text{g}$; 70 °C; 2h) using a binary mixture (15.89 mol % of CO₂ and N₂
210 balance). CO₂ selectivity over N₂ was calculated following the Equation 4

$$211 \quad S = \frac{X_{\text{CO}_2}/Y_{\text{CO}_2}}{X_{\text{N}_2}/Y_{\text{N}_2}}, \text{ (Eq. 4)}$$

212 Where X_{CO_2} and X_{N_2} are molar fractions of CO₂ and N₂ in sample phase and Y_{CO_2} and
213 Y_{N_2} are molar fractions of CO₂ and N₂ in gas phase, respectively.

214 |

215 2.5.4. Electronic-Structure Modeling

216 The electronic structures of the simulated systems were solved using the M11 hybrid
217 density functional theory (DFT) [38]. The M11 model represents an approximation to
218 the exchange-correlation energy functional that combines a certain portion of exact
219 exchange from a Hartree-Fock calculation and a certain portion of the exchange-
220 correlation energy from other sources. The chosen functional incorporates an
221 attractive fraction of the van der Waals interactions. It is, therefore, suitable to
222 accurately investigate non-covalent binding in systems that comprise several
223 molecules of various polarities.

224 The atom-centered split-valence double-zeta polarized basis set was used to
225 represent hydrogen, carbon, nitrogen, oxygen, fluorine, and sulfur atoms. The wave
226 function was optimized iteratively according to the self-consistent field until the energy
227 convergence criterion, 10⁻⁸ Hartree was attained. The geometries of the systems were
228 optimized by minimizing all components of forces acting on atoms according to the
229 rational function optimization algorithm. The following geometry convergence criteria
230 were employed: 120 kJ nm⁻¹ for maximum force, 80 kJ nm⁻¹ for root-mean-squared

231 force, $1.8 \cdot 10^{-3}$ nm for maximum displacement, and $1.2 \cdot 10^{-3}$ nm root-mean-squared
232 displacement.

233 The reported binding energies were corrected for basis set superposition error through
234 the counterpoise methodology. A few lowest-energy stationary points of each system
235 were used to obtain and compare binding energies for various ion-molecular
236 configurations. The analysis of vibrational frequencies was used to ensure that the
237 chosen stationary points do not represent transition states. The partial electrostatic
238 charges localized on every atom were computed according to the Merz-Singh-Kollman
239 methodology.

240 The comprehensive scans of the potential energy surfaces of the simulated systems
241 were performed according to the following methodology [39,40]. One hundred
242 immediate molecular configurations were obtained from PM7-MD simulations [41–44]
243 at 400 K. Each of these configurations was optimized to remove an effect of thermal
244 energy. The optimized geometries were arranged according to their potential energies.
245 The lowest-energy configuration of each system was considered to be its global
246 minimum. Several essentially different local minimum structures were used as initial
247 guesses in hybrid DFT calculations as described above.

248 Each electronic-structure calculation used eight processor cores. GAMESS 2020 was
249 used to conduct DFT calculations [45]. MOPAC 2016 (<http://openmopac.net>) was
250 used to conduct semiempirical calculations. PM7-MD 1.7 was used to simulate
251 dynamics at a finite temperature [46]. GMSEARCH 2.0 was used to scan potential
252 energy surfaces. Gabedit 2.5 was used to prepare initial Z-matrices and visualize
253 ultimate ion-molecular geometries [47].

254

255 **3. RESULTS AND DISCUSSION**

256

257 Suspension polymerization allows the synthesis of microcapsules with uniform shell
258 diameter and thickness [28]. Yet, the combination of different ILs in the core and
259 polymers to form the shell can be explored resulting in capsules with different
260 properties [48,49]. Acrylic polymers are permeable to gases such as O₂ and CO₂
261 besides an adjustable structure producing hardness and hydrophobicity to the

262 microcapsules [48]. ILs [emim][TfO] and [emim][Tf₂N] are known to have affinity for
 263 CO₂ molecules, besides being miscible in the curing solution containing the monomers
 264 for the microcapsules shell formation [50]. The synthesis method via suspension
 265 polymerization used in this work was performed in a one-step simplified way
 266 evaluating the potential of this technique to be used to produce capsules for CO₂
 267 capture processes.

268

269 3.1. Acetone test

270 The ILs [emim][Tf₂N] and [emim][TfO] were encapsulated with theoretical values of 15,
 271 30 and 40% of IL regarding the microcapsule weight. The acetone extraction test was
 272 used to determine the encapsulation efficiency in relation to the theoretical amount.
 273 Table 1 shows the results for each sample. The IL encapsulation was inferior when
 274 compared to the theoretical concentration. However, the encapsulation efficiency for
 275 all samples remained above 80%. The IL [emim][TfO] encapsulation efficiency
 276 [emim][TfO] was above 85% for [all samples](#) at different IL concentrations.

277

278 [Table 1. Encapsulation information.](#)

Sample	Ionic liquid (IL)	Theoretical value for IL encapsulation (%)	IL true encapsulated (%)	Encapsulation efficiency (%)
M15-Tf ₂ N	[emim][Tf ₂ N]	15	12.3 ± 0.3	82.0
M30-Tf ₂ N		30	25.2 ± 0.5	84.0
M40-Tf ₂ N		40	33.6 ± 0.4	83.5
M15-TfO	[emim][TfO]	15	13.0 ± 0.6	86.7
M30-TfO		30	26.5 ± 0.2	88.3
M40-TfO		40	35.7 ± 0.5	89.2

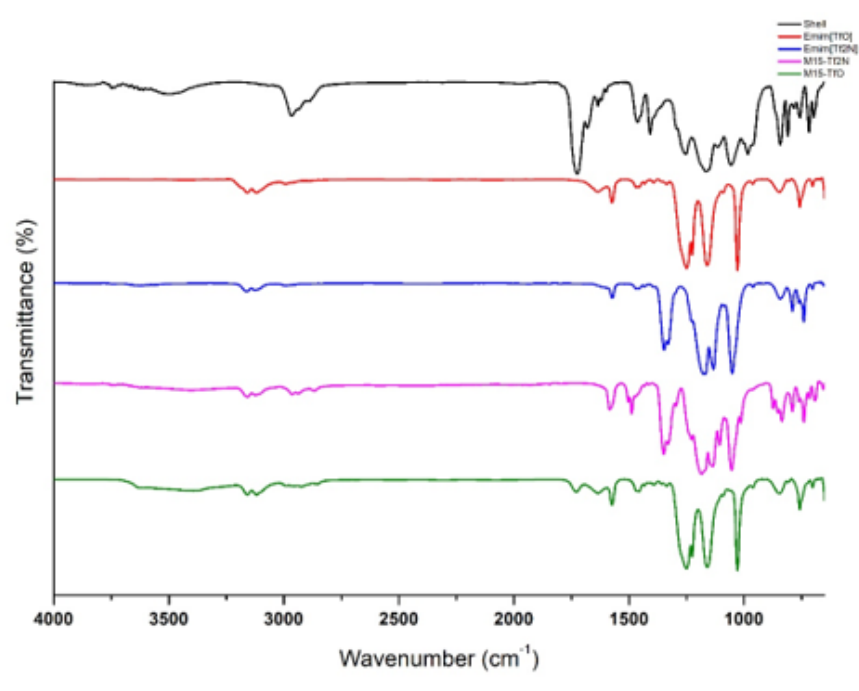
279

280

281

282 3.2. FTIR analysis

283 Figure 4 presents the FTIR spectra of the ILs [emim][Tf₂N] and [emim][TfO], the
284 pristine shell and the IL encapsulated samples. For the IL [emim][Tf₂N] the bands at
285 3200 – 2800 cm⁻¹ are attributed to the C-H stretching vibration, at 1574 cm⁻¹ C-N
286 symmetric and asymmetric stretching of imidazolium ring, and the band at 1347 cm⁻¹
287 and 1171 – 1050 cm⁻¹ to O=S=O asymmetric and symmetric stretching. The band at
288 788-739cm⁻¹ is attributed to the group S-N-S, characteristic of the [Tf₂N⁻] anion [51,52].
289 For the IL [emim][TfO], the band at 3200 – 3000 cm⁻¹ is attributed to the C-H stretching
290 vibration, at 1636 cm⁻¹ the characteristic band of [CF₃SO₃], at 1574 cm⁻¹ C-N
291 symmetric and asymmetric stretching of imidazolium ring, at 1250 – 1150 cm⁻¹
292 O=S=O symmetric stretching, at 1026 cm⁻¹ SO₃ symmetric stretching, and 756 cm⁻¹
293 CF₃ symmetric deformation [51–53]. For the pristine acrylic shell, the band at 3496 cm⁻¹
294 ¹ is attributed to C=O overtone stretching mode, at 2965 cm⁻¹ to CH₃-O symmetric
295 stretching from the ester group, at 1726 cm⁻¹ an intense band attributed to C=O, at
296 1464 cm⁻¹ and 1412 cm⁻¹ asymmetric bending CH₃ and bending CH₂ vibration modes,
297 respectively, at 1253 cm⁻¹ asymmetric stretching vibration C-O-C coupled with CH₃-O
298 vibration modes [36,54,55]. The microcapsules with a theoretical concentration of 15%
299 (m/m) of the ILs are shown in Figure 5 as an example confirming the ILs presence in
300 the microcapsules. The spectra of the samples M15-Tf₂N and M15-TfO present bands
301 in regions characteristic of the ILs and the shell acrylic polymer, indicating the
302 presence of ILs in the produced microcapsules.



303

304 Figure 5. FTIR of ILs [emim][Tf₂N] and [emim][TfO], pristine shell, and M15-Tf₂N and M15-TfO samples.

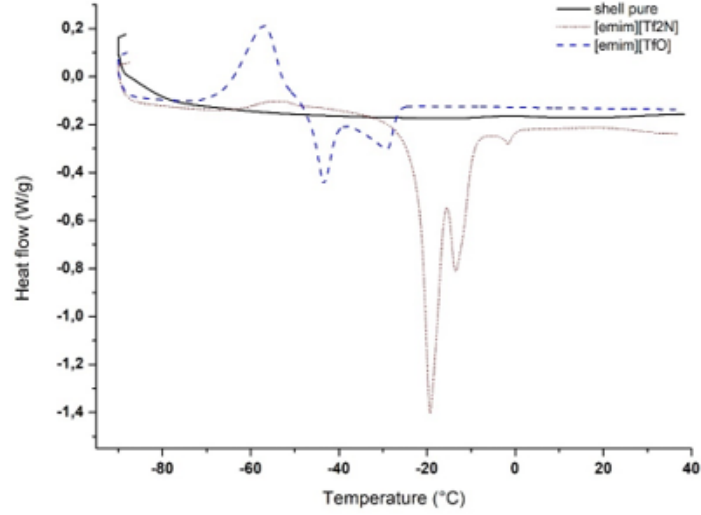
305

306

3.3. DSC analyses

307 The ILs used in the encapsulation process and a pristine sample of the shell material
 308 were evaluated by DSC (Figure 6). The IL [emim][Tf₂N] undergoes an endothermic
 309 melting event between $-31\text{ }^{\circ}\text{C}$ and $4\text{ }^{\circ}\text{C}$. The IL [emim][TfO] undergoes an exothermic
 310 crystallization process followed by a melting event in the temperature range between
 311 $-75\text{ }^{\circ}\text{C}$ and $-23\text{ }^{\circ}\text{C}$. Both ILs have no glass transition. The pristine microcapsules shell
 312 polymer is amorphous presenting no melting or crystallization event. The structure of
 313 the microcapsules containing ILs was also evaluated (Figure 7). The microcapsules
 314 containing the IL [emim][Tf₂N] (Figure 7) have an amorphous structure independent of
 315 encapsulated ILs percentage, while the microcapsules containing the IL [emim][TfO]
 316 (Figure 7) in the capsule core show melting peaks at temperatures of $-37\text{ }^{\circ}\text{C}$, $-24\text{ }^{\circ}\text{C}$
 317 and $-27\text{ }^{\circ}\text{C}$ for samples with a theoretical percentage of 15%, 30% and 40%,
 318 respectively. The shifts of melting peaks vary along with the increasing IL
 319 concentration in the microcapsules, possibly indicating a correlation between

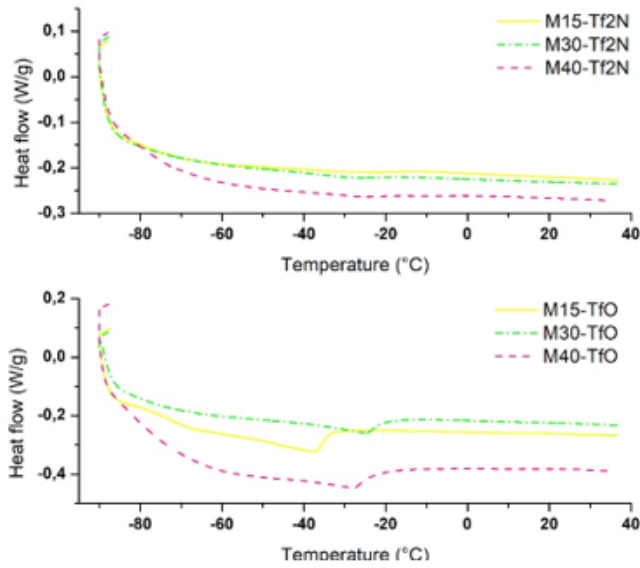
320 concentration and melt temperature. For the M15-TfO, M30-TfO and M40-TfO
 321 microcapsules, no thermal crystallization events were identified during the analysis.



322

323

Figure 6. DSC of samples [emim][Tf₂N] and [emim][TfO] and acrylic shell material



324

325

Figure 7. DSC of IL/acrylic polymer microcapsules

326

327 /

328 *3.4. TEM analysis*

329 Capsules morphology (ILs M15-TfO and M15-Tf2N) are seen in Figure 8. The M15-
330 TfO microcapsule (Figure 8A) has lighter areas spread throughout its structure. M15-
331 Tf2N (Figure 8B) has more evident nuclei with different size inside the same
332 microcapsule. The morphology showed by the samples suggest that the encapsulation
333 process is producing microcapsules with polynuclear morphology [56]. The
334 encapsulation process is responsible for polynuclear morphology formation as
335 described in literature. Ekanem and collaborators obtained dual core microcapsules
336 by varying the injection volumetric flow rate of solutions of the internal, intermediate,
337 and continuous phases using a glass capillary device [57]. Polynuclear microcapsules
338 with up to four nuclei can be obtained by varying the flow in a microfluidic device [58].
339 The presence of the various nuclei difficult microcapsule wall thickness evaluation. The
340 nuclei size is similar (see Figure 8), indicating a good dispersion of the IL within the
341 microcapsules.

342

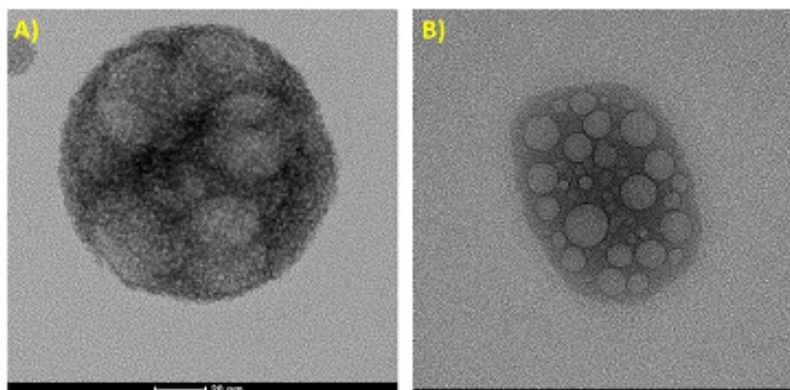


Figure 8. Typical microcapsule morphology: A) M15-TfO and B) M15-Tf2N.

3.5. CO₂ sorption and CO₂/N₂ selectivity analysis

CO₂ easily permeates acrylic polymers. This feature is important allowing the CO₂ permeation through the capsule shell to reach the IL present in the capsule core facilitating the adsorption. The desorption step is also facilitated by the shell permeation capacity [38]. Microcapsules CO₂ sorption capacity was evaluated as depicted in Figure 9. The sorption capacity of the pristine acrylic polymer used as shell was also evaluated presenting a CO₂ sorption capacity at 45 °C of $34 \pm 1.2 \text{ mgCO}_2 \cdot \text{g}^{-1}$ (Figure 9). The IL [emim][Tf₂N] concentration show no influence in CO₂ sorption capacity for samples M15-Tf₂N and M30-Tf₂N (compare $45 \pm 0.8 \text{ mgCO}_2 \cdot \text{g}^{-1}$ and $44.8 \pm 1.2 \text{ mgCO}_2 \cdot \text{g}^{-1}$, respectively). However, at higher concentrations, there is a slight increase in the sorption capacity ($49.2 \pm 1.1 \text{ mgCO}_2 \cdot \text{g}^{-1}$ for sample M40-Tf₂N). Comparing this value with the sorption capacity of the pristine shell material an increase in sorption capacity of 44.7% is observed. For the IL [emim][TfO] an opposite behavior was observed. M15-TfO presented a higher CO₂ sorption capacity (compare $53 \pm 0.9 \text{ mgCO}_2 \cdot \text{g}^{-1}$ with $41.4 \pm 1.4 \text{ mgCO}_2 \cdot \text{g}^{-1}$ (M30-TfO) and $47.3 \pm 1.3 \text{ mgCO}_2 \cdot \text{g}^{-1}$ (M40-TfO)). The sorption capacity for M15-TfO is about 56% higher compared to pristine shell material. The ILs concentration and morphology of microcapsules possibly influenced the obtained results. In literature the CO₂ solubility of [emim][TfO] is slightly smaller than [emim][Tf₂N], probably [emim][TfO] microcapsules morphology contributed to improving the sorption results. Sorption capacity of M15-TfO is higher when compared to microcapsules reported in the literature [49,50]. [bmim][Tf₂N]

1 328 polysulfone microcapsules containing metal oxide (Fe_2O_3) have been obtained and
2 329 the CO_2 sorption capacity is below $50 \text{ mgCO}_2\cdot\text{g}^{-1}$ at 0.4 MPa and 45°C [50]. The amino
3 330 acid-based ILs [bmim][GLY], [bmim][PRO] and [bmim][MET] after encapsulation in
4 331 hollow microcapsules presented a CO_2 sorption capacity of $49 \text{ mgCO}_2\cdot\text{g}^{-1}$, 38
5 332 $\text{mgCO}_2\cdot\text{g}^{-1}$ and $27 \text{ mgCO}_2\cdot\text{g}^{-1}$, respectively, as seen in CO_2 capture tests performed at
6 333 45°C and 0.5 MPa of pressure [49]. In summarizing, the best sorption results of the
7 334 present work were achieved with encapsulated ILs [emim][Tf₂N] with the highest ILs
8 335 concentration M40-Tf₂N, 33.6 % (w/w), (sorption capacity: $49.2 \pm 1.1 \text{ mgCO}_2\cdot\text{g}^{-1}$)
9 336 while the best sorption results for the microcapsules containing the ILs [emim][TfO]
10 337 was obtained for M15-TfO, 13% (w/w), (sorption capacity: $53 \pm 0.9 \text{ mgCO}_2\cdot\text{g}^{-1}$).

11 338 As previously seen, CO_2 sorption results indicate that good sorption values can be
12 339 achieved with capsules with low ILs concentrations (M15-TfO) and higher IL
13 340 concentrations (M40-Tf₂N). To further study microcapsule CO_2/N_2 selectivity samples
14 341 with lower and higher IL content were elected, as shown in Figure 8. The selectivity of
15 342 the pristine acrylic polymer (microcapsules shell material) was first evaluated ($2.3 \pm$
16 343 0.2). Samples M15-Tf₂N and M40-Tf₂N presented similar selectivity values, 3.9 ± 0.2
17 344 and 3.8 ± 0.15 , respectively. The lower IL content (12.3 w/w%) of sample M15-Tf₂N
18 345 makes it a good candidate for CO_2 capture taking into consideration the higher IL costs
19 346 compared to the acrylic-based shell. For CO_2 selectivity of microcapsules M15-TfO
20 347 (4.5 ± 0.2) and M40-TfO (3.3 ± 0.2), the same behavior observed for CO_2 sorption
21 348 capacity was repeated for CO_2/N_2 selectivity with the sample containing lower IL
22 349 content presenting the best performance. M15-TfO (13% (m/m)) presented the best
23 350 CO_2 sorption capacity ($53 \pm 0.9 \text{ mgCO}_2\cdot\text{g}^{-1}$) and selectivity (4.5 ± 0.2) among all
24 351 microcapsules evaluated in this work. When compared to the pristine acrylic shell the
25 352 selectivity of M15-TfO is 95% superior indicating the synergetic effect of the IL/Shell.

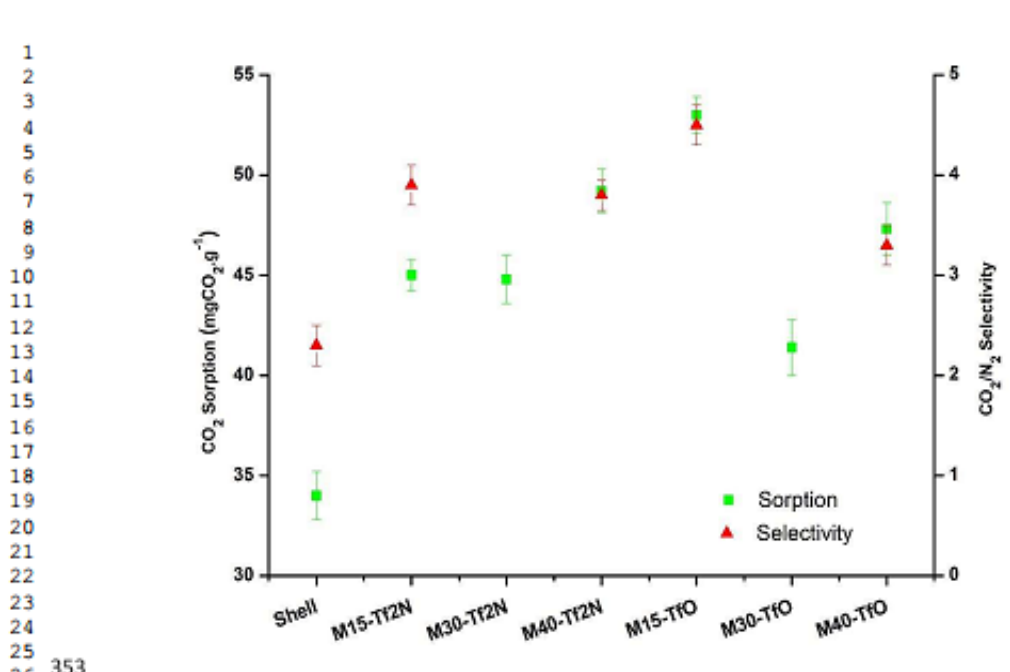


Figure 9. CO₂ sorption at 0.4 MPa and CO₂/N₂ selectivity at 2 MPa and 45 °C data.

3.6. FESEM and EDS analysis

Microcapsules morphology of samples containing lower and higher IL content was evaluated by FESEM and the composition by EDS. The M15-TfO (Figure 10) presents some regions with agglomerated microcapsules, however, well-defined and separated microcapsules prevail presenting an average particle size of 60 μm . Increasing IL content (M40-TfO) resulted in larger (diameter = 75 μm) and agglomerated microcapsules. This behavior is probably due to the higher IL content during the encapsulation step. M15-Tf2N (diameter = 80 μm) and M40-Tf2N (diameter = 57 μm) presented similar behaviors, resulting in well-formed microcapsules when using lower IL content. Microcapsules size and the IL content influence CO₂ sorption capacity indicating that samples combining a lower % of encapsulated IL and smaller particle diameter, as seen in the case of sample M15-TfO (53 \pm 0.9 mgCO₂.g⁻¹ and selectivity 4.5 \pm 0.2), provide better results. Microcapsules EDS analysis evidences the presence of fluorine and sulfur characteristic of the anions present in the ILs, indicating their effective encapsulation.

372

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65

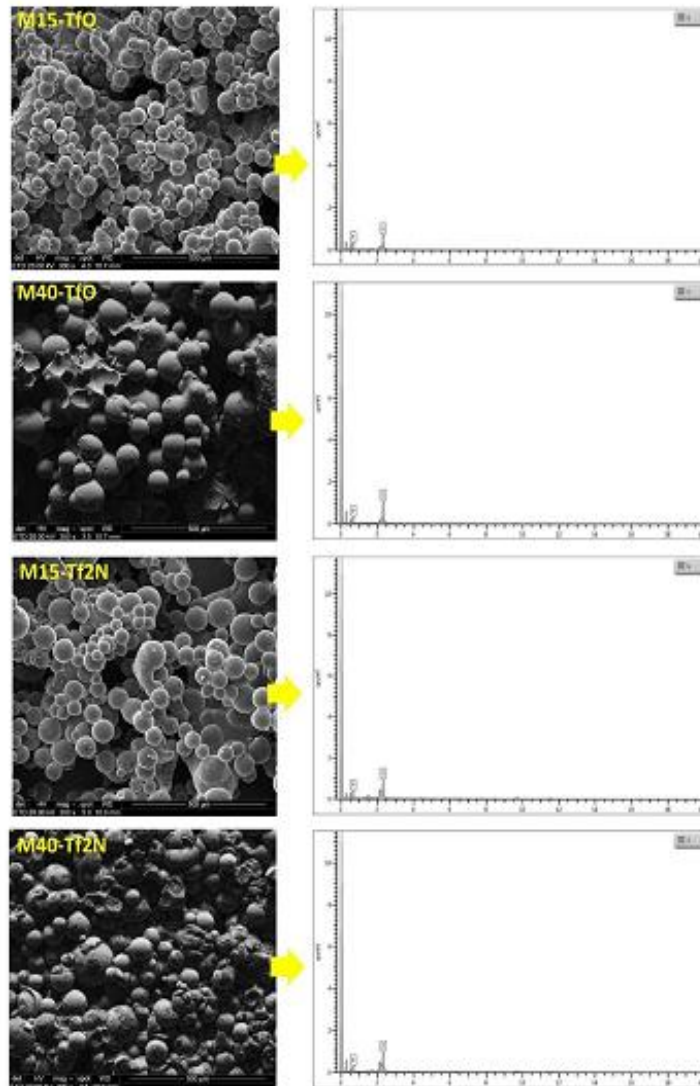
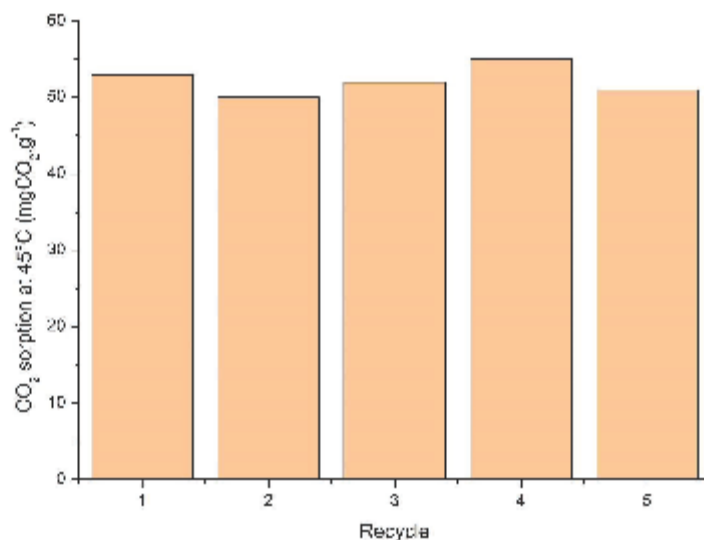


Figure 10. FESEM e EDS das microcápsulas com menor e maior concentração de Lis.

3.7. Sorption/desorption cycles tests

M15-TfO presented the best CO₂ sorption ability and CO₂/N₂ selectivity being selected to study sample stability during sorption/desorption cycles. Five sorption/desorption cycles were performed, and CO₂ sorption capacity was supported as seen in Figure



424

425

Figure 11. Sorption/desorption tests for M15-TfO.

426

427 3.8. DFT analysis

428 To rationalize the above-reported experimental results, we used electronic-structure
429 calculations. The systems consisted of one to four ion pairs, one CO₂ molecule, and
430 one N₂ molecule. Larger systems were used to verify the trends obtained for a single
431 ion pair. The goal of these simulations was to identify all stationary points located on
432 the respective potential energy surfaces that are responsible for gas adsorption by
433 ionic liquids [emim][Tf₂N] and [emim][TfO]. Both scavengers capture gases thanks to
434 the electrostatic attraction in the case of CO₂ and van der Waals attraction in the case
435 of N₂ (physisorption mechanisms). It is essential to *in silico* represent the same system
436 components as in the experiment since the competitive coordination of particles plays
437 a paramount role in the overall sorption. In particular, the Tf₂N and TfO anions and the
438 CO₂ molecule compete for the location in the vicinity of the intrinsically acidic hydrogen
439 atom in the imidazole ring, H-C2. Analogously, the emim cation competes with the
440 CO₂ molecule to appear in the stationary point corresponding to their coordinations by
441 one of the oxygen atoms (these binding sites are conventionally denoted as "OS") of
442 the employed anions. The exclusion of any above-mentioned elements from an

443 electronic-structure simulation would drastically alter the potential energy surface and
444 lead to biased results.

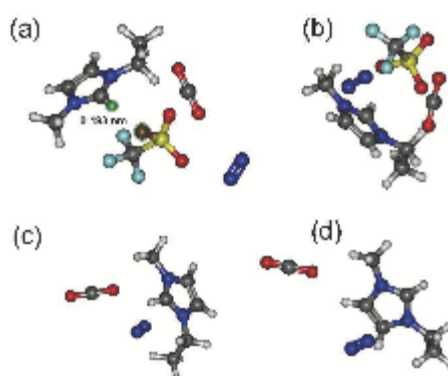
445 Dinitrogen is a notably thermodynamically stable and non-polar molecule. It possesses
446 a relatively large dispersion constant and can, therefore, adsorb on either non-polar
447 surfaces or surfaces with tight packing of atoms, e.g., activated carbon species. The
448 current simulations were used to probe the stationary points which correspond to the
449 adsorption of N_2 by [emim][Tf₂N] and [emim][TfO]. Since CO_2 and N_2 exhibit different
450 types of electronic density distribution, they are unlikely to compete for the same
451 binding sites.

452 Figure 12 depicts a series of ion-molecular configurations involving CO_2 , N_2 , and
453 [emim][TfO], whereas Table 2 provides certain descriptors of them. The cation-anion
454 coordination patterns dominate the potential energy surface and correspond to the
455 lowest formation enthalpies of the systems. This is rather expected because of the
456 well-known strong electrostatic attraction between the H(-C2) atom of emim and the
457 electron-rich sites of many anions. In the case of [emim][TfO], the H(C2)-OS spatial
458 correlation is seen. Consider the corresponding closest-approach cation-anion
459 distances of 0.207, 0.205, 0.185, 0.212, and 0.193 nm. Based on the lengths and the
460 obtuse C-H...O angles (103-139 degrees), all but the fourth one (distance of 0.214 nm
461 and angle of 84 degrees) out of the detected configurations are medium-strength
462 hydrogen bonds. The above-enumerated values were arranged according to the total
463 potential energy of the system. It is noteworthy that the tightest cation-anion
464 coordination does not necessarily correspond to the lowest overall potential energy.

465 Due to a strong cation-anion coupling exemplified above, the CO_2 molecule is unable
466 to coordinate an intrinsically acidic hydrogen atom in the imidazole ring. This result
467 once again underlines the principal incorrectness of earlier reports in which the
468 simulations did not include anion. To consider the imidazole hydrogen as a potential
469 adsorption site for CO_2 , a more weakly coordinating anion than TfO is urged. Instead
470 of imidazole hydrogen, we revealed that the sulfur-linked oxygen atoms of TfO hold
471 promise to attract the carbon atom of CO_2 via the interaction of their electric moments.
472 The C(CO_2)-O(TfO) distances equal 0.235, 0.233, 0.233, 0.231, and 0.285 nm
473 provided in the order of decreasing system standard formation enthalpies (Table 2).
474 Larger partial chargers on the oxygen atoms generally correlate with tighter

475 coordination of CO₂ in this region of space. We hereby conclude that the oxygen atoms
 476 of TfO represent primary drivers of CO₂ physisorption by [emim][TfO], whereas an
 477 anticipated role of [emim] appeared unreasonably overestimated.

478



479

480 Figure 12. The most representative ion-molecular configurations corresponding to the competitive
 481 sorption of CO₂ and N₂ by [emim][TfO]: (a) the cation-anion approach distance, $r(\text{O},$
 482 $\text{TfO-H,emim})=0.193 \text{ nm}$; (b) the global minimum configuration, $r(\text{cation-anion}) = 0.207 \text{ nm}$; (c) N₂ near
 483 the ethyl side chain of emim; (d) CO₂ and N₂ close to the cation. Note that all depicted configurations
 484 represent minima on the potential energy surface. Carbons are grey, hydrogens are white, nitrogens
 485 are blue, oxygens are red, fluorines are cyan, and sulfur is yellow.

486

487 Concerning N₂, we did not find any articulated adsorption site for this molecule. The
 488 inability of [emim][TfO] to capture N₂ sounds favorable for the applications of the
 489 proposed systems in gas separation. Dinitrogen locates 0.265 nm far from H(-C5) of
 490 the imidazole ring in the global minimum configuration. In state II with a standard
 491 system formation enthalpy of -1341 kJ/mol (see Table 2), the closest-approach
 492 distance between N₂ and [emim][TfO] amounts to 0.265 nm. Hereby dinitrogen locates
 493 near the oxygen atom of TfO and about 0.9 nm far from H(-C5). In other configurations,
 494 the location of N₂ in the vicinity of the trifluoromethyl moiety (N-F distance is 0.323 nm)
 495 was also detected. All the enumerated interactions are weak dispersion binding. The
 496 absence of one or two specific binding destinations for N₂ indicates an inability of
 497 [emim][TfO] to scavenge dinitrogen.

498

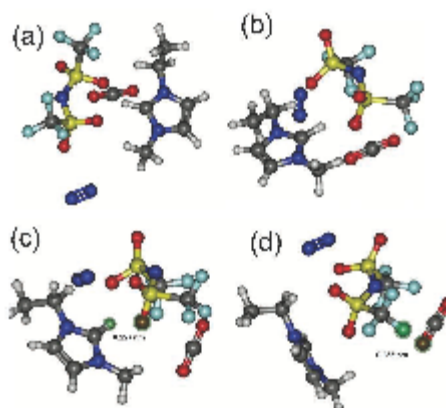
499 Table 2. The stationary points, their formation energies, gas adsorption energies, and selected
 500 electrostatic charges on the detected binding sites of [emim][TfO] and [emim][Tf₂N]. The energies are
 501 provided per mole of a CO₂/N₂ gas.

Ionic liquid	Point, #	H _{form} , kJ/mol	E _b (N ₂ -X) kJ/mol	E _b (CO ₂ -X) kJ/mol	q(H ₂), e	q(O)*, e	q(F)*, e
[emim][TfO]	I	-1346	3.05	29.8	+0.29	-0.59	-0.14
	II	-1341	2.22	28.5	+0.29	-0.62	-0.13
	III	-1334	1.42	27.4	+0.28	-0.59	-0.20
	IV	-1321	4.64	30.8	+0.29	-0.61	-0.16
	V	-1308	4.68	30.8	+0.29	-0.61	-0.16
[emim][Tf ₂ N]	I	-2128	5.94	23.3	+0.25	-0.56	-0.10
	II	-2124	12.7	22.6	-0.11	-0.47	-0.12
	III	-2120	12.8	22.0	-0.03	-0.50	-0.12
	IV	2116	10.7	22.4	+0.11	-0.53	-0.12
	V	-2108	6.15	16.7	+0.18	-0.58	-0.13
	VI	-2103	8.74	10.5	+0.22	-0.51	-0.14
	VII	-2074	8.28	12.0	+0.22	-0.45	-0.15

502 * maximum absolute charge is provided.

503

504 Figure 13 summarizes a few noteworthy ion-molecular arrangements corresponding
 505 to the stationary points detected in the [emim][Tf₂N] + CO₂ + N₂ system. Table 2, in
 506 turn, provides specific descriptors in these states. Since [emim][Tf₂N] is more
 507 geometrically flexible than [emim][TfO], the number of its stationary points is also
 508 somewhat larger. Note that we provide only the most representative stationary points
 509 in all systems to underline the diversity of the investigated chemical compositions and
 510 reflect the most probable coordination patterns. In all cases, the global minimum states
 511 are reported and essentially characterized since the latter is expected to influence the
 512 real-world behavior of each system to the largest extent.



513

514 Figure 13. The most representative ion-molecular configurations corresponding to the competitive
 515 sorption of CO₂ and N₂ by [emim][TfN]: (a) CO₂ locates near the oxygen atom of Tf₂N (distance of
 516 0.238 nm) and the C₂ hydrogen atom of emim (distance of 0.246 nm) simultaneously, the global
 517 minimum configuration; (b) CO₂ coordinates one of the oxygen atoms of Tf₂N; (c) a strong cation-anion
 518 coupling; (d) CO₂ coordinates the trifluoromethyl moiety of Tf₂N. Note that all depicted configurations
 519 represent minima on the potential energy surface. Carbons are grey, hydrogens are white, nitrogens
 520 are blue, oxygens are red, fluorines are cyan, and sulfur is yellow.

521

522 In [emim][Tf₂N], the cation-anion coordination is less tight as compared to the above-
 523 considered case of [emim][TfO]. In certain cases, CO₂ occupies a position near the
 524 acidic imidazole hydrogen atom. Yet, the most thermodynamically stable
 525 configurations, are characterized by preferential cation-anion binding. For instance, in
 526 the state I (global minimum), the H(-C2)-O(-S) distances are 0.206 and 0.209 nm. The
 527 C-H...O angles are 142 and 133 degrees, respectively. The formation of two medium-
 528 strength bonds in this sample essentially stabilizes an ionic subsystem of [emim][Tf₂N]
 529 + CO₂ + N₂. In turn, CO₂ approaches an imidazole acidic oxygen by 0.236 nm. Given
 530 the C-H...O angles of 107 degrees, such interaction can be designated as a very weak
 531 hydrogen bonding. Similar to the case of [emim][TfO], a substantial electrostatic
 532 attraction between the carbon atom of carbon dioxide and one of the oxygen atoms of
 533 Tf₂N results in a stationary point with a non-covalent separation of 0.236 nm.

534 Dinitrogen exhibits preferential locations above the imidazole ring. The cation-N₂
 535 closest-approach distances of 0.246 and 0.257 nm were recorded in various stationary
 536 points. These distances correspond to nitrogen near methylene and methyl moieties

537 of the cation's side chains. In the vicinity of the Tf₂N anion, N₂ prefers the locations
538 near oxygen atoms, viz., distances of 0.265, 0.268, and 0.271 nm in low-energy
539 stationary points.

540 The comparison between N₂-[emim][Tf₂N]/[emim][TfO] and CO₂-
541 [emim][Tf₂N]/[emim][TfO] contributes valuable information to rationalize the
542 experimental selectivities. The intercomponent binding energies (Table 2) represent
543 an important physical property that can exclusively be derived from theoretical
544 modeling. In the global minimum states, the ratios of CO₂/N₂ binding energies amount
545 to 9.8 in [emim][TfO] and 3.9 in [emim][Tf₂N]. Compare these to the experimentally
546 determined selectivities ranging from three to five in various samples comprising both
547 the ionic liquids and the polymeric components. Since the comparison performed is
548 indirect, i.e., between different properties, the observed agreement can be considered
549 trustworthy. According to the simulations, [emim][Tf₂O] must be an ionic liquid of
550 choice for CO₂/N₂ separation applications. However, this has not been convincingly
551 confirmed by the experiments which reveal a noisy trend. Additional experimentation
552 might be required to shape out the difference predicted in silico.

553 It is noteworthy that binding energies greatly depend on the considered stationary
554 point of the sample and do not correlate with the energy-based order of the stationary
555 points on the potential energy surfaces. For instance, the largest CO₂/N₂ ratio amounts
556 to 19. It is observed in state III of the [emim][TfO] + CO₂ + N₂ system. The lowest
557 CO₂/N₂ ratio amounts to 1.2. It is observed in state VI of the [emim][Tf₂N] + CO₂ + N₂
558 system. Note that the probability of each state implementation in a real-world system
559 depends on its formation enthalpy (Table 2). A lower enthalpy means that the system
560 spends more time in the respective microscopic state. Interestingly, the higher-energy
561 states corresponding to both ionic liquids favor smaller differences between CO₂ and
562 N₂ adsorption energies. The simulations clearly indicated that the most
563 thermodynamically stable states of each system are driven by strong cation-anion
564 coordination rather than the adsorption of the CO₂/N₂ gas molecules. The usage of
565 weaker coordinating cations and/or anions can increase both CO₂ sorption and CO₂/N₂
566 selectivity.

567

568

569 **4. CONCLUSIONS**

570 The suspension encapsulation methodology was successfully used in the production
571 of [emim][TfO] and [emim][Tf₂N] (core) acrylic-based (shell) microcapsules as shown
572 by the different characterization techniques. The encapsulation efficiency was greater
573 than 80% corroborating the encapsulation process efficiency. Infrared and EDS
574 analyses confirmed the IL presence in microcapsules and TEM evidenced the
575 polynuclear morphology. Small fusion regions shown in DSC analysis and attributed
576 to the IL also corroborate microcapsule formation by combining amorphous acrylic
577 polymer with IL. The evaluation of the ideal amount of IL and the influence of the anion
578 type in the microcapsules showed that lower [emim][TfO] concentrations result in the
579 formation of microcapsules with greater affinity for the CO₂ molecule when compared
580 to M40-Tf₂N. Electronic structure modeling corroborated the experimental results
581 proving that [emim][TfO] is better to separate CO₂/N₂ thanks to three electron-rich
582 oxygens evidencing also that [emim] is not essential. The lower CO₂ selectivity of
583 capsules with Tf₂N is also clarified showing that fluoromethyl slightly increases affinity
584 to N₂ decreasing CO₂ selectivity. Yet, the produced samples are stable during
585 sorption/desorption tests proving to be candidates to be evaluated in industrial post-
586 combustion capture processes.

587

588 **Acknowledgments**

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

596

597 **5. REFERENCES**

- 598 [1] A. Melelli, S. Durand, C. Alvarado, A. Kervoëlen, L. Foucat, M. Grégoire, O.
599 Arnould, X. Falourd, F. Callebert, P. Ouagne, A. Geairon, S. Daniel, F. Jamme,

- 600 C. Mauve, B. Gakière, A. Bourmaud, J. Beaugrand, Anticipating global
601 warming effects: A comprehensive study of drought impact of both flax plants
602 and fibres, *Industrial Crops and Products*. 184 (2022) 115011.
603 doi:10.1016/j.indcrop.2022.115011.
- 604 [2] S.I. Zandalinas, F.B. Fritschi, R. Mittler, Global Warming, Climate Change, and
605 Environmental Pollution: Recipe for a Multifactorial Stress Combination
606 Disaster, *Trends in Plant Science*. 26 (2021) 588–599.
607 doi:10.1016/j.tplants.2021.02.011.
- 608 [3] Q. Yirong, Does environmental policy stringency reduce CO₂ emissions?
609 Evidence from high-polluted economies, *Journal of Cleaner Production*. 341
610 (2022) 130648. doi:10.1016/j.jclepro.2022.130648.
- 611 [4] A.A. Al-absi, M. Mohamedali, A. Domin, A.M. Benneker, N. Mahinpey,
612 Development of in situ polymerized amines into mesoporous silica for direct air
613 CO₂ capture, *Chemical Engineering Journal*. 447 (2022) 137465.
614 doi:10.1016/j.cej.2022.137465.
- 615 [5] A. Balraj, A.P.C. Sekaran, N. Ramamurthy, R. Babarao, K.K. Nagarajan, S.A.
616 Mayilvahanan, Systematic review on sono-assisted CO₂ stripping, solvent
617 recovery and energy demand aspects in solvent-based post-combustion
618 carbon dioxide capture process, *Chemical Engineering and Processing -
619 Process Intensification*. 170 (2022) 108723. doi:10.1016/j.cep.2021.108723.
- 620 [6] B. Yuan, G. Zhan, Z. Chen, Y. Li, L. Wang, C. You, J. Li, Intrinsic insight of
621 energy-efficiency optimization for CO₂ capture by amine-based solvent: effect
622 of mass transfer and solvent regeneration, *International Journal of
623 Greenhouse Gas Control*. 118 (2022) 103673.
624 doi:10.1016/j.ijggc.2022.103673.
- 625 [7] W. Jiang, X. Li, G. Gao, F. Wu, C. Luo, L. Zhang, Advances in applications of
626 ionic liquids for phase change CO₂ capture, *Chemical Engineering Journal*.
627 445 (2022) 136767. doi:10.1016/j.cej.2022.136767.
- 628 [8] M. Akram, K. Milkowski, J. Gibbins, M. Pourkashanian, Controlling capture
629 plants to avoid CO₂ emissions penalties during peak load demand,
630 *International Journal of Greenhouse Gas Control*. 106 (2021) 103285.

- 431 carbon dioxide capture process, *Chemical Engineering and Processing -*
1
2 432 *Process Intensification*. 170 (2022) 108723. doi:10.1016/j.cep.2021.108723.
3
- 4 433 [6] B. Yuan, G. Zhan, Z. Chen, Y. Li, L. Wang, C. You, J. Li, Intrinsic insight of
5
6 434 energy-efficiency optimization for CO₂ capture by amine-based solvent: effect
7
8 435 of mass transfer and solvent regeneration, *International Journal of*
9
10 436 *Greenhouse Gas Control*. 118 (2022) 103673.
11
12 437 doi:10.1016/j.ijggc.2022.103673.
13
- 14 438 [7] W. Jiang, X. Li, G. Gao, F. Wu, C. Luo, L. Zhang, Advances in applications of
15
16 439 ionic liquids for phase change CO₂ capture, *Chemical Engineering Journal*.
17
18 440 445 (2022) 136767. doi:10.1016/j.cej.2022.136767.
19
- 20 441 [8] M. Akram, K. Milkowski, J. Gibbins, M. Pourkashanian, Controlling capture
21
22 442 plants to avoid CO₂ emissions penalties during peak load demand,
23
24 443 *International Journal of Greenhouse Gas Control*. 106 (2021) 103285.
25
26 444 doi:10.1016/j.ijggc.2021.103285.
27
- 28 445 [9] A. Gutierrez-Ortega, R. Nomen, J. Sempere, J.B. Parra, M.A. Montes-Morán,
29
30 446 R. Gonzalez-Olmos, A fast methodology to rank adsorbents for CO₂ capture
31
32 447 with temperature swing adsorption, *Chemical Engineering Journal*. 435 (2022)
33
34 448 15–17. doi:10.1016/j.cej.2022.134703.
35
- 36 449 [10] D. Hospital-Benito, J. Lemus, C. Moya, R. Santiago, J. Palomar, Improvement
37
38 450 of CO₂ capture processes by tailoring the reaction enthalpy of Aprotic
39
40 451 N- Heterocyclic anion-based ionic liquids, *Chemical Engineering Journal*
41
42 452 *Advances*. 10 (2022) 100291. doi:10.1016/j.cej.2022.100291.
43
- 44 453 [11] N.S. Matin, W.P. Flanagan, Life cycle assessment of amine-based versus
45
46 454 ammonia-based post combustion CO₂ capture in coal-fired power plants,
47
48 455 *International Journal of Greenhouse Gas Control*. 113 (2022) 103535.
49
50 456 doi:10.1016/j.ijggc.2021.103535.
51
- 52 457 [12] F.L. Bernard, E.A. Duarte, B.B. Polesso, R.B. Duczinski, S. Einloft, CO₂
53
54 458 sorption using encapsulated imidazolium-based fluorinated ionic liquids,
55
56 459 *Environmental Challenges*. 4 (2021) 100109. doi:10.1016/j.envc.2021.100109.
57
- 58 460 [13] X. (Eric) Hu, L. Liu, X. Luo, G. Xiao, E. Shiko, R. Zhang, X. Fan, Y. Zhou, Y.
59
60
61
62
63
64
65

- 461 Liu, Z. Zeng, C. Li, A review of N-functionalized solid adsorbents for post-
1 462 combustion CO₂ capture, *Applied Energy*. 260 (2020) 114244.
2
3 463 doi:10.1016/j.apenergy.2019.114244.
4
5
6 464 [14] K. Wu, S. Deng, S. Li, R. Zhao, X. Yuan, L. Zhao, Preliminary experimental
7 study on the performance of CO₂ capture prototype based on temperature
8 465 swing adsorption (TSA), *Carbon Capture Science & Technology*. 2 (2022)
9 466 100035. doi:10.1016/j.ccst.2022.100035.
10
11
12 467
13
14 468 [15] D.M. Rodrigues, F. Bernard, C. Le Roux, E. Duarte, Synthetic silico-metallic
15 mineral particles SSMMP: a new option for CO₂ capture and CO₂/N₂
16 469 separation from post-combustion technology, *Applied Clay Science*. 226
17 470 (2022) 106572. doi:10.1016/j.clay.2022.106572.
18
19
20 471
21
22 472 [16] M. Bermeo, L.F. Vega, M.R.M. Abu-Zahra, M. Khaleel, Critical assessment of
23 the performance of next-generation carbon-based adsorbents for CO₂ capture
24 473 focused on their structural properties, *Science of the Total Environment*. 810
25 474 (2022) 151720. doi:10.1016/j.scitotenv.2021.151720.
26
27
28 475
29
30 476 [17] R. Duczinski, B.B. Polesso, F.L. Bernard, H.Z. Ferrari, P.L. Almeida, M.C.
31 Corvo, E.J. Cabrita, S. Menezes, S. Einloft, Enhancement of CO₂/N₂
32 477 selectivity and CO₂ uptake by tuning concentration and chemical structure of
33 imidazolium-based ILs immobilized in mesoporous silica, *Journal of*
34 478 *Environmental Chemical Engineering*. 8 (2020) 103740.
35
36 479
37 480
38 481
39 482
40
41
42 482 [18] A. Shohrat, M. Zhang, H. Hu, X. Yang, L. Liu, H. Huang, Mechanism study on
43 CO₂ capture by ionic liquids made from TFA blended with MEA and MDEA,
44 483 *International Journal of Greenhouse Gas Control*. 119 (2022) 103709.
45
46 484
47 485
48
49
50 486 [19] H. Wang, J. Zhu, L. Tan, M. Zhou, S. Zhang, Encapsulated ionic liquids for
51 CO₂ capture, *Materials Chemistry and Physics*. 251 (2020) 122982.
52 487
53 488
54
55
56 489 [20] J. Lemus, F.A. Da Silva F., J. Palomar, P.J. Carvalho, J.A.P. Coutinho,
57 Solubility of carbon dioxide in encapsulated ionic liquids, *Separation and*
58 490 *Purification Technology*. 196 (2018) 41–46. doi:10.1016/j.seppur.2017.08.032.
59 491
60
61
62
63
64
65

- 492 [21] L. Nie, Y. Mu, J. Jin, J. Chen, J. Mi, Recent developments and consideration
1 493 issues in solid adsorbents for CO₂ capture from flue gas, Chinese Journal of
2 494 Chemical Engineering. 26 (2018) 2303–2317. doi:10.1016/j.cjche.2018.07.012.
3
4
5
6 495 [22] M. Pardakhti, T. Jafari, Z. Tobin, B. Dutta, E. Moharreri, N.S. Shemshaki, S.
7 496 Suib, R. Srivastava, Trends in Solid Adsorbent Materials Development for CO₂
8 497 Capture, ACS Applied Materials and Interfaces. 11 (2019) 34533–34559.
9
10 498 doi:10.1021/acsami.9b08487.
11
12
13
14 499 [23] M.E. Potter, K.M. Cho, J.J. Lee, C.W. Jones, Role of Alumina Basicity in CO₂
15 500 Uptake in 3-Aminopropylsilyl-Grafted Alumina Adsorbents, ChemSusChem. 10
16 501 (2017) 2192–2201. doi:10.1002/cssc.201700115.
17
18
19
20 502 [24] F.L. Bernard, B.B. Polesso, F.W. Cobalchini, V. V. Chaban, J.F. Do
21 503 Nascimento, F. Dalla Vecchia, S. Einloft, Hybrid Alkoxysilane-Functionalized
22 504 Urethane-Imide-Based Poly(ionic liquids) as a New Platform for Carbon
23 505 Dioxide Capture, Energy and Fuels. 31 (2017) 9840–9849.
24
25
26 506 doi:10.1021/acs.energyfuels.7b02027.
27
28
29
30 507 [25] F.L. Bernard, R.B. Duczinski, M.F. Rojas, M.C.C. Fialho, L.Á. Carreño, V. V.
31 508 Chaban, F.D. Vecchia, S. Einloft, Cellulose based poly(ionic liquids): Tuning
32 509 cation-anion interaction to improve carbon dioxide sorption, Fuel. 211 (2018)
33 76–86. doi:10.1016/j.fuel.2017.09.057.
34
35
36
37
38 511 [26] J.K. Stolaroff, C. Ye, J.S. Oakdale, S.E. Baker, W.L. Smith, D.T. Nguyen, C.M.
39 512 Spadaccini, R.D. Aines, Microencapsulation of advanced solvents for carbon
40 513 capture, Faraday Discuss. 192 (2016) 271–281. doi:10.1039/C6FD00049E.
41
42
43
44 514 [27] J.M. Knipe, K.P. Chavez, K.M. Hornbostel, M.A. Worthington, D.T. Nguyen, C.
45 515 Ye, W.L. Bourcier, S.E. Baker, J.F. Brennecke, J.K. Stolaroff, Evaluating the
46 516 Performance of Micro-Encapsulated CO₂ Sorbents during CO₂ Absorption
47 517 and Regeneration Cycling, Environmental Science and Technology. 53 (2019)
48 2926–2936. doi:10.1021/acs.est.8b06442.
49
50
51
52 518
53
54 519 [28] A. Jamekhorshid, S.M. Sadrameli, M. Farid, A review of microencapsulation
55 520 methods of phase change materials (PCMs) as a thermal energy storage
56 521 (TES) medium, Renewable and Sustainable Energy Reviews. 31 (2014) 531–
57 522 542. doi:10.1016/j.rser.2013.12.033.
58
59
60
61
62
63
64
65

- 523 [29] Q. Luo, Y. Wang, Z. Chen, P. Wei, E. Yoo, E. Pentzer, Pickering Emulsion-
1 524 Templated Encapsulation of Ionic Liquids for Contaminant Removal, ACS
2 525 Applied Materials and Interfaces. 11 (2019) 9612–9620.
3
4 526 doi:10.1021/acsami.8b21881.
5
6
7
8 527 [30] G.R. Guillen, Y. Pan, M. Li, E.M.V. Hoek, Preparation and characterization of
9
10 528 membranes formed by nonsolvent induced phase separation: A review,
11
12 529 Industrial and Engineering Chemistry Research. 50 (2011) 3798–3817.
13
14 530 doi:10.1021/ie101928r.
15
16 531 [31] Y.Y. Lee, K. Edgehouse, A. Klemm, H. Mao, E. Pentzer, B. Gurkan, Capsules
17
18 532 of Reactive Ionic Liquids for Selective Capture of Carbon Dioxide at Low
19
20 533 Concentrations, ACS Applied Materials & Interfaces. 12 (2020) 19184–19193.
21
22 534 doi:10.1021/acsami.0c01622.
23
24 535 [32] Y. Zhang, Z. Wu, S. Chen, P. Yu, Y. Luo, CO₂ capture by imidazolate-based
25
26 536 ionic liquids: Effect of functionalized cation and dication, Industrial and
27
28 537 Engineering Chemistry Research. 52 (2013) 6069–6075.
29
30 538 doi:10.1021/ie302928v.
31
32 539 [33] A. Finotello, J.E. Bara, D. Camper, R.D. Noble, Room-temperature ionic
33
34 540 liquids: Temperature dependence of gas solubility selectivity, Industrial and
35
36 541 Engineering Chemistry Research. 47 (2008) 3453–3459.
37
38 542 doi:10.1021/ie0704142.
39
40 543 [34] E.R. Parnham, R.E. Morris, 1-Alkyl-3-methyl imidazolium bromide ionic liquids
41
42 544 in the ionothermal synthesis of aluminium phosphate molecular sieves,
43
44 545 Chemistry of Materials. 18 (2006) 4882–4887. doi:10.1021/cm0615929.
45
46 546 [35] Y. Ma, Z. Li, H. Wang, H. Li, Synthesis and optimization of polyurethane
47
48 547 microcapsules containing [BMIm]PF₆ ionic liquid lubricant, Journal of Colloid
49
50 548 and Interface Science. 534 (2019) 469–479. doi:10.1016/j.jcis.2018.09.059.
51
52 549 [36] R. Duczinski, F. Bernard, M. Rojas, E. Duarte, V. Chaban, F.D. Vecchia, S.
53
54 550 Menezes, S. Einloft, Waste derived MCMRH- supported IL for CO₂/CH₄
55
56 551 separation, Journal of Natural Gas Science and Engineering. 54 (2018) 54–64.
57
58 552 doi:10.1016/j.jngse.2018.03.028.
59
60
61
62
63
64
65

- 583 [45] L.M. Ramenskaya, E.P. Grishina, Intensification phenomenon of weak ionic
1 584 interactions of 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate ionic liquid
2 585 macro-dispersed in poly(methyl methacrylate): FTIR spectroscopic evidence,
3 586 Journal of Molecular Liquids. 218 (2016) 133–137.
4 587 doi:10.1016/j.molliq.2016.02.037.
5 588
6 589
7 590
8 591 [46] M. Peanparkdee, S. Iwamoto, R. Yamauchi, Microencapsulation: a Review of
9 592 Applications in the Food and Pharmaceutical Industries, Reviews in
10 593 Agricultural Science. 4 (2016) 56–65. doi:10.7831/ras.4.56.
11 594
12 595 [47] E.E. Ekanem, Z. Zhang, G.T. Vladislavljević, Facile microfluidic production of
13 596 composite polymer core-shell microcapsules and crescent-shaped
14 597 microparticles, Journal of Colloid and Interface Science. 498 (2017) 387–394.
15 598 doi:10.1016/j.jcis.2017.03.067.
16 599
17 600 [48] S.A. Nabavi, G.T. Vladislavljević, V. Manović, Mechanisms and control of
18 601 single-step microfluidic generation of multi-core double emulsion droplets,
19 602 Chemical Engineering Journal. 322 (2017) 140–148.
20 603 doi:10.1016/j.cej.2017.04.008.
21 604
22 605 [49] R. Santiago, J. Lemus, C. Moya, D. Moreno, N. Alonso-Morales, J. Palomar,
23 606 Encapsulated Ionic Liquids to Enable the Practical Application of Amino Acid-
24 607 Based Ionic Liquids in CO₂ Capture, ACS Sustainable Chemistry and
25 608 Engineering. 6 (2018) 14178–14187. doi:10.1021/acssuschemeng.8b02797.
26 609
27 610 [50] M. Nisar, F.L. Bernard, E. Duarte, V. V. Chaban, S. Einloft, New polysulfone
28 611 microcapsules containing metal oxides and ([BMIM][NTf₂]) ionic liquid for
29 612 CO₂ capture, Journal of Environmental Chemical Engineering. 9 (2021).
30 613 doi:10.1016/j.jece.2020.104781.
31 614
32 615
33 616
34 617
35 618
36 619
37 620
38 621
39 622
40 623
41 624
42 625
43 626
44 627
45 628
46 629
47 630
48 631
49 632
50 633
51 634
52 635
53 636
54 637
55 638
56 639
57 640
58 641
59 642
60 643
61 644
62 645
63 646
64 647
65 648

Declaration of Interest Statement

Declaration of interests

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

The authors declare the following financial interests/personal relationships which may be considered as potential competing interests:

5.3. Análise geral entre imobilização química e encapsulamento de LIs

Os materiais desenvolvidos nesta proposta de tese tiveram sua capacidade de sorção de CO₂ e seletividade CO₂/N₂ avaliados de forma semelhante em amostras com baixa e elevada concentração de LIs, conforme demonstrado nas sessões 5.1 e 5.2. O uso de LIs combinados a outros materiais é uma estratégia interessante que pode permitir a sua utilização em escala industrial, uma vez que, o uso de LIs puros não é viável em razão de seu elevado custo e dificuldades de manipulação devido a sua elevada viscosidade, conforme também discutido nos artigos apresentados nas sessões anteriores. Os LIs suportados e encapsulados utilizados nesta tese, possuem similaridades, como por exemplo, o cátion base imidazólio e ânions fluorados. Entretanto, em virtude da afinidade requerida pelos LIs utilizados com os monômeros acrílicos no processo de encapsulamento, foi necessário alterar a cadeia lateral do cátion e o tipo de ânion utilizado.

Os melhores resultados de sorção de CO₂ e seletividade CO₂/N₂ obtidos com os materiais desenvolvidos, serão utilizados para balizar a análise entre os LIs suportados e encapsulados. A imobilização química realizada mostrou, inicialmente, que a inserção de uma ramificação na cadeia lateral do LI [C₄TPIIm][Cl] melhora expressivamente sua capacidade de sorção e seletividade. Então, o LI com cadeia lateral ramificada ([i-C₅TPIIm][Cl]) foi avaliado após ser imobilização quimicamente em sílica mesoporosa com diferentes concentrações (5%, 10%, 20% e 50%). As mesmas concentrações teóricas foram utilizadas com o ânion [Tf₂N⁻] para determinar o efeito da concentração e influência do ânion sobre a sorção de CO₂ e seletividade CO₂/N₂.

O encapsulamento dos LIs [emim][TfO] e [emim][Tf₂N] foi realizada com o desenvolvimento de um método para produção de microcápsulas em apenas 1 etapa com material instrumental simplificado. Utilizando o método de polimerização em suspensão, microcápsulas formadas por uma parede de polímero acrílico e núcleo de LI foram obtidas. O método de síntese utilizado produziu microcápsulas com morfologia polinuclear, conforme discutido no artigo da sessão 5.2. As concentrações teóricas utilizadas entre 15 e 40% permitiram avaliar o efeito do teor de LI encapsulado em baixas e altas concentrações.

Tabela 7. Resultados dos materiais sintetizados com elevado e baixo teor de LIs.

Amostra	Método de produção	Eficiência de imobilização/ encapsulamento	*Sorção CO ₂	Seletividade CO ₂ /N ₂
SIL-50%-[i-C ₅ TPIIm][Tf ₂ N]	Imobilização química	52,8%	63,7 ± 0,9	4,5 ± 0,5
SIL-5%-[i-C ₅ TPIIm][Tf ₂ N]		75,6%	79,5 ± 0,7	4,3 ± 0,7
M40-TfO	Encapsulamento	89,2%	47,3 ± 1,3	3,3 ± 0,2
M15-TfO		86,7%	53 ± 0,9	4,5 ± 0,2
M40-Tf2N		83,5%	49,2 ± 1,1	3,8 ± 0,2
M15-Tf2N		82%	45,8 ± 0,8	3,9 ± 0,1

(*): sorção expressa em mgCO₂/g

A Tabela 7 mostra os resultados de sorção de CO₂ e seletividade CO₂/N₂ dos materiais sintetizados com baixas e altas concentrações de LIs imobilizado ou encapsulado. É possível verificar a tendência, de que, menores concentrações de LIs, independentemente do método utilizado para a síntese da amostra, tenham resultados superiores na captura de CO₂. A eficiência dos processos de produção também foi comparada. O encapsulamento de LIs tem eficiência de produção superior ao mostrado pelas amostras produzidas com o método de imobilização química.

Tabela 8. Matriz de decisão para avaliação dos melhores materiais desenvolvidos.

Crítérios	Peso	SIL-50%-[i-C ₅ TPIIm][Tf ₂ N]	SIL-5%-[i-C ₅ TPIIm][Tf ₂ N]	M40-TfO	M15-TfO	M40-Tf2N	M15-Tf2N
Eficiência de imobilização/encapsulamento	1	2	3	5	4	3	3
Sorção de CO ₂	3	3	5	2	3	3	2
Seletividade CO ₂ /N ₂	5	5	5	3	5	4	4
Pontuação final		36	43	26	38	32	29

A matriz de decisão apresentada na tabela 8, foi utilizada como ferramenta auxiliar na definição geral do material desenvolvido com a melhor capacidade de sorção. Cada amostra descrita na tabela foi avaliada em três critérios recebendo notas

de 1 a 5. Cada critério tem um peso diferente na avaliação, a pontuação final de cada amostra é resultado da média do somatório das notas de cada critério multiplicadas por seu peso. Em vermelho estão os melhores materiais avaliados entre aqueles que tiveram os LIs immobilizados quimicamente e encapsulados pelo processo de polimerização em suspensão.

Os dados de sorção indicam que a amostra SIL-5%-[i-C₅TPIIm][Tf₂N] possui a maior capacidade de sorção de CO₂ entre todos os materiais produzidos, porém sua eficiência de imobilização (75,6%) foi superior apenas a da amostra SIL-50%-[i-C₅TPIIm][Tf₂N]. Os valores obtidos com a análise de seletividade auxiliaram na definição dos melhores materiais, entre eles o LI immobilizado em sílica mesoporosa, amostra SIL-5%-[i-C₅TPIIm][Tf₂N] (seletividade $4,3 \pm 0,7$), e as microcápsulas M15-TfO (seletividade $4,5 \pm 0,5$). A escolha do melhor material, uma vez que, os valores de seletividade das amostras SIL-5%-[i-C₅TPIIm][Tf₂N] e M15-TfO foram similares foi definida com base nos dados complementares de sorção e eficiência de processo. Neste caso, a amostra de LIs immobilizado SIL-5%-[i-C₅TPIIm][Tf₂N] foi considerada o melhor material devido a sua elevada capacidade de sorção ($79,5 \pm 0,7 \text{ mgCO}_2 \cdot \text{g}^{-1}$) e seletividade ($4,3 \pm 0,7$), conforme visto na matriz de decisão apresentada (Tabela 8).

6. CONCLUSÃO

Dois tipos diferentes de materiais para captura seletiva de CO₂ foram desenvolvidos e discutidos na presente tese. Inicialmente LIs immobilizados em sílica mesoporosa foram avaliados em função do tipo de ânion, ramificação da cadeia lateral do cátion e concentrações de LIs immobilizado. A segunda parte do trabalho envolveu o desenvolvimento de um método simplificado para encapsulamento de LIs com polímero acrílico, em uma única etapa.

A imobilização química dos LIs mostrou que a ramificação da estrutura do cátion [bmim]⁺ contribui para o aumento da capacidade de sorção de CO₂ e seletividade CO₂/N₂. A avaliação da influência da ramificação em LIs immobilizados com diferentes concentrações mostrou que a relação ideal entre concentração e captura seletiva de CO₂ ocorrem quando pequenas concentrações de LIs estão presentes no suporte. Pequenas concentrações de LIs immobilizado agregam valor ao material produzido, pois além de melhorar a seletividade, em relação ao suporte de sílica puro, também significam redução de custo para a produção do adsorvente para captura em maiores quantidades.

A estabilidade do suporte de sílica após a imobilização do LIs foi avaliada em relação a sua capacidade de sorção de CO₂. Os resultados de sorção e dessorção de CO₂ em repetidos ciclos é extremamente importante para indicar se a possibilidade de uso do material durante longos períodos é viável ou não. Os resultados de sorção de CO₂ foram semelhantes após vários ciclos de teste, conforme discutido no artigo anexo na sessão 5.1, indicando a estabilidade de sua capacidade de sorção.

O desenvolvimento do processo de encapsulamento em 1 etapa utilizando a metodologia de polimerização em suspensão foi realizado. O método simplificado utilizando polímero fotoreativo como parede das cápsulas conseguiu produzir microcápsulas com diferentes concentrações de LIs. A Influência do tipo de ânion combinado com o cátion base imidazólio ([emim]⁺) mostrou que as microcápsulas contendo o LIs [emim][TfO] em menores concentrações possui melhor capacidade de captura seletiva de CO₂. A eficiência de encapsulamento do método desenvolvido foi

determinada pelo teste de extração com acetona onde foi verificado a elevada eficiência de encapsulamento (acima de 80%) para todas as microcápsulas produzidas.

Os adsorventes sólidos para captura de CO₂ produzidos com LIs, suportado ou encapsulado, obtiveram resultados de sorção de CO₂ e seletividade CO₂/N₂ superiores aos materiais de partida (sílica e polímero acrílico puros). Em ambos os casos foi verificado que baixas concentrações de LIs conferem melhores propriedades aos materiais produzidos. Menores quantidades de LIs reduzem o custo de produção do material, o que é uma característica importante para materiais destinados a aplicações em grande escala.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] X. Liu, J. Bae, Urbanization and industrialization impact of CO₂ emissions in China, *Journal of Cleaner Production*. 172 (2018) 178–186. doi:10.1016/j.jclepro.2017.10.156.
- [2] B. Wang, Y. Sun, Z. Wang, Agglomeration effect of CO₂ emissions and emissions reduction effect of technology: A spatial econometric perspective based on China's province-level data, *Journal of Cleaner Production*. 204 (2018) 96–106. doi:10.1016/j.jclepro.2018.08.243.
- [3] W. Zhang, E. Gao, Y. Li, M.T. Bernards, Y. He, Y. Shi, CO₂ capture with polyamine-based protic ionic liquid functionalized mesoporous silica, *Journal of CO₂ Utilization*. 34 (2019) 606–615. doi:10.1016/j.jcou.2019.08.012.
- [4] R. Santiago, J. Lemus, D. Hospital-Benito, C. Moya, J. Bedia, N. Alonso-Morales, J.J. Rodriguez, J. Palomar, CO₂ capture by supported ionic liquid phase: Highlighting the role of the particle size, *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*. 7 (2019) 13089–13097. doi:10.1021/acssuschemeng.9b02277.
- [5] M. Aghaie, N. Rezaei, S. Zendejboudi, A systematic review on CO₂ capture with ionic liquids: Current status and future prospects, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 96 (2018) 502–525. doi:10.1016/j.rser.2018.07.004.
- [6] M. Balsamo, A. Erto, A. Lancia, G. Totarella, F. Montagnaro, R. Turco, Post-combustion CO₂ capture: On the potentiality of amino acid ionic liquid as modifying agent of mesoporous solids, *Fuel*. 218 (2018) 155–161. doi:10.1016/j.fuel.2018.01.038.
- [7] F. Nkinahamira, T. Su, Y. Xie, G. Ma, H. Wang, J. Li, High pressure adsorption of CO₂ on MCM-41 grafted with quaternary ammonium ionic liquids, *Chemical Engineering Journal*. 326 (2017) 831–838. doi:10.1016/j.cej.2017.05.173.
- [8] Y. Ma, J. Gao, Y. Wang, J. Hu, P. Cui, Ionic liquid-based CO₂ capture in power plants for low carbon emissions, *International Journal of Greenhouse Gas Control*. 75 (2018) 134–139. doi:10.1016/j.ijggc.2018.05.025.
- [9] V. Hiremath, A.H. Jadhav, H. Lee, S. Kwon, J.G. Seo, Highly reversible CO₂ capture using amino acid functionalized ionic liquids immobilized on mesoporous silica, *Chemical Engineering Journal*. 287 (2016) 602–617. doi:10.1016/j.cej.2015.11.075.

- [10] R. Duczinski, F. Bernard, M. Rojas, E. Duarte, V. Chaban, F.D. Vecchia, S. Menezes, S. Einloft, Waste derived MCMRH- supported IL for CO₂/CH₄ separation, *Journal of Natural Gas Science and Engineering*. 54 (2018) 54–64. doi:10.1016/j.jngse.2018.03.028.
- [11] T. Song, G.M. Avelar Bonilla, O. Morales-Collazo, M.J. Lubben, J.F. Brennecke, Recyclability of Encapsulated Ionic Liquids for Post-Combustion CO₂ Capture, *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 58 (2019) 4997–5007. doi:10.1021/acs.iecr.9b00251.
- [12] Y.Y. Lee, K. Edgehouse, A. Klemm, H. Mao, E. Pentzer, B. Gurkan, Capsules of Reactive Ionic Liquids for Selective Capture of Carbon Dioxide at Low Concentrations, *ACS Applied Materials & Interfaces*. 12 (2020) 19184–19193. doi:10.1021/acsami.0c01622.
- [13] S.Y. Lee, S.J. Park, A review on solid adsorbents for carbon dioxide capture, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 23 (2015) 1–11. doi:10.1016/j.jiec.2014.09.001.
- [14] J.C. Abanades, B. Arias, A. Lyngfelt, T. Mattisson, D.E. Wiley, H. Li, M.T. Ho, E. Mangano, S. Brandani, Emerging CO₂ capture systems, *International Journal of Greenhouse Gas Control*. 40 (2015) 126–166. doi:10.1016/j.ijggc.2015.04.018.
- [15] K. Huang, S. Dai, Carbon Membranes for CO₂ Separation, *Materials for Carbon Capture*. (2020) 215–236. doi:10.1002/9781119091219.ch8.
- [16] Z. Ma, Z. Yang, H. Zhang, Z. Liu, Nitrogen-doped microporous carbon materials with uniform pore diameters: Design and applications in CO₂ and H₂ adsorption, *Microporous and Mesoporous Materials*. 296 (2020) 109992. doi:10.1016/j.micromeso.2019.109992.
- [17] Z. Song, Q. Dong, W.L. Xu, F. Zhou, X. Liang, M. Yu, Molecular Layer Deposition-Modified 5A Zeolite for Highly Efficient CO₂ Capture, *ACS Applied Materials and Interfaces*. 10 (2018) 769–775. doi:10.1021/acsami.7b16574.
- [18] J.K. Stolaroff, C. Ye, D.T. Nguyen, J. Oakdale, J.M. Knipe, S.E. Baker, CO₂ Absorption Kinetics of Micro-encapsulated Ionic Liquids, *Energy Procedia*. 114 (2017) 860–865. doi:10.1016/j.egypro.2017.03.1228.
- [19] D. Moreira, J.C.M. Pires, Atmospheric CO₂ capture by algae: Negative carbon dioxide emission path, *Bioresource Technology*. 215 (2016) 371–379. doi:10.1016/j.biortech.2016.03.060.

- [20] L. Al-Ghussain, Global warming: review on driving forces and mitigation, *Environmental Progress and Sustainable Energy*. 38 (2019) 13–21. doi:10.1002/ep.13041.
- [21] A. Samanta, A. Zhao, G.K.H. Shimizu, P. Sarkar, R. Gupta, Post-combustion CO₂ capture using solid sorbents: A review, *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 51 (2012) 1438–1463. doi:10.1021/ie200686q.
- [22] S. Nanda, S.N. Reddy, S.K. Mitra, J.A. Kozinski, The progressive routes for carbon capture and sequestration, *Energy Science and Engineering*. 4 (2016) 99–122. doi:10.1002/ese3.117.
- [23] Z. Liang, K. Fu, R. Idem, P. Tontiwachwuthikul, Review on current advances, future challenges and consideration issues for post-combustion CO₂ capture using amine-based absorbents, *Chinese Journal of Chemical Engineering*. 24 (2016) 278–288. doi:10.1016/j.cjche.2015.06.013.
- [24] M. Balsamo, A. Erto, A. Lancia, G. Totarella, F. Montagnaro, R. Turco, Post-combustion CO₂ capture: On the potentiality of amino acid ionic liquid as modifying agent of mesoporous solids, *Fuel*. 218 (2018) 155–161. doi:10.1016/j.fuel.2018.01.038.
- [25] C. Ortiz, J.M. Valverde, R. Chacartegui, M. Benítez-Guerrero, A. Perejón, L.M. Romeo, The Oxy-CaL process: A novel CO₂ capture system by integrating partial oxy-combustion with the Calcium-Looping process, *Applied Energy*. 196 (2017) 1–17. doi:10.1016/j.apenergy.2017.03.120.
- [26] B.W. Ang, B. Su, Carbon emission intensity in electricity production: A global analysis, *Energy Policy*. 94 (2016) 56–63. doi:10.1016/j.enpol.2016.03.038.
- [27] J.S. Lim, W.S. Ho, A.A. Mustaffa, H. Hashim, W.L. Theo, Review of pre-combustion capture and ionic liquid in carbon capture and storage, *Applied Energy*. 183 (2016) 1633–1663. doi:10.1016/j.apenergy.2016.09.103.
- [28] D. Jansen, M. Gazzani, G. Manzolini, E. Van Dijk, M. Carbo, Pre-combustion CO₂ capture, *International Journal of Greenhouse Gas Control*. 40 (2015) 167–187. doi:10.1016/j.ijggc.2015.05.028.
- [29] A. Hanif, M. Sun, Z. Tao, L. Liu, D.C.W. Tsang, Q. Gu, J. Shang, Silica Supported MgO as An Adsorbent for Precombustion CO₂ Capture, *ACS Applied Nano Materials*. 2 (2019) 6565–6574. doi:10.1021/acsanm.9b01481.
- [30] K.A. Mumford, Y. Wu, K.H. Smith, G.W. Stevens, Review of solvent based

- carbon-dioxide capture technologies, *Frontiers of Chemical Science and Engineering*. 9 (2015) 125–141. doi:10.1007/s11705-015-1514-6.
- [31] G. Cau, V. Tola, F. Ferrara, A. Porcu, A. Pettinau, CO₂-free coal-fired power generation by partial oxy-fuel and post-combustion CO₂ capture: Techno-economic analysis, *Fuel*. 214 (2018) 423–435. doi:10.1016/j.fuel.2017.10.023.
- [32] Y. Wang, L. Zhao, A. Otto, M. Robinius, D. Stolten, A Review of Post-combustion CO₂ Capture Technologies from Coal-fired Power Plants, *Energy Procedia*. 114 (2017) 650–665. doi:10.1016/j.egypro.2017.03.1209.
- [33] M. Wang, A.S. Joel, C. Ramshaw, D. Eimer, N.M. Musa, Process intensification for post-combustion CO₂ capture with chemical absorption: A critical review, *Applied Energy*. 158 (2015) 275–291. doi:10.1016/j.apenergy.2015.08.083.
- [34] M.N. Anwar, A. Fayyaz, N.F. Sohail, M.F. Khokhar, M. Baqar, W.D. Khan, K. Rasool, M. Rehan, A.S. Nizami, CO₂ capture and storage: A way forward for sustainable environment, *Journal of Environmental Management*. 226 (2018) 131–144. doi:10.1016/j.jenvman.2018.08.009.
- [35] A.I. Escudero, S. Espatolero, L.M. Romeo, Oxy-combustion power plant integration in an oil refinery to reduce CO₂ emissions, *International Journal of Greenhouse Gas Control*. 45 (2016) 118–129. doi:10.1016/j.ijggc.2015.12.018.
- [36] C. Song, Q. Liu, N. Ji, S. Deng, J. Zhao, Y. Li, Y. Song, H. Li, Alternative pathways for efficient CO₂ capture by hybrid processes—A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 82 (2018) 215–231. doi:10.1016/j.rser.2017.09.040.
- [37] M. Aghaie, N. Rezaei, S. Zendejboudi, A systematic review on CO₂ capture with ionic liquids: Current status and future prospects, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 96 (2018) 502–525. doi:10.1016/j.rser.2018.07.004.
- [38] Y. Tan, W. Nookuea, H. Li, E. Thorin, J. Yan, Property impacts on Carbon Capture and Storage (CCS) processes: A review, *Energy Conversion and Management*. 118 (2016) 204–222. doi:10.1016/j.enconman.2016.03.079.
- [39] N. El Hadri, D.V. Quang, E.L.V. Goetheer, M.R.M. Abu Zahra, Aqueous amine solution characterization for post-combustion CO₂ capture process, *Applied Energy*. 185 (2017) 1433–1449. doi:10.1016/j.apenergy.2016.03.043.
- [40] B. Dutcher, M. Fan, A.G. Russell, Amine-based CO₂ capture technology development from the beginning of 2013-A review, *ACS Applied Materials and*

- Interfaces. 7 (2015) 2137–2148. doi:10.1021/am507465f.
- [41] L. Cuccia, J. Dugay, D. Bontemps, M. Louis-Louisy, T. Morand, M. Kanniche, V. Bellosta, J. Vial, Monitoring of the blend monoethanolamine/methyldiethanolamine/water for post-combustion CO₂ capture, *International Journal of Greenhouse Gas Control*. 80 (2019) 43–53. doi:10.1016/j.ijggc.2018.11.004.
- [42] I.M. Saeed, P. Alaba, S.A. Mazari, W.J. Basirun, V.S. Lee, N. Sabzoi, Opportunities and challenges in the development of monoethanolamine and its blends for post-combustion CO₂ capture, *International Journal of Greenhouse Gas Control*. 79 (2018) 212–233. doi:10.1016/j.ijggc.2018.11.002.
- [43] H. Guo, C. Li, X. Shi, H. Li, S. Shen, Nonaqueous amine-based absorbents for energy efficient CO₂ capture, *Applied Energy*. 239 (2019) 725–734. doi:10.1016/j.apenergy.2019.02.019.
- [44] E.E. Ünveren, B.Ö. Monkul, Ş. Sarioğlan, N. Karademir, E. Alper, Solid amine sorbents for CO₂ capture by chemical adsorption: A review, 3 (2017) 37–50. doi:10.1016/j.petlm.2016.11.001.
- [45] S.Y. Oh, S. Yun, J.K. Kim, Process integration and design for maximizing energy efficiency of a coal-fired power plant integrated with amine-based CO₂ capture process, *Applied Energy*. 216 (2018) 311–322. doi:10.1016/j.apenergy.2018.02.100.
- [46] S. Zeng, X. Zhang, L. Bai, X. Zhang, H. Wang, J. Wang, D. Bao, M. Li, X. Liu, S. Zhang, Ionic-Liquid-Based CO₂ Capture Systems: Structure, Interaction and Process, *Chemical Reviews*. 117 (2017) 9625–9673. doi:10.1021/acs.chemrev.7b00072.
- [47] M. Pratap, R. Kumar, S. Chandra, Progress in Materials Science Ionic liquids confined in porous matrices : Physicochemical properties and applications, *Progress in Materials Science*. 64 (2014) 73–120. doi:10.1016/j.pmatsci.2014.03.001.
- [48] R.L. Vekariya, A review of ionic liquids: Applications towards catalytic organic transformations, *Journal of Molecular Liquids*. 227 (2017) 40. doi:10.1016/j.molliq.2016.11.123.
- [49] S. Zahn, M. Brehm, M. Brüssel, O. Hollóczki, M. Kohagen, S. Lehmann, F. Malberg, A.S. Pensado, M. Schöppke, H. Weber, B. Kirchner, Understanding

- ionic liquids from theoretical methods, *Journal of Molecular Liquids*. 192 (2014) 71–76. doi:10.1016/j.molliq.2013.08.015.
- [50] P.A. Hunt, C.R. Ashworth, R.P. Matthews, Hydrogen bonding in ionic liquids, *Chem. Soc. Rev.* 44 (2015) 1257–1288. doi:10.1039/C4CS00278D.
- [51] T.R. Gohndrone, T. Bum Lee, M.A. Desilva, M. Quiroz-Guzman, W.F. Schneider, J.F. Brennecke, Competing reactions of CO₂ with cations and anions in azolide ionic liquids, *ChemSusChem*. 7 (2014) 1970–1975. doi:10.1002/cssc.201400009.
- [52] B. Cao, J. Du, S. Liu, X. Zhu, X. Sun, H. Sun, H. Fu, Carbon dioxide capture by amino-functionalized ionic liquids: DFT based theoretical analysis substantiated by FT-IR investigation, *RSC Advances*. 6 (2016) 10462–10470. doi:10.1039/c5ra23959a.
- [53] S. Seo, M. Quiroz-Guzman, M.A. Desilva, T.B. Lee, Y. Huang, B.F. Goodrich, W.F. Schneider, J.F. Brennecke, Chemically tunable ionic liquids with aprotic heterocyclic anion (AHA) for CO₂ capture, *Journal of Physical Chemistry B*. 118 (2014) 5740–5751. doi:10.1021/jp502279w.
- [54] X. (Eric) Hu, L. Liu, X. Luo, G. Xiao, E. Shiko, R. Zhang, X. Fan, Y. Zhou, Y. Liu, Z. Zeng, C. Li, A review of N-functionalized solid adsorbents for post-combustion CO₂ capture, *Applied Energy*. 260 (2020) 114244. doi:10.1016/j.apenergy.2019.114244.
- [55] M. Pardakhti, T. Jafari, Z. Tobin, B. Dutta, E. Moharreri, N.S. Shemshaki, S. Suib, R. Srivastava, Trends in Solid Adsorbent Materials Development for CO₂ Capture, *ACS Applied Materials and Interfaces*. 11 (2019) 34533–34559. doi:10.1021/acsami.9b08487.
- [56] L. Nie, Y. Mu, J. Jin, J. Chen, J. Mi, Recent developments and consideration issues in solid adsorbents for CO₂ capture from flue gas, *Chinese Journal of Chemical Engineering*. 26 (2018) 2303–2317. doi:10.1016/j.cjche.2018.07.012.
- [57] J. Zhu, B. He, J. Huang, C. Li, T. Ren, Effect of immobilization methods and the pore structure on CO₂ separation performance in silica-supported ionic liquids, *Microporous and Mesoporous Materials*. 260 (2018) 190–200. doi:10.1016/j.micromeso.2017.10.035.
- [58] A.E. Creamer, B. Gao, Carbon-Based Adsorbents for Postcombustion CO₂ Capture: A Critical Review, *Environmental Science & Technology*. 50 (2016)

- 7276–7289. doi:10.1021/acs.est.6b00627.
- [59] M.M.F. Hasan, R.C. Baliban, J.A. Elia, C.A. Floudas, Modeling, simulation, and optimization of postcombustion CO₂ capture for variable feed concentration and flow rate. 2. Pressure swing adsorption and vacuum swing adsorption processes, *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 51 (2012) 15665–15682. doi:10.1021/ie301572n.
- [60] A. Ntiamoah, J. Ling, P. Xiao, P.A. Webley, Y. Zhai, CO₂ Capture by Temperature Swing Adsorption: Use of Hot CO₂-Rich Gas for Regeneration, *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 55 (2016) 703–713. doi:10.1021/acs.iecr.5b01384.
- [61] M.E. Potter, K.M. Cho, J.J. Lee, C.W. Jones, Role of Alumina Basicity in CO₂ Uptake in 3-Aminopropylsilyl-Grafted Alumina Adsorbents, *ChemSusChem*. 10 (2017) 2192–2201. doi:10.1002/cssc.201700115.
- [62] C. Lu, H. Yang, J. Wang, Q. Tan, L. Fu, Utilization of iron tailings to prepare high-surface area mesoporous silica materials, *Science of the Total Environment*. 736 (2020) 139483. doi:10.1016/j.scitotenv.2020.139483.
- [63] Y. Uehara, D. Karami, N. Mahinpey, CO₂ adsorption using amino acid ionic liquid-impregnated mesoporous silica sorbents with different textural properties, *Microporous and Mesoporous Materials*. 278 (2019) 378–386. doi:10.1016/j.micromeso.2019.01.011.
- [64] A.K. Ladavos, A.P. Katsoulidis, A. Iosifidis, K.S. Triantafyllidis, T.J. Pinnavaia, P.J. Pomonis, The BET equation, the inflection points of N₂ adsorption isotherms and the estimation of specific surface area of porous solids, *Microporous and Mesoporous Materials*. 151 (2012) 126–133. doi:10.1016/j.micromeso.2011.11.005.
- [65] M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J.P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K.S.W. Sing, Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report), *Pure and Applied Chemistry*. 87 (2015) 1051–1069. doi:10.1515/pac-2014-1117.
- [66] T. Gelles, F. Rezaei, Diffusion kinetics of CO₂ in amine-impregnated MIL-101, alumina, and silica adsorbents, *AIChE Journal*. 66 (2020) 1–15. doi:10.1002/aic.16785.

- [67] S.J. Chen, M. Zhu, Y. Fu, Y.X. Huang, Z.C. Tao, W.L. Li, Using 13X, LiX, and LiPdAgX zeolites for CO₂ capture from post-combustion flue gas, *Applied Energy*. 191 (2017) 87–98. doi:10.1016/j.apenergy.2017.01.031.
- [68] Y. Wang, R.T. Yang, Template Removal from SBA-15 by Ionic Liquid for Amine Grafting: Applications to CO₂ Capture and Natural Gas Desulfurization, *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*. 8 (2020) 8295–8304. doi:10.1021/acssuschemeng.0c01941.
- [69] V. Dugas, Y. Chevalier, Chemical reactions in dense monolayers: In situ thermal cleavage of grafted esters for preparation of solid surfaces functionalized with carboxylic acids, *Langmuir*. 27 (2011) 14188–14200. doi:10.1021/la2029438.
- [70] G.L. Witucki, BACK TO BASICS A Silane Primer: Chemistry and Applications of Alkoxy Silanes, October. 65 (1992) 57–60. <http://www.mendeley.com/research/a-silane-primer-chemistry-and-applications-of-alkoxy-silanes/>.
- [71] V. Hiremath, A.H. Jadhav, H. Lee, S. Kwon, J.G. Seo, Highly reversible CO₂ capture using amino acid functionalized ionic liquids immobilized on mesoporous silica, *Chemical Engineering Journal*. 287 (2016) 602–617. doi:10.1016/j.cej.2015.11.075.
- [72] C. Hayichelaeh, L.A.E.M. Reuvekamp, W.K. Dierkes, A. Blume, J.W.M. Noordermeer, K. Sahakaro, Enhancing the silanization reaction of the silica-silane system by different amines in model and practical silica-filled natural rubber compounds, *Polymers*. 10 (2018). doi:10.3390/polym10060584.
- [73] C. Chen, S. Zhang, K.H. Row, W.S. Ahn, Amine-silica composites for CO₂ capture: A short review, *Journal of Energy Chemistry*. 26 (2017) 868–880. doi:10.1016/j.jechem.2017.07.001.
- [74] M.P. Neubauer, M. Poehlmann, A. Fery, Microcapsule mechanics: From stability to function, *Advances in Colloid and Interface Science*. 207 (2014) 65–80. doi:10.1016/j.cis.2013.11.016.
- [75] R. Tolve, N. Condelli, A. Can, F.L. Tchuenbou-Magaia, Development and Characterization of Phytosterol-Enriched Oil Microcapsules for Foodstuff Application, *Food and Bioprocess Technology*. 11 (2018) 152–163. doi:10.1007/s11947-017-1990-4.
- [76] V. Suganya, V. Anuradha, Microencapsulation and Nanoencapsulation: A

- Review, *International Journal of Pharmaceutical and Clinical Research*. 9 (2017) 233–239. doi:10.25258/ijpcr.v9i3.8324.
- [77] A. Trojanowska, M. Giamberini, I. Tsibranska, M. Nowak, Ł. Marciniak, R. Jatrزاب, B. Tylkowski, Microencapsulation in food chemistry, *Journal of Membrane Science and Research*. 3 (2017) 265–271. doi:10.22079/jmsr.2017.23652.
- [78] R. Santiago, J. Lemus, D. Moreno, C. Moya, M. Larriba, N. Alonso-Morales, M.A. Gilarranz, J.J. Rodríguez, J. Palomar, From kinetics to equilibrium control in CO₂ capture columns using Encapsulated Ionic Liquids (ENILs), *Chemical Engineering Journal*. 348 (2018) 661–668. doi:10.1016/j.cej.2018.05.029.
- [79] H. Wang, J. Zhu, L. Tan, M. Zhou, S. Zhang, Encapsulated ionic liquids for CO₂ capture, *Materials Chemistry and Physics*. 251 (2020) 122982. doi:10.1016/j.matchemphys.2020.122982.
- [80] J. Zhu, B. He, J. Huang, C. Li, T. Ren, Effect of immobilization methods and the pore structure on CO₂ separation performance in silica-supported ionic liquids, *Microporous and Mesoporous Materials*. 260 (2018) 190–200. doi:10.1016/j.micromeso.2017.10.035.
- [81] J.M. Knipe, K.P. Chavez, K.M. Hornbostel, M.A. Worthington, D.T. Nguyen, C. Ye, W.L. Bourcier, S.E. Baker, J.F. Brennecke, J.K. Stolaroff, Evaluating the Performance of Micro-Encapsulated CO₂ Sorbents during CO₂ Absorption and Regeneration Cycling, *Environmental Science and Technology*. 53 (2019) 2926–2936. doi:10.1021/acs.est.8b06442.
- [82] J.K. Stolaro, C. Ye, J.S. Oakdale, S.E. Baker, W.L. Smith, D.T. Nguyen, C.M. Spadaccini, R.D. Aines, Microencapsulation of advanced solvents for carbon capture, (2016) 271–281. doi:10.1039/C6FD00049E.
- [83] S.A. Nabavi, G.T. Vladisavljević, S. Gu, V. Manović, Semipermeable elastic microcapsules for gas capture and sensing, *Langmuir*. 32 (2016) 9826–9835. doi:10.1021/acs.langmuir.6b02420.
- [84] S.K. Das, S.R.N. David, R. Rajabalaya, H.K. Mukhopadhyay, T. Halder, M. Palanisamy, J. Khanam, A. Nanda, Microencapsulation Techniques and its Practices, *International Journal of Pharmaceutical Science and Technology*. 6 (2011) 1–23.
- [85] R. Vaniski, D. Corti, D.A. Drunkler, Técnicas e Materiais Empregados na

- Microencapsulação de Probióticos, *Brazilian Journal of Food Research*. 8 (2017) 156. doi:10.3895/rebrapa.v8n1.3651.
- [86] L. Servat, H.M. Spindola, R.A.F. Rodrigues, M.A. Foglio, Microencapsulação: uma Alternativa Promissora para a Preservação de Produtos Naturais, *Revista Fitos*. 5 (2010) 52–57.
- [87] A. Dalmoro, A.A. Barba, G. Lamberti, M. D'Amore, Intensifying the microencapsulation process: Ultrasonic atomization as an innovative approach, *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*. 80 (2012) 471–477. doi:10.1016/j.ejpb.2012.01.006.
- [88] M. Peanparkdee, S. Iwamoto, R. Yamauchi, Microencapsulation: a Review of Applications in the Food and Pharmaceutical Industries, *Reviews in Agricultural Science*. 4 (2016). doi:10.7831/ras.4.56.
- [89] S.K. Ghosh, Functional Coatings and Microencapsulation: A General Perspective, *Functional Coatings: By Polymer Microencapsulation*. (2006) 1–28. doi:10.1002/3527608478.ch1.
- [90] A. Jamekhorshid, S.M. Sadrameli, M. Farid, A review of microencapsulation methods of phase change materials (PCMs) as a thermal energy storage (TES) medium, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 31 (2014) 531–542. doi:10.1016/j.rser.2013.12.033.
- [91] E.E. Ekanem, Z. Zhang, G.T. Vladislavljević, Facile microfluidic production of composite polymer core-shell microcapsules and crescent-shaped microparticles, *Journal of Colloid and Interface Science*. 498 (2017) 387–394. doi:10.1016/j.jcis.2017.03.067.
- [92] J.J. Vericella, S.E. Baker, J.K. Stolaroff, E.B. Duoss, J.O. Hardin, J. Lewicki, E. Glogowski, W.C. Floyd, C.A. Valdez, W.L. Smith, J.H. Satcher, W.L. Bourcier, C.M. Spadaccini, J.A. Lewis, R.D. Aines, Encapsulated liquid sorbents for carbon dioxide capture, *Nature Communications*. 6 (2015) 1–7. doi:10.1038/ncomms7124.
- [93] A. Gray, S. Egan, S. Bakalis, Z. Zhang, Determination of microcapsule physicochemical, structural, and mechanical properties, *Particuology*. 24 (2016) 32–43. doi:10.1016/j.partic.2015.06.002.
- [94] F. Casanova, L. Santos, Encapsulation of cosmetic active ingredients for topical application-a review, *Journal of Microencapsulation*. 33 (2016) 1–17.

- doi:10.3109/02652048.2015.1115900.
- [95] Q. Yuan, R.A. Williams, Precision emulsification for droplet and capsule production, *Advanced Powder Technology*. 25 (2014) 122–135. doi:10.1016/j.appt.2013.10.006.
- [96] F. Casanova, L. Santos, Encapsulation of cosmetic active ingredients for topical application-a review, *Journal of Microencapsulation*. 33 (2016) 1–17. doi:10.3109/02652048.2015.1115900.
- [97] A. Hassan, M.S. Laghari, Y. Rashid, Micro-encapsulated phase change materials: A review of encapsulation, safety and thermal characteristics, *Sustainability (Switzerland)*. 8 (2016). doi:10.3390/su8101046.
- [98] M. Pretzl, M. Neubauer, M. Tekaht, C. Kunert, C. Kuttner, G. Leon, D. Berthier, P. Erni, L. Ouali, A. Fery, Formation and mechanical characterization of aminoplast core/shell microcapsules, *ACS Applied Materials and Interfaces*. 4 (2012) 2940–2948. doi:10.1021/am300273b.
- [99] A. Fery, F. Dubreuil, H. Möhwald, Mechanics of artificial microcapsules, *New Journal of Physics*. 6 (2004) 1–13. doi:10.1088/1367-2630/6/1/018.
- [100] J. Hu, H.Q. Chen, Z. Zhang, Mechanical properties of melamine formaldehyde microcapsules for self-healing materials, *Materials Chemistry and Physics*. 118 (2009) 63–70. doi:10.1016/j.matchemphys.2009.07.004.
- [101] S.A. Hussain, H. Abdelkader, N. Abdullah, S. Kmaruddin, Review on micro-encapsulation with Chitosan for pharmaceuticals applications, *MOJ Current Research & Reviews*. 1 (2018) 77–84. doi:10.15406/mojcrr.2018.01.00013.
- [102] E. Bourgeat-Lami, E. Duguet, *Polymer Encapsulation of Inorganic Particles*, 2006. doi:10.1002/3527608478.ch4.
- [103] F. Casanova, L. Santos, Encapsulation of cosmetic active ingredients for topical application-a review, *Journal of Microencapsulation*. 33 (2016) 1–17. doi:10.3109/02652048.2015.1115900.
- [104] C. Moya, N. Alonso-Morales, M.A. Gilarranz, J.J. Rodriguez, J. Palomar, Encapsulated Ionic Liquids for CO₂ Capture: Using 1-Butyl-methylimidazolium Acetate for Quick and Reversible CO₂ Chemical Absorption., *ChemPhysChem*. 17 (2016) 3891–3899. doi:10.1002/cphc.201600977.
- [105] S. Kaviani, S. Kolahchyan, K.L. Hickenbottom, A.M. Lopez, S. Nejati, Enhanced solubility of carbon dioxide for encapsulated ionic liquids in polymeric materials,

- Chemical Engineering Journal. 354 (2018) 753–757. doi:10.1016/j.cej.2018.08.086.
- [106] Q. Huang, Q. Luo, Y. Wang, E. Pentzer, B. Gurkan, Supporting information: Hybrid Ionic Liquid Capsules for Rapid CO₂ Capture, *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 58 (2019) 10503–10509. doi:10.1021/acs.iecr.9b00314.
- [107] J.K. Stolaroff, C. Ye, J.S. Oakdale, S.E. Baker, W.L. Smith, D.T. Nguyen, C.M. Spadaccini, R.D. Aines, Microencapsulation of advanced solvents for carbon capture, *Faraday Discuss*. 192 (2016) 271–281. doi:10.1039/C6FD00049E.
- [108] T. Moore, M. Biviano, K.A. Mumford, R.R. Dagastine, G.W. Stevens, P.A. Webley, Solvent Impregnated Polymers for Carbon Capture, *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 58 (2019) 6626–6634. doi:10.1021/acs.iecr.8b05603.
- [109] C. Moya, N. Alonso-Morales, M.A. Gilarranz, J.J. Rodriguez, J. Palomar, Encapsulated Ionic Liquids for CO₂ Capture: Using 1-Butyl-methylimidazolium Acetate for Quick and Reversible CO₂ Chemical Absorption., *ChemPhysChem*. 17 (2016) 3891–3899. doi:10.1002/cphc.201600977.
- [110] R. Santiago, J. Lemus, C. Moya, D. Moreno, N. Alonso-Morales, J. Palomar, Encapsulated Ionic Liquids to Enable the Practical Application of Amino Acid-Based Ionic Liquids in CO₂ Capture, *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*. 6 (2018) 14178–14187. doi:10.1021/acssuschemeng.8b02797.
- [111] R. Santiago, J. Lemus, D. Moreno, C. Moya, M. Larriba, N. Alonso-Morales, M.A. Gilarranz, J.J. Rodríguez, J. Palomar, From kinetics to equilibrium control in CO₂ capture columns using Encapsulated Ionic Liquids (ENILs), *Chemical Engineering Journal*. 348 (2018) 661–668. doi:10.1016/j.cej.2018.05.029.
- [112] J. Lemus, F.A. Da Silva F., J. Palomar, P.J. Carvalho, J.A.P. Coutinho, Solubility of carbon dioxide in encapsulated ionic liquids, *Separation and Purification Technology*. 196 (2018) 41–46. doi:10.1016/j.seppur.2017.08.032.
- [113] C. Moya, N. Alonso-Morales, J. De Riva, O. Morales-Collazo, J.F. Brennecke, J. Palomar, Encapsulation of Ionic Liquids with an Aprotic Heterocyclic Anion (AHA-IL) for CO₂ Capture: Preserving the Favorable Thermodynamics and Enhancing the Kinetics of Absorption, *Journal of Physical Chemistry B*. 122 (2018) 2616–2626. doi:10.1021/acs.jpccb.7b12137.
- [114] Q. Luo, Y. Wang, Z. Chen, P. Wei, E. Yoo, E. Pentzer, Pickering Emulsion-

- Templated Encapsulation of Ionic Liquids for Contaminant Removal, *ACS Applied Materials and Interfaces*. 11 (2019) 9612–9620. doi:10.1021/acsami.8b21881.
- [115] Z. He, S. Jiang, Q. Li, J. Wang, Y. Zhao, M. Kang, Facile and cost-effective synthesis of isocyanate microcapsules via polyvinyl alcohol-mediated interfacial polymerization and their application in self-healing materials, *Composites Science and Technology*. 138 (2017) 15–23. doi:10.1016/j.compscitech.2016.11.004.
- [116] M. Benedetti, T.R. Congdon, S.P. Bassett, M. Alauhdin, S.M. Howdle, D.M. Haddleton, R. Pisano, M. Sangermano, T.L. Schiller, Synthesis of polymeric microcapsules by interfacial-suspension cationic photopolymerisation of divinyl ether monomer in aqueous suspension, *Polymer Chemistry*. 8 (2017) 972–975. doi:10.1039/c6py01782g.
- [117] C. Perignon, G. Ongmayeb, R. Neufeld, Y. Frere, D. Poncelet, Microencapsulation by interfacial polymerisation: Membrane formation and structure, *Journal of Microencapsulation*. 32 (2015) 1–15. doi:10.3109/02652048.2014.950711.
- [118] H. Nakayama, N. Adachi, H. Atarashi, T. Uchida, S. Yamazaki, K. Kimura, Size control of aromatic polyamide hollow spheres prepared by reaction-induced phase separation, *Polymer*. 111 (2017) 239–243. doi:10.1016/j.polymer.2017.01.060.
- [119] G.R. Guillen, Y. Pan, M. Li, E.M.V. Hoek, Preparation and characterization of membranes formed by nonsolvent induced phase separation: A review, *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 50 (2011) 3798–3817. doi:10.1021/ie101928r.
- [120] S. Seo, L.D. Simoni, M. Ma, M.A. DeSilva, Y. Huang, M.A. Stadtherr, J.F. Brennecke, Phase-Change Ionic Liquids for Postcombustion CO₂ Capture, *Energy & Fuels*. 28 (2014) 5968–5977. doi:10.1021/ef501374x.
- [121] G.M. Avelar Bonilla, O. Morales-Collazo, J.F. Brennecke, Effect of Water on CO₂ Capture by Aprotic Heterocyclic Anion (AHA) Ionic Liquids, *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*. 7 (2019) 16858–16869. doi:10.1021/acssuschemeng.9b04424.
- [122] J.L. Anderson, J.K. Dixon, J.F. Brennecke, Solubility of CO₂, CH₄, C₂H₆, C₂H₄,

- O₂, and N₂ in 1-hexyl-3-methylpyridinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide: Comparison to other ionic liquids, *Accounts of Chemical Research*. 40 (2007) 1208–1216. doi:10.1021/ar7001649.
- [123] Q. Huang, Q. Luo, Y. Wang, E. Pentzer, B. Gurkan, Hybrid Ionic Liquid Capsules for Rapid CO₂ Capture, *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 58 (2019) 10503–10509. doi:10.1021/acs.iecr.9b00314.
- [124] H. Li, Q. Wang, H. Wang, Y. Cui, Y. Zhu, B. Wang, Fabrication of Thermally Stable Polysulfone Microcapsules Containing [EMIm][NTf₂] Ionic Liquid for Enhancement of In Situ Self-Lubrication Effect of Epoxy, *Macromolecular Materials and Engineering*. 301 (2016) 1473–1481. doi:10.1002/mame.201600293.
- [125] Y. Ma, Z. Li, H. Wang, H. Li, Synthesis and optimization of polyurethane microcapsules containing [BMIm]PF₆ ionic liquid lubricant, *Journal of Colloid and Interface Science*. 534 (2019) 469–479. doi:10.1016/j.jcis.2018.09.059.



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